

**Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Гидрохимический институт»
(ФГБУ «ГХИ»)**

На правах рукописи

Котова Валентина Евгеньевна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ СО СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
Черновьянц М.С.

Ростов-на-Дону – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ..... | 11 |
| Глава 1. Общая характеристика компонентов нефтепродуктов, методы определения | 11 |
| 1.1 Физико-химические свойства и поведение ПАУ в окружающей среде | 12 |
| 1.2 Токсичность полициклических ароматических углеводородов..... | 20 |
| 1.3 Особенности нормирования содержания компонентов нефтепродуктов в объектах окружающей среды в России и зарубежных странах | 24 |
| 1.4 Области применения, источники поступления и присутствие ПАУ в объектах окружающей среды..... | 31 |
| 1.5 Идентификация источников поступления компонентов нефтепродуктов | 36 |
| 1.6 Характеристика донных отложений..... | 42 |
| 1.7 Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях | 44 |
| 1.8 Методы определения ПАУ в донных отложениях..... | 51 |
| II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 74 |
| Глава 2. Объекты и методы исследования..... | 74 |
| 2.1 Объекты исследования, реактивы и материалы | 74 |
| 2.2 Приборы, оборудование | 74 |
| III РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ..... | 76 |
| Глава 3. Разработка методики определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием..... | 76 |
| 3.1 Условия хроматографического разделения | 76 |
| 3.2 Приготовление аттестованных смесей и растворов..... | 81 |
| 3.3 Построение градуировочных зависимостей | 86 |
| 3.4 Отбор и определение влажности донных отложений..... | 87 |
| 3.5 Выделение фракций алифатических углеводородов и ПАУ методом колоночной хроматографии..... | 90 |
| 3.6 Изучение условий извлечения ПАУ из донных отложений | 93 |

| | |
|--|-----|
| 3.7 Холостое измерение..... | 106 |
| 3.8 Методика определения ПАУ в донных отложениях | 108 |
| 3.9 Предел обнаружения..... | 109 |
| Глава 4. Метрологическая аттестация методики определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием..... | 112 |
| 4.1 Приготовление образцов для оценивания | 112 |
| 4.2 Оценка метрологических характеристик методики анализа | 113 |
| Глава 5. Анализ реальных объектов. Идентификация источников поступления углеводородов | 120 |
| 5.1 Изучение загрязнения углеводородами озера Байкал | 122 |
| 5.2 Изучение загрязнения углеводородами объектов окружающей среды г. Ростов-на-Дону .. | 128 |
| ВЫВОДЫ..... | 138 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ | 140 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 141 |
| Приложение А Времена удерживания определяемых веществ..... | 163 |
| Приложение Б Приготовление аттестованных смесей и растворов..... | 164 |
| Приложение В Градуировочные зависимости | 168 |
| Приложение Г Степени извлечения | 169 |
| Приложение Д Массовые доли и погрешности приготовления образцов для оценивания..... | 170 |
| Приложение Е Данные для расчета и метрологические характеристики..... | 171 |
| Приложение Ж Технический отчет о метрологической аттестации методики измерений массовой доли ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ | 173 |
| Приложение И Свидетельство об аттестации методики | 174 |
| Приложение К Лист утверждения методики измерений РД 52.24.537-2019 | 175 |
| Приложение Л Приказ о внедрении методики измерений РД 52.24.537-2019 | 176 |
| Приложение М Патент на изобретение..... | 177 |
| Приложение Н Акт о внедрении патента на изобретение..... | 178 |
| Приложение П Аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений | 179 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В условиях стремительного развития науки и техники, бурного роста промышленного производства неизбежным стало увеличение количества потребления природных ресурсов, что оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Вода является не только одним из наиболее важных природных ресурсов, но и необходима для жизни любого организма. Многие органические загрязняющие вещества, попадая в водные объекты, вследствие гидрофобности сорбируются взвешенными частицами, за счет седиментации происходит интенсивное накопление этих частиц на дне водоемов. Аккумуляция в донных отложениях часто способствует концентрированию веществ антропогенного происхождения, так как процессы биохимического окисления в них протекают гораздо медленнее, чем в водной среде. При определенных условиях (взмучивание, изменение значения рН, минерализации и др.) сорбированные вещества могут переходить в водную среду, вызывая ее вторичное загрязнение. Загрязненные донные отложения могут содержать токсичные вещества, которые накапливаются в бентосных организмах и включаются в пищевые цепи биоценоза. Таким образом, изучение процессов загрязнения донных отложений является важной и неотъемлемой частью мониторинга водных объектов, а данные о содержании загрязняющих веществ в донных отложениях – наиболее информативными для определения природы и возможного источника хронического загрязнения.

Основным фактором привнесения углеводородов в окружающую среду остается эмиссия за счет все нарастающих объемов добычи нефти. Наибольший интерес при изучении загрязнения компонентами нефтепродуктов проявляется к следующим классам: алифатическим углеводородам (максимальным по содержанию и индикаторным компонентам нефтепродуктов), и полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ). В списке наиболее опасных веществ, загрязняющих объекты окружающей среды, ПАУ стоят на одном из первых мест, что обусловлено их высокой токсичностью и канцерогенностью, а также

повсеместным распространением за счет многочисленных источников происхождения.

Содержание ПАУ в различных объектах окружающей среды нормируется и подлежит контролю. Для некоторых веществ из группы ПАУ установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в разных типах вод: от 4 до 10 мкг/дм³ для нафталина и от 5 до 10 нг/дм³ для бензо[а]пирена. Российскими нормативными документами содержание загрязняющих веществ в донных отложениях не регламентируется, существуют лишь нормы содержания бензо[а]пирена (0.02 мг/кг) и суммарных нефтепродуктов (180-1000 мг/кг) в почве. Бензо[а]пирену во всех нормативах присвоен 1 класс опасности.

Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях представляет собой сложную аналитическую задачу, что обусловлено необходимостью их выделения и разделения. Поэтому процедура подготовки проб требует сочетания различных аналитических стадий (извлечения, концентрирования, очистки) и использования высоко чувствительных и селективных хроматографических методов анализа.

Степень разработанности темы исследования. Существующие аттестованные методики анализа донных отложений предназначены для определения суммарного содержания нефтепродуктов, одной из групп компонентов нефтепродуктов или только бензо[а]пирена как наиболее канцерогенного представителя ПАУ. Зачастую эти методики имеют недостаточную чувствительность к анализам, большой расход растворителей, реагентов и массы образца.

Цель и задачи исследования. Цель работы заключалась в разработке методики измерений содержания приоритетных полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием.

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

- разработать селективный и чувствительный режим детектирования полициклических ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием;
- изучить и подобрать условия для извлечения алифатических углеводородов и ПАУ (состав и объем экстракционной смеси, масса анализируемого образца); оценить значения пределов обнаружения;
- обосновать схему хроматографического выделения фракций групп исследуемых углеводородов из экстрактов реальных природных объектов;
- разработать и аттестовать методику определения полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофлуориметрическим детектированием;
- провести апробацию разработанных способов определения компонентов нефтепродуктов в реальных объектах и идентификацию источников их поступления.

Научная новизна:

Выбраны условия проведения подготовки проб (состав смешанного экстрагента, способ проведения экстракции), позволяющие количественно извлекать компоненты нефтепродуктов из одной пробы донных отложений вне зависимости от их типа (от глинистых илов до разнозернистых песков).

Обоснован вариант выделения фракций алифатических и полициклических ароматических углеводородов методом микроколоночной хроматографии на силикагеле, который делает возможным разделять их количественно в широких интервалах содержаний.

Предложен способ определения 15 приоритетных ПАУ методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием при градиентном элюировании, позволяющий регистрировать каждое соединение отдельно и с максимальным аналитическим откликом.

Практическая значимость работы

На разработанный способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях получен патент на изобретение (Патент РФ № 2646402 «Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях»).

Разработана и аттестована в ФГБУ «Гидрохимический институт» методика измерения массовых долей полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием (свидетельство об аттестации № 537.RA.RU.311345–2017). Методика измерений утверждена Росгидрометом в виде РД 52.24.537-2019 «Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием» и внедрена с 01.11.2019. Сведения об этой методике измерений внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и получен номер ФР.1.31.2019.33455.

Результаты идентификации углеводородов, а также источников их поступления в объекты окружающей среды могут представлять значительный интерес для экологов. Способ разделения компонентов нефтепродуктов применим не только для донных отложений, но и других объектов окружающей среды. Внедрение в лаборатории методов и технических средств анализа вод ФГБУ «Гидрохимический институт» с 05.09.2017.

Методология и методы исследования

Работа выполнена с использованием комплекса современных хроматографических методов и измерительных приборов: жидкостный хроматограф со спектрофлуориметрическим детектированием Agilent Technologies 1260 Infinity, газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектированием Agilent Technologies 6850/5975С. В процессе исследования

применяли аттестованные по процедуре приготовления растворы индивидуальных веществ гарантированной степени чистоты и их смеси.

Положения, выносимые на защиту:

- способ извлечения компонентов нефтепродуктов из донных отложений различными экстракционными системами при подготовке проб к анализу и процедура выделения фракций алифатических и полициклических ароматических углеводородов методом микроколоночной хроматографии на силикагеле;

- обоснование условий спектрофлуориметрического детектирования при регистрации приоритетных ПАУ методом ВЭЖХ для получения максимального аналитического сигнала;

- результаты определения компонентов нефтепродуктов и идентификации источников их поступления в донные отложения озера Байкал, устья реки Дон; воду рек Дон, Мертвый Донец, Темерник; снежный покров города Ростова-на-Дону.

Степень достоверности и апробация результатов

Работа выполнена в ФГБУ «Гидрохимический институт», который аккредитован в национальной системе аккредитации в области обеспечения единства измерений для выполнения работ по аттестации методик измерений (номер аттестата аккредитации RA.RU.311345 от 30.04.2015 г.). Метрологическая аттестация методики измерений проведена согласно требованиям и положениям действующих нормативных документов в области стандартизации, метрологии и в соответствии с требованиями законодательства по обеспечению единства измерений.

В частных случаях полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях: Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» с международным участием (Самара, 2015); научной конференции (с международным участием) «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод» (Ростов-на-Дону, 2015),

конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» (Ростов-на-Дону, 2015); I, II региональных студенческих научно-практических конференциях «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, 2016, 2017); X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (Углич, 2016); VII съезде Общества почвоведов им. В.В. Докучаева и Всероссийской с международным участием научной конференции «Почвоведение – продовольственной и экологической безопасности страны» (Белгород, 2016); II научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Актуальные проблемы наук о Земле» (Ростов-на-Дону, 2016); Всероссийской научной конференции «Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды. Основные результаты и пути развития» (Москва, 2017); III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2017); VIII Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (БП и СОТ «Витязь» – БП и СОТ «Лиманчик», 2017); IV, V Всероссийских научных конференциях и школах для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности» (с международным участием) (Таганрог, 2017, 2018); III международной конференции «Окружающая среда и устойчивое развитие регионов: экологические вызовы XXI века» (Казань, 2017); «Третьем съезде аналитиков России» (Москва, 2017); Всероссийской научной конференции «Проблемы социально-экономической географии и природопользования» (Ростов-на-Дону, 2017); I, II Всероссийских научно-практических конференциях «Современные тенденции и перспективы развития гидрометеорологии в России» (Иркутск, 2018, 2019); международной молодежной научной конференции «Дельты рек России. Закономерности формирования, биоресурсный потенциал, рациональное хозяйствование и прогнозы развития» (Ростов-на-Дону, 2018); 9-й Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2019).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК, 1 патент и 23 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 179 страницах печатного текста, включает 42 рисунка, 35 таблиц. Состоит из введения, 5 глав, выводов и библиографического списка, включающего 189 ссылок на работы; 13 приложений.

Личный вклад автора состоял в участии в общей постановке задач исследования, систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, практической апробации и аттестации разработанных методик анализа, подготовке публикаций и выступлений по результатам исследований. В работе представлены результаты, полученные соискателем лично.

I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава 1. Общая характеристика компонентов нефтепродуктов, методы определения

В условиях стремительного развития науки и техники, бурного роста промышленного производства неизбежным стало увеличение потребления природных ресурсов, что оказывает негативное воздействие на окружающую природную среду – растительный и животный мир, состояние недр, почвы, воздушного и водного бассейнов. Установление, к каким последствиям приводят химические вещества, попадающие в биосферу, и охрана окружающей среды стали одной из важнейших проблем современности, решение которой неразрывно связано с аналитическим контролем.

Среди множества токсичных веществ, образующихся при сжигании ископаемых видов топлива, наиболее опасными являются вещества группы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

Вследствие высокой канцерогенной и мутагенной активности ПАУ включены в перечень опасных загрязнителей окружающей среды [1]. Полициклические ароматические углеводороды относятся к веществам первой степени опасности – супертоксиантам. ПАУ внесены Агентствами по охране окружающей среды (Environmental Protection Agency, EPA) США и стран Европейского союза в список наиболее опасных загрязняющих веществ почвы, воды и воздуха [2].

ПАУ – органические соединения, в состав которых входит два и более конденсированных бензольных колец [3]. Среди нескольких сотен уже идентифицированных ПАУ выделяют группу из 16 соединений (которые называют приоритетными), являющихся наиболее опасными; об этих соединениях получено наибольшее количество информации. В связи с высокой биологической активностью ПАУ к ним проявляется повышенный интерес химиков и экологов.

Ввиду особой опасности и возможного вреда для живых организмов, необходимо строго контролировать содержание ПАУ в объектах окружающей среды.

1.1 Физико-химические свойства и поведение ПАУ в окружающей среде

1.1.1 Физико-химические свойства ПАУ

ПАУ являются объектом пристального внимания ученых уже многие годы. В атмосфере обнаружено более 100 веществ, в табачном дыме выявлено около 200 соединений [4], относящихся к группе ПАУ. Кроме того, в базе данных национального института стандартов и технологии США (National Institute of Standards and Technology, NIST) «Полициклические ароматические углеводороды» содержатся сведения о структурах 922 наименований ПАУ [5]. Группа 16 приоритетных веществ включает в себя нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо[а]антрацен, хризен, бензо[к]флуорантен, бензо[б]флуорантен, бензо[а]пирен, дибензо[а,h]антрацен, бензо[g,h,i]перилен, индено[1,2,3-cd]пирен. Структурные формулы приоритетных ПАУ представлены на рисунке 1.

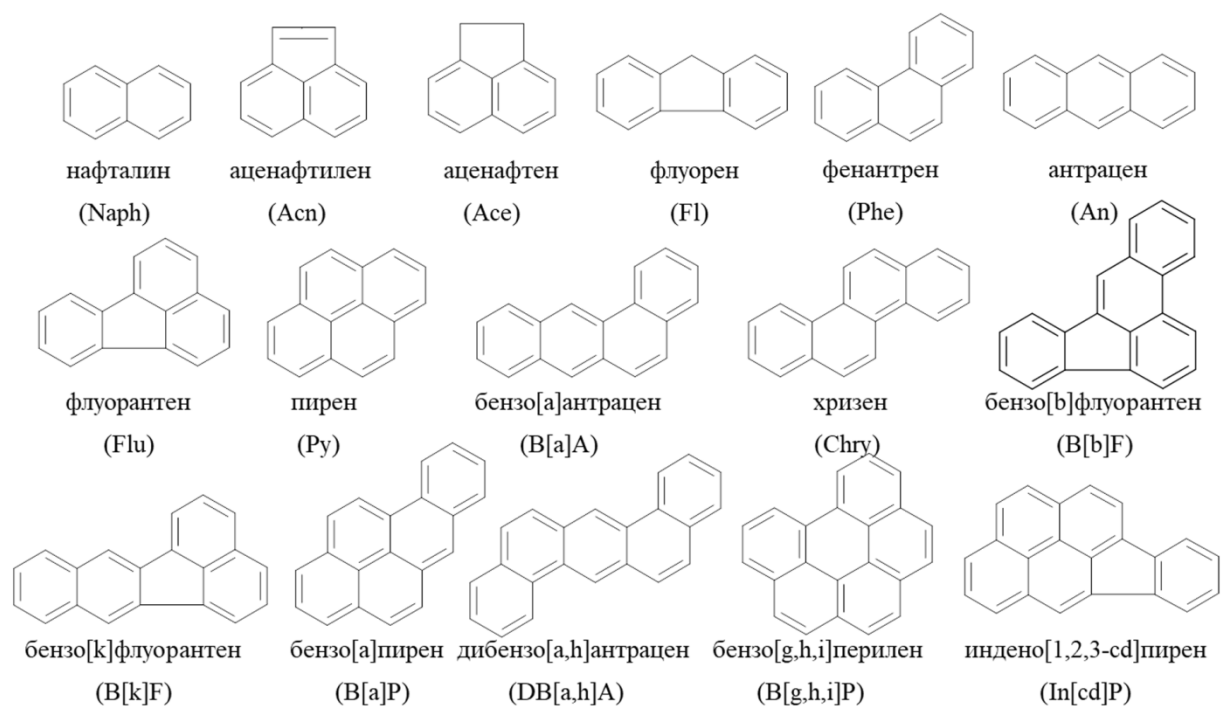


Рисунок 1 – Структурные формулы ПАУ (и их условные обозначения)

Большинство ПАУ – бесцветные, зеленовато-желтые, желтые или белые кристаллические вещества с высокими температурами плавления и кипения, возрастающими с ростом числа бензольных колец, обладают низкой летучестью. К общим характеристикам, свойственным этой группе соединений, относят низкие значения давления насыщенных паров, плохую растворимость в воде, но высокую в органических растворителях [6]. Растворимость ПАУ в органических растворителях и воде уменьшается с увеличением молекулярной массы и зависит от взаимного расположения конденсированных бензольных колец в молекуле [3, 7]. В растворенном состоянии ароматические углеводороды могут находиться в значимом количестве в водной среде только при наличии веществ, увеличивающих их растворимость в воде (бензин, нефть, нефтепродукты (НП) и т.д.). Солевой состав не оказывает заметного влияния на степень растворимости ПАУ [8]. Давление паров ПАУ имеет тенденцию к уменьшению с ростом молекулярной массы. Основные физико-химические свойства 16 приоритетных ПАУ приведены в таблице 1 [4, 7, 9, 10, 11].

Вещества группы ПАУ различаются по своей устойчивости и способности к скорости окисления или накопления в окружающей среде, что определяется особенностью их строения.

Согласно принципу аннелирования (присоединения) бензольных колец [12], все незамещенные структуры ПАУ можно рассматривать как производные молекул простейших поликонденсированных соединений – нафталина и дифенила, дающих начало двум большим группам ПАУ – ката-аннелированным и пери-конденсированным углеводородам соответственно. Ката-аннелированные ПАУ построены таким образом, что каждый атом конденсированного углерода является общим для не более чем двух колец. Пери-конденсированные системы содержат атомы углерода, принадлежащие более чем двум циклам.

К группе ката-аннелированных относят две серии соединений:

- ацены – углеводороды, образованные путем линейного аннелирования бензольных колец (нафталин, антрацен и др.);

- фены – углеводороды, образованные путем углового аннелирования бензольных колец к аценовым структурам (фенантрен, хризен, бензо[а]антрацен, дибензо[а,h]антрацен и др.).

Таблица 1 – Основные свойства ПАУ

| Вещество | Брутто-формула; молекулярная масса (M_r), а.е.м. | Температура, °С, | | Растворимость, г/100 г растворителя (при температуре, °С) | Давление паров, кПа при 25 °С |
|-----------|--|------------------|---------|---|-------------------------------------|
| | | плавления | кипения | | |
| Naph | $C_{10}H_8$; 128.2 | 80 | 218 | вода: 0.003 (20); $3.44 \cdot 10^{-3}$ (25) ацетон: 32 (6.3); 7.28 (11.7) гексан: 16.4 (20) | $1.1 \cdot 10^{-2}$ |
| Acn | $C_{12}H_8$; 152.2 | 92-93 | 265-275 | вода: $3.93 \cdot 10^{-4}$ (25); этанол, 95%-ный: легко растворим | $3.9 \cdot 10^{-3}$ |
| Ace | $C_{12}H_{10}$; 154.2 | 96 | 279 | вода: $3.47 \cdot 10^{-4}$ (25); толуол: 20 (20) | $2.1 \cdot 10^{-3}$ |
| Fl | $C_{13}H_{10}$; 166.2 | 115 | 293-295 | вода: $1.98 \cdot 10^{-4}$ (25); ацетон: хорошо растворим; этанол: хорошо растворим | $8.3 \cdot 10^{-5}$ |
| Phe | $C_{14}H_{10}$; 178.2 | 101 | 340 | вода: 0.0001 (25); ацетон: 25.5 (0); 51.94 (20); гексан: 9.15 (25) | $2.3 \cdot 10^{-5}$ |
| An | | 216 | 342 | вода: $1.75 \cdot 10^{-6}$ (10); $3.992 \cdot 10^{-6}$ (20); $6.26 \cdot 10^{-6}$ (35); $9.4 \cdot 10^{-5}$ (70.7); гексан: 0.37 (25); ацетон: 0.55 (15.5); 1.42 (30); 2.48 (50) | $3.6 \cdot 10^{-6}$ |
| Flu | $C_{16}H_{10}$; 202.3 | 110 | 384 | вода: $1.9 \cdot 10^{-5}$ (20); хлороформ: растворим; этанол: трудно растворим | $6.5 \cdot 10^{-7}$ |
| Py | | 150 | 392 | вода: $4.915 \cdot 10^{-6}$ (4.7); $5.845 \cdot 10^{-6}$ (9.5); $1.052 \cdot 10^{-5}$ (20); $1.313 \cdot 10^{-5}$ (25); $3.99 \cdot 10^{-5}$ (44.7); $9.4 \cdot 10^{-5}$ (60.7); толуол: 16.54 (18) | $3.1 \cdot 10^{-8}$ |
| B[a]A | $C_{18}H_{12}$; 228.3 | 160 | 438 | - | $1.5 \cdot 10^{-8}$ |
| Chry | | 255 | 448 | вода: $1.399 \cdot 10^{-7}$ (20.4); этанол: 0.1 (20); хлороформ: растворим | $5.7 \cdot 10^{-10}$ |
| B[b]F | $C_{20}H_{12}$; 252.3 | 168 | 481 | вода: $1.5 \cdot 10^{-7}$ | $6.7 \cdot 10^{-8}$ |
| B[k]F | | 217 | 480 | вода: $8.0 \cdot 10^{-8}$ | $2.1 \cdot 10^{-8}$ |
| B[a]P | | 180 | 310 | вода: $3.8 \cdot 10^{-7}$ (25); этанол: растворим | $7.3 \cdot 10^{-10}$ |
| DB[a,h]A | $C_{22}H_{14}$; 278.4 | 270 | 524 | - | $1.3 \cdot 10^{-11}$ |
| B[g,h,i]P | $C_{22}H_{12}$; 276.3 | 272 | 525 | вода: $2.6 \cdot 10^{-8}$ (25) | $1.3 \cdot 10^{-11}$ |
| In[cd]P | | 162 | - | вода: $1.9 \cdot 10^{-6}$ (25) | $1.3 \cdot 10^{-11}$ |

- здесь и далее данные отсутствуют

К группе пери-конденсированных ПАУ относят серии соединений:

- состоящие из одних шестичленных колец (бензо[g,h,i]перилен, пирен, бензо[a]пирен и др.);
- состоящие из пяти- и шестичленных колец (флуорантен, бензо[k]флуорантен, бензо[b]флуорантен, индено[1,2,3-cd]пирен и др.).

Стабильность ПАУ напрямую зависит от их строения: так в моноциклической системе, имеющей 6 π -электронов (секстет), наблюдается типичная ароматическая или бензоидная стабильность [12, 13]. Углеводороды, состоящие только из бензоидных колец, должны быть наиболее стабильными среди изомеров с одинаковым числом колец. Наибольшей стабильностью обладают бензол, дифенил и углеводороды с завершенной бензоидной структурой, например, бензо[g,h,i]перилен. В нафталине один секстет приходится на два кольца, в антраcene – на три кольца. Фенантрен при том же числе колец, что и у антрацена, имеет два бензоидных кольца, поэтому он стабильнее антрацена. Таким образом, реакционная способность фенов ниже, чем аценов с тем же числом колец, т.е. фены более стабильны, чем ацены. При рассмотрении ряда аценов наблюдается делокализация одного ароматического секстета по всей молекуле. С увеличением числа колец, приходящихся на ароматический секстет, снижается стабильность системы, увеличивается ее реакционная способность. В ряду фенов стабильность уменьшается от трициклического фенантрена к более высоко циклическим углеводородам.

В серии углеводородов ряда флуорантена наблюдаются те же закономерности, что у аценов и фенов в зависимости от способа аннелирования бензольных колец. Флуорантен менее стабилен, чем бензо[b]флуорантен, но более стабилен, чем бензо[k]флуорантен и индено[1,2,3-cd]пирен, который является самым нестабильным соединением в этом ряду. В ряду пирена стабильность уменьшается при переходе к бензо[a]пирену. На рисунке 2 представлена шкала относительной стабильности ПАУ.

ПАУ интенсивно поглощают УФ-излучение (320-420 нм) и способны легко фотоокисляться. При газофазном фотоокислении установлен следующий ряд

активности: бензо[а]пирен > флуорантен > фенантрен > антрацен > хризен > пирен [14].

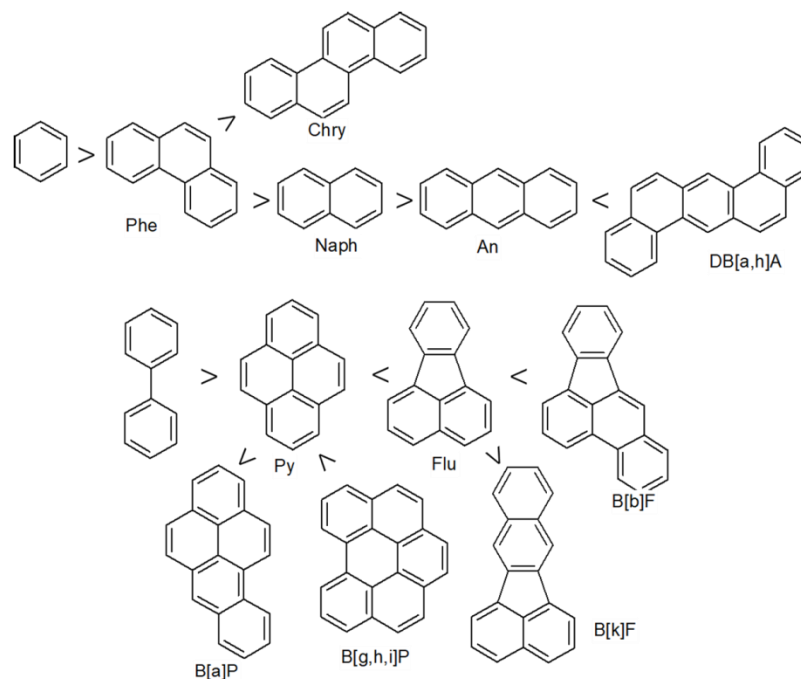


Рисунок 2 – Шкала относительной стабильности ПАУ

Физико-химические свойства ПАУ и особенности строения обуславливают различия в их поведении и распределении в объектах окружающей среды.

1.1.2 Поведение ПАУ в окружающей среде

Важность изучения состояния, переноса и превращения ПАУ в биосфере объясняется тем, что эти сведения могут служить основой для разработки мер, направленных на устранение или сведение к минимуму отрицательного воздействия этих токсикантов на элементы окружающей среды. Рисунок 3 иллюстрирует различные физические, химические и биологические процессы, которым подвергается соединение в окружающей среде.

Полициклические ароматические углеводороды при эмиссии в окружающую среду обычно попадают в воздух. Некоторые испаряются в атмосферу из почвы, затем сорбируются на микрочастицах пыли, взвешенных в воздухе. Распределение ПАУ в системе газ-твердая частица в атмосферном воздухе зависит от давления их насыщенных паров при определенной темпера-

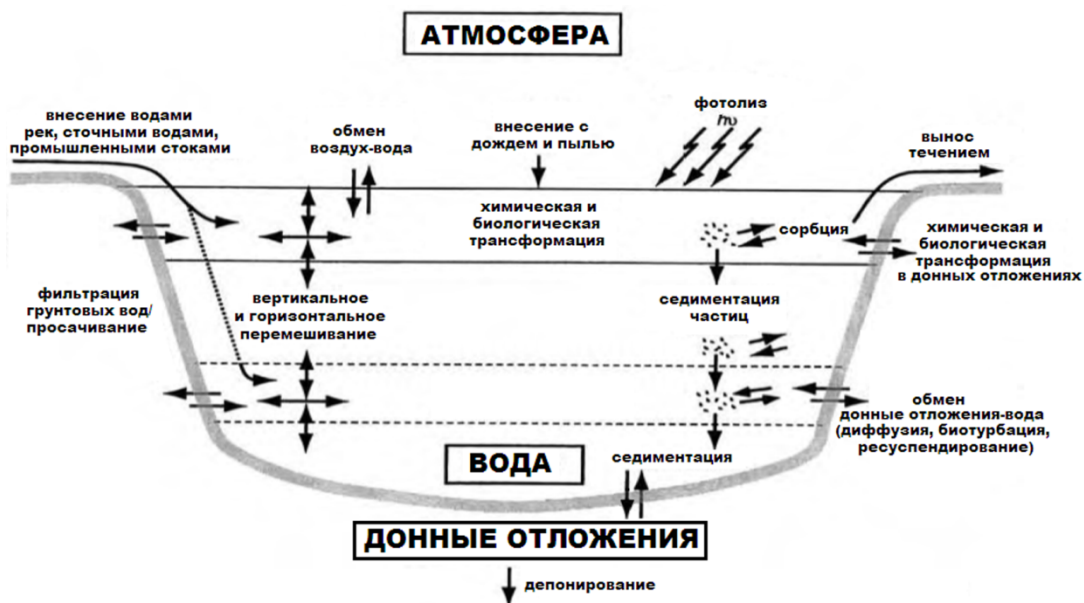


Рисунок 3 – Поведение органических загрязняющих веществ в объектах окружающей среды [15]

туре, количества суспендированных частиц в воздухе, свойств адсорбирующей частицы. Так, антрацен и фенантрен находятся преимущественно в газовой фазе; а такие соединения, как флуорантен и пирен, могут быть как в газовой, так и в твердой фазах, в то же время бензо[а]пирен присутствует исключительно в твердой фазе [14]. ПАУ могут по истечении времени полностью разрушаться под воздействием солнечного света или окисляться в результате реакции с другими химическими веществами в воздухе. Полициклические ароматические углеводороды способны перемещаться в атмосфере на значительные расстояния от источника загрязнения со взвешенными в воздухе микрочастицами. Они переносятся воздушными потоками и оседают в виде сухих или мокрых выпадений (дождь, роса и т.п.). В городском воздухе ПАУ в основном адсорбированы на частицах сажи и пыли. Такие частицы могут существовать в атмосфере в виде аэрозолей или взвесей до нескольких недель. В атмосфере ПАУ способны быстро окисляться с образованием хинонов и карбонильных соединений. Так, при 20-минутном облучении в УФ-диапазоне разлагается до 85 % антрацена, 70 % бензо[а]антрацена, 52 % бензо[а]пирена, 51 % хризена, 34 %

пирена [7, 14, 16]. На рисунке 4 приведена схема превращения некоторых представителей ПАУ под действием света.

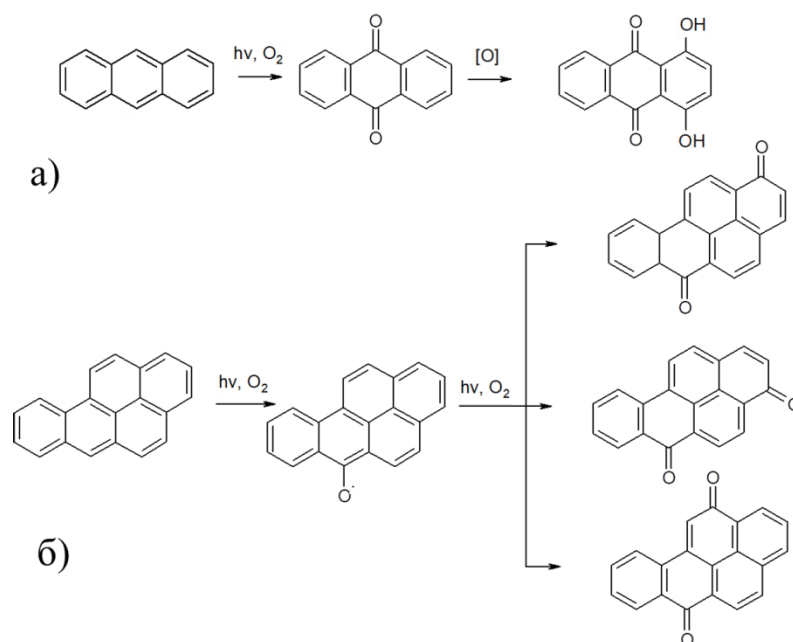


Рисунок 4 – Схема превращения антрацена (а) и бензо[а]пирена (б) в атмосфере

Крупнодисперсная пыль оседает на землю на различных расстояниях от источника выброса, загрязняя открытые водоемы, растительность, почву. Атмосферные осадки способствуют оседанию на землю и более мелкодисперсной пыли. Из почвы ПАУ способны перемещаться в атмосферу, воду, биоту. Эта циркуляция ПАУ в окружающей среде обуславливает практически повсеместное загрязнение объектов окружающей среды. Возможными механизмами, снижающими содержание ПАУ в почвах, являются вымывание в нижние слои почвы, поглощение растениями, потери от испарения, окисление ПАУ, разрушение их в поверхностном слое почвы под действием ультрафиолетовых лучей, а также метаболизм ПАУ почвенными бактериями.

Попадая в водные объекты, ПАУ (вследствие низкой растворимости в воде) сорбируются на взвешенных веществах, оседают на дно озер и рек и накапливаются в донных отложениях, что может являться причиной вторичного загрязнения водной среды. Различные группы микроорганизмов могут разрушать некоторые ПАУ, причем, чем выше молекулярный вес, тем меньше скорость распада. Пути миграции и процессы трансформации полициклических

ароматических углеводородов сложны и разнообразны. Вещества, содержащие 2-4 бензольных кольца, более подвержены процессам биохимической деградации. Вещества, содержащие 5 бензольных колец и более, практически не усваиваются микроорганизмами и долго сохраняются в воде и донных отложениях [17]. Так микрофлора сточных вод способна разрушать до 40 % полициклических ароматических углеводородов, причём деструкция под действием микроорганизмов протекает не только в воде, но и в донных отложениях. Многие ПАУ не являются канцерогенами, а под действием ультрафиолетового излучения переходят в воде в токсичные для водных организмов производные ПАУ [7].

Процессы трансформации ПАУ в гидросфере в основном представлены окислительными реакциями. Скорость этих превращений зависит от температуры, цветности, мутности, рН, окислительно-восстановительного потенциала воды, содержания в ней растворенного кислорода и гуминовых веществ, глубины проникновения и интенсивности солнечной радиации [12, 18]. На рисунке 5 представлены возможные схемы трансформации в водной среде некоторых представителей ПАУ [14].

Особого внимания заслуживает рассмотрение метаболических превращений ПАУ почвенными и водными микроорганизмами, поскольку они осуществляют некоторые специфические типы реакций, которые не наблюдаются в высших организмах. Также они функционируют в почве и водных объектах – конечных пунктах «сбора» загрязняющих веществ и являются важной частью самоочищения окружающей среды. В работе [19] описано изучение деградации фенантрена при помощи бактерии *Alcaligenes* sp. После 60-дневного эксперимента остаточное содержание фенантрена в почве сократилось на 86.3 % по сравнению с исходным. Фенантрен рассеивался быстрее в течение первых 30 дней (скорость рассеивания 69.2 %), чем в стадии 30-60 дней (скорость рассеивания 55.4 %). В работе [20] рассмотрено изменение концентраций нафталина, фенантрена, антрацена, пирена и хризена в почве под действием бактерии *Novosphingobium* sp. Так концентрации ПАУ уменьшились на 1-2 порядка за 16 дней. Работа [21] содержит результаты изучения влияния

эндофитных бактерий на деградацию 16 приоритетных ПАУ. Эти бактерии имеют высокую способность к разрушению ПАУ: так за 10 дней концентрация уменьшилась на 65 %.

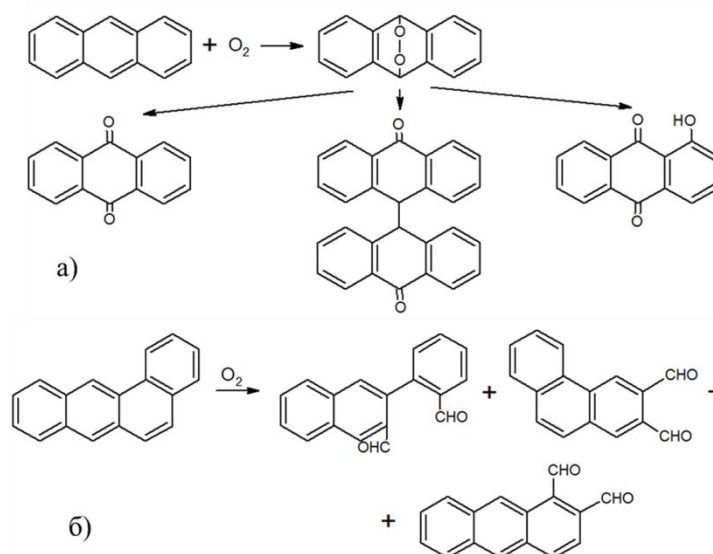


Рисунок 5 – Схема трансформации антрацена (а) и бензо[а]антрацена (б)

Деградация ПАУ бактериями открывает новые возможности их утилизации. Имеющиеся данные свидетельствуют, что деградация ПАУ во всех объектах окружающей среды представляет собой сложный многофакторный процесс, в результате которого разрушается часть внесенных веществ, однако остаточные количества их сохраняются, что обуславливает их накопление при постоянных источниках загрязнения.

1.2 Токсичность полициклических ароматических углеводородов

Таким образом, все соединения ПАУ имеют тенденцию накапливаться в природных объектах, и, в конечном итоге, в человеческом организме, что может вызывать в дальнейшем нарушения его деятельности. Воздействие на человека полициклических ароматических углеводородов происходит главным образом при вдыхании загрязненного воздуха, табачного дыма, употреблении пищи, получившей ПАУ вследствие термической обработки (жарки/копчения), и воды или при попадании на кожу сажи, смолы, нефти. Долгое время предполагалось, что такие углеводороды представляли потенциальную опасность для здоровья

человека; теперь установлено, что многие представители этого класса являются инициаторами или промоторами опухолей, канцерогенами и мутагенами [9].

При воздействии на организм ПАУ могут вызвать задержку роста, ускорение старения, нарушение работы иммунной системы. Все это может приводить к нарушению индивидуального развития отдельных особей, изменению генофонда, сдвигу в составе биоценозов, что позволяет рассматривать ПАУ в качестве химических веществ/агентов, «трансформирующих» биосферу [17].

На основании исследований, выполненных в рамках Международной программы химической безопасности (International Program on Chemical Safety, IPCS [22]), следующие 7 ПАУ из 16 приоритетных признаны канцерогенными: бензо[а]антрацен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бензо[а]пирен, хризен, дибензо[а,h]антрацен, индено[1,2,3-cd]пирен [6]. Из ароматических углеводородов, содержащихся в воде и в других средах, наибольшую канцерогенную активность имеет бензо[а]пирен [7]. Согласно [23] в РФ признаны канцерогенами только бензо[а]антрацен, бензо[а]пирен, дибензо[а,h]антрацен (преимущественные пути поступления в организм – ингаляционный и через кожу).

Полициклические ароматические углеводороды являются канцерогенами преимущественно местного действия. При нанесении на кожу вызывают эпителиальные опухоли, при интратрахеальном введении – эпителиальные опухоли легких; могут развиваться и саркомы, которые легко индуцируются на месте введения ПАУ под кожу или в мягкие ткани. Опухоли практически любого органа могут быть индуцированы местным воздействием ПАУ [9]. Некоторые из ПАУ, не обладающие токсичностью, действуют в качестве синергистов. Воздействие на человека сложной смеси таких веществ способствует развитию онкологических заболеваний легких, кожи, желудка и молочных желез.

Согласно [24], ПАУ отнесены к двум спискам опасных веществ. Список I включает отдельные вещества, выбранные на основе их токсичности, стойкости и биоаккумуляции; список II содержит вещества, которые оказывают вредное воздействие на водную среду. В таблице 2 представлены сведения о канцерогенной и мутагенной активности приоритетных ПАУ.

Таблица 2 – Канцерогенные, мутагенные и токсикологические свойства ПАУ

| Вещество | Принадлежность к списку [24] | Канцерогенность | | | | Мутагенность [11] | | | Токсичность в водной среде, мкг/дм ³ [22] |
|-----------|------------------------------|-----------------|----------------|--------------|------|-------------------|--------|----|--|
| | | для животных | | для человека | | ТЭ 98 | ТЭ 100 | ФМ | |
| | | [12] | [11] | [25] | [26] | | | | |
| Naph | II | Слабый К | н/д | н/д | 2В | - | - | - | 2305 |
| Acn | II | н/д | н/д | н/д | н/д | - | - | + | н/о |
| Ace | II | н/д | н/д | н/д | н/д | - | - | + | 1275 |
| Fl | II | н/д | Неадекватные Д | н/д | н/д | + | + | + | 430 |
| Phe | II | н/д | н/д | Т | н/д | - | н/д | - | 383 |
| An | II | Сомнительный К | Д отсутствуют | н/д | н/д | - | - | ++ | 95 |
| Flu | II | н/д | Д отсутствуют | н/д | н/д | + | + | - | 35 |
| Pу | II | н/д | Д отсутствуют | н/д | н/д | - | - | ++ | 20 |
| B[a]A | II | Слабый К | Достаточные Д | К | 2А | + | + | ++ | н/о |
| Chry | II | Сомнительный К | Ограниченные Д | н/д | н/д | + | + | + | н/о |
| B[b]F | I | К | Достаточные Д | К | 2В | + | + | - | н/о |
| B[k]F | I | н/д | н/д | К | 2В | + | + | + | н/о |
| B[a]P | I | Сильный К | Достаточные Д | К | 2А | + | + | ++ | н/о |
| DB[a,h]A | I | Сильный К | Достаточные Д | К | 2В | + | + | - | н/о |
| B[g,h,i]P | I | Сомнительный К | Неадекватные Д | н/д | н/д | + | + | ++ | н/о |
| In[cd]P | I | Слабый К | Достаточные Д | К | 2В | + | + | ++ | н/о |

н/д – нет данных н/о – не определено 2А – весьма вероятно канцерогенный для человека К – канцероген
Д – доказательства 2В – вероятно канцерогенный для человека Т – токсичен для окружающей среды
ФМ – фотомутагенность ТЭ – тест Эймса + – мутаген (фотомутаген), ++ – сильный фотомутаген

Свойства конкретного ПАУ определяются как фотомутагенные (табл. 2), когда количество ревертантных (претерпевших мутацию) колоний из-за совместного воздействия света и ПАУ больше (больше чем в 2 раза), чем при воздействии только светом (контрольный образец); и сильно фотомутагенные, если число ревертантных колоний в расчете на 1 нмоль ПАУ составляет более 2000 [11].

ПАУ могут быть генотоксичны: продукты их распада способны взаимодействовать непосредственно с генами и вызывать повреждения ДНК. Исследования показывают, что ПАУ являются причиной раковых и предраковых поражений, у детей могут вызывать задержку в развитии, провоцировать развитие астмы [9].

Канцерогенными ПАУ с сильным бластомогенным (вызывающим возникновение опухолей) эффектом являются соединения данной группы, которые способны вызывать опухоли у 80-100 % подопытных животных в сравнительно короткие сроки. Слабые канцерогены – вещества, индуцирующие опухоли у животных в 20-30 % случаев за существенно более длительные сроки. Их канцерогенная активность по отношению к человеку не доказана, но их следует считать потенциально опасными [12]. Главная опасность мутагенного эффекта – способность веществ взаимодействовать с макромолекулярными соединениями в клетке (в основном, с ДНК) и, следовательно, повышать мутации в соматических и в половых клетках, что приводит к генетической патологии у потомства и увеличивает частоту развития рака у ныне живущего поколения. Например, бензо[а]пирен после абсорбции через ткани легких, кишечника и/или кожи и метаболической активации ферментами способен давать реакционноспособные промежуточные продукты, которые приводят к образованию ряда аддуктов ПАУ в различных положениях фрагментов азотистых оснований нуклеотидов ДНК (рис. 6), тем самым разрушая ее структуру [27].

Оценку содержания именно канцерогенных ПАУ (кПАУ) в анализируемом образце рассчитывают как сумму концентраций/массовых долей (С) 7 приоритетных соединений [28-30]:

$$\text{кПАУ} = \sum C(\text{B[a]A} + \text{Chry} + \text{B[b]F} + \text{B[k]F} + \text{B[a]P} + \text{DB[a,h]A} + \text{In[cd]P}). \quad (1)$$

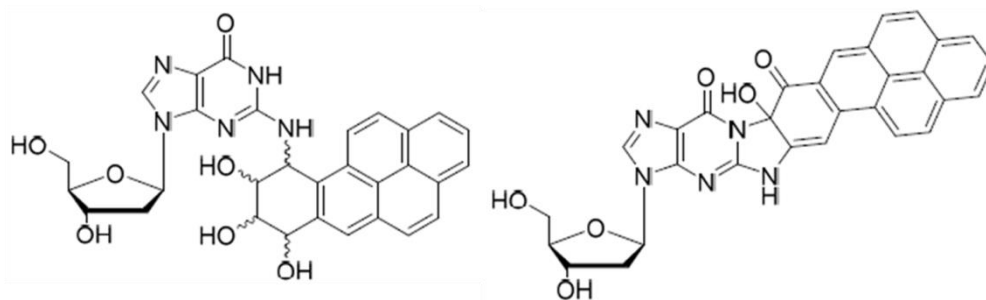


Рисунок 6 – Химические структуры повреждений ДНК (на примере гуанина), вызванных ПАУ

Среди множества соединений группы ПАУ бензо[а]пирен – единственный представитель, для которого достаточно токсикологических данных для установления фактора токсичности, принятого за «единицу» [28, 31, 32]. ЕРА разработало подход оценки относительной токсичности ПАУ, согласно которому канцерогенность индивидуального ПАУ может быть выражена относительно канцерогенности бензо[а]пирена. Эти относительные значения «факторы токсической эквивалентности» (далее – ФТЭ) для В[а]А, В[а]Р, В[б]Ф, В[к]Ф, DB[а,һ]А и In[сd]Р составляют 0.1, 1, 0.1, 0.01, 1 и 0.1 соответственно. ФТЭ используют для расчета общей токсичности в бензо[а]пиреновом эквиваленте:

$$OT_{В[а]Р} = \sum ФТЭ_i \cdot кПАУ. \quad (2)$$

Таким образом, при оценке токсичности проб исследуемых объектов следует учитывать не только суммарное содержание ПАУ, но и значение величины общей токсичности в бензо[а]пиреновом эквиваленте.

Содержание ПАУ в объектах окружающей среды подвергается строгому контролю, из-за их опасности для здоровья человека и компонентов биоценоза, потому что все ПАУ устойчивы в окружающей среде, а некоторые из них обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным и гепатотоксическим действием.

1.3 Особенности нормирования содержания компонентов нефтепродуктов в объектах окружающей среды в России и зарубежных странах

Поскольку ПАУ обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, их содержание в различных объектах окружающей среды нормируется. Для донных

отложений в российских территориальных водах в настоящее не существует нормативно закреплённых нормативов содержания загрязняющих веществ, но эти вещества нормируются для воздуха, воды и почвы.

В рамках российско-голландского сотрудничества разработан документ регионального уровня «Нормы и критерии оценки загрязнённости донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга» [33]. При разработке данных норм и критериев загрязнённости донных отложений за основу приняты нормы и критерии Голландии, предложенные Агентством по охране окружающей среды Голландии, Центром исследования почв и грунтов и фирмой «HASKONING». Согласно этим нормам предложена оценка стандартных и нестандартных донных отложений (табл. 3), а также представлены нормы концентраций загрязняющих веществ в донных отложениях, предназначенных для сброса на подводные отвалы в водных объектах региона (табл. 4) [33].

Таблица 3 – Критерии загрязнения стандартных донных отложений по концентрациям загрязняющих веществ в мг/кг сухого остатка (с.о.)

| Вещество | Целевой уровень | Предельный уровень | Проверочный уровень | Уровень, требующий вмешательства |
|---------------|-----------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|
| Сумма 10 ПАУ* | 1 | 1 | 10 | 40 |
| Нефтепродукты | 180 | 1000 | 3000 | 5000 |

*ПАУ: нафталин, бензо[а]антрацен, бензо[а]перилен, бензо[а]пирен, фенантрен, индено[1,2,3-сd]пирен, антрацен, бензо[к]флуорантен, хризен, флуорантен

Таблица 4 – Критерии содержания загрязняющих веществ в донных отложениях

| Показатель | Содержание, мг/кг с.о. | Показатель | Содержание, мг/кг с.о. |
|---------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Нефтепродукты | 1500 | Бензо[а]антрацен | 1.0 |
| Нафталин | 0.8 | Бензо[а]пирен | 0.9 |
| Фенантрен | 1.0 | Бензо[к]флуорантен | 0.8 |
| Антрацен | 0.8 | Индено[1,2,3-сd]пирен | 0.8 |
| Флуорантен | 2.3 | Бензо[g,h,i]перилен | 0.8 |
| Хризен | 1.0 | | |

Согласно нормативу [33] стандартные донные отложения содержат 10 % органического вещества и 25 % глинистой фракции. Нестандартные донные отложения содержат более 25 % глинистой фракции и до 30 % органических

веществ. По показателю «нефтеуглеводороды» целевым (незагрязненные отложения) уровнем является содержание 150 мг/кг с.о., уровнем вмешательства (опасно загрязненными отложениями) – 15000 мг/кг с.о.

В Германии и Голландии для оценки степени загрязнения донных отложений в контролируемом районе используют критерии экологической оценки загрязненности грунтов по «берлинским» [34], «бранденбургским» [35] и «голландским листам» [36] (таблица 5).

Таблица 5 – Допустимый уровень суммарной концентрации ПАУ в донных отложениях и почве в соответствии с зарубежными нормами

| Страна | Допустимые концентрации ПАУ _{сум} по площадкам*, нг/г с.о. | | |
|---|---|----|-----------------------|
| | I | II | III |
| Германия: Берлин; земля Бранденбург | 10 | 50 | 100 |
| Голландия | Концентрации ПАУ _{сум} (нг/г сухого вещества) | | |
| | Допустимые | | Требуют вмешательства |
| | 1 | | 40 |

* Площадки: I – водоохранные зоны, заповедники; II – древние речные долины; III – водоразделы.

В нашей стране для санитарно-гигиенической оценки вод обычно используют предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ. Уровень загрязнения принято оценивать по кратности превышения ПДК, классу опасности веществ, допустимой повторяемости концентраций заданного уровня. Концентрации нафталина и бензо[а]пирена нормируются в питьевой воде и воде водных объектов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового водопользования, а также в воде водных объектов рыбохозяйственного значения (табл. 6) [37-39].

В основе мероприятий по снижению уровня загрязнения воздуха лежит контроль за содержанием вредных веществ, который регулируется санитарно-гигиеническими нормами – ПДК и ориентировочным безопасным уровнем воздействия (ОБУВ). В Российской Федерации нормативы по содержанию ПАУ в воздухе населенных мест и рабочей зоны представлены в таблице 7 [40-42].

Таблица 6 – Нормативы содержания нафталина и бензо[а]пирена в водах различного типа

| Вещество | Предельно-допустимая концентрация | | | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|-----------------------------|----------|
| | питьевая вода | | в воде водных объектов | | | |
| | | | хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования | | рыбохозяйственного значения | |
| значение, мг/дм ³ | ЛПВ, класс опасности | значение, мг/дм ³ | ЛПВ, класс опасности | значение, мг/дм ³ | ЛПВ, класс опасности | |
| Нафталин | 0.01 | орг. зап., 4 | 0.01 | орг. зап., 4 | 0.004 | токс., 3 |
| Бензо[а]пирен | 0.000005 | с.-т., 1 | 0.00001 | с.-т., 1 | - | - |

ЛПВ – лимитирующий показатель вредности; с.-т. – санитарно-токсикологический; орг. – органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды (зап. – изменяет запах воды). Класс опасности вещества: 1 класс – чрезвычайно опасные; 3 класс – умеренно опасные; 4 класс – малоопасные

Таблица 7 – Нормативы содержания ПАУ и алифатических углеводородов в воздухе

| Показатель | ПДК, мг/м ³ | | | ОБУВ, мг/м ³ | Класс опасности | Показатель вредности |
|--|---------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|----------------------|
| | в воздухе населенных мест | | в воздухе рабочей зоны* | | | |
| | максимальная разовая | средне-суточная | | | | |
| Нафталин | 0.007 | - | 20 | - | 4 | рефл. |
| Антрацен | - | - | - | 0.01 | - | - |
| Аценафтен | - | - | - | 0.07 | - | - |
| Бензо[а]пирен | - | 1·10 ⁻⁶ | -/ 0.00015 | - | 1, К | рез. |
| Пирен | - | - | 0.03 | 0.001 | 1 | - |
| Фенантрен | - | - | 0.8 | 0.01 | 2 | - |
| Дибензо[а,h]антрацен | - | 5 мкг/м ³ | - | - | 1 | рез. |
| Смесь углеводородов (СН ₄ -С ₅ Н ₁₂) | 200 | 50 | 900/300 | - | 4 | рефл.-рез. |
| Смесь углеводородов (С ₆ Н ₁₄ -С ₁₀ Н ₂₂) | 50 | 5 | | - | 3 | рефл.-рез. |

Класс опасности: 1 – чрезвычайно опасные, 2 – высокоопасные, 4 – малоопасные; К – канцерогены; рефл. – рефлекторный, рез. – резорбтивный, рефл.-рез. – рефлекторно-резорбтивный;
*Если в графе приведено два норматива, то это означает, что в числителе максимальная разовая, а в знаменателе – среднесменная ПДК, прочерк в числителе означает, что норматив установлен в виде средней сменной ПДК. Если приведен один норматив, то это означает, что он установлен как максимальная разовая ПДК.

Особенный интерес представляет нормирование загрязняющих веществ в почвах. В отличие от воды и воздуха, которые являются однокомпонентными средами, почва является многокомпонентной системой, чем наиболее схожа по свойствам с донными отложениями. И донные отложения, и почвы

характеризуются неоднородностью состава: включают твердую, жидкую фазы и биологическую составляющую. Если при попадании загрязняющих веществ в воздух или в воду происходит разбавление и снижение их концентраций, то в почве (как и в донных отложениях), наоборот, происходит накопление загрязняющих веществ в зависимости от длительности воздействия и массы загрязнений [43]. Требования к качеству почвы в зависимости от направления их использования могут существенно отличаться. Наиболее жесткие требования предъявляются к почвам сельскохозяйственных угодий в связи с возможным попаданием загрязняющих веществ в пищевую цепь. Накопление загрязняющих веществ в почве характеризуется большой неоднородностью и находится в большой зависимости не только от источников выбросов загрязняющих веществ – промышленных предприятий и транспорта, – но и таких показателей состава почв, как содержание органического вещества, емкость катионного обмена, величина pH, гранулометрический состав. Одни вещества в результате оседания или вымывания из атмосферы аккумулируются в почвах, другие практически не задерживаются в ней и мигрируют по почвенному профилю, третьи подвергаются деградации или трансформации. Кроме того, на поведение загрязняющих веществ в почвах большое влияние оказывают природные условия местности, количество выпадающих осадков, тип водного режима, рельеф территории, антропогенная деятельность. Все эти факторы определяют различные подходы к нормированию загрязняющих веществ, свидетельствуют о необходимости учета многих показателей для обеспечения безопасности. ПДК химических веществ в почве основано на четырех показателях вредности, отражающих вероятность миграции загрязняющих веществ из почвы в другие объекты окружающей среды (табл. 8).

Таблица 8 – ПДК бензо[а]пирена в почве и допустимые уровни его содержания по показателям вредности [44, 45]

| Вещество | ПДК, мг/кг почвы с учетом фона | Показатели вредности (K_{max}) | | | Класс опасности | |
|---------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| | | транслокационный K_1 | миграционный | | | общесанитарный K_4 |
| | | | водный K_2 | воздушный K_3 | | |
| Бензо[а]пирен | 0.002 | 0.2 | 0.5 | - | 0.02 | 1 |

В Немецком Федеральном Законе о защите Почв, принятом 12 июля 1999 г., используются стандарты содержания загрязняющих веществ, которые разнятся по категориям объектов и характеру использования земель (табл. 9) [43].

Таблица 9 – Нормирование загрязняющих веществ в городских почвах Германии

| Стандарты загрязняющих веществ (мг/кг сухого веса растертой почвы) | | | | |
|--|------------------|------------|-----------------------------|----------------------|
| Вещество | Детские площадки | Жилые зоны | Парки и рекреационные места | Промышленные объекты |
| Бензо[а]пирен | 2 | 4 | 10 | 12 |

При оценке качества окружающей среды в США используют специальные стандарты содержания в почвах и грунтовых водах опасных химических веществ и нефтяных углеводородов [43]. Сравнение концентраций этих соединений на исследуемых участках с этими стандартами позволяет количественно оценить меру потенциальной опасности, которую могут представлять загрязняющие вещества для здоровья человека, общественного благосостояния и окружающей среды. Такой подход к оценке качества окружающей среды в США называют определением или характеристикой риска загрязнения (табл. 10). В зависимости от степени загрязнения почв и грунтовых вод выделяют несколько уровней опасности: 1 – значительный риск отсутствует; 2 – неминуемый риск; 3 – значительный риск.

Таблица 10 – Стандарты содержания химических веществ в почвах США различных категорий, мг/кг

| Вещество | Почвы детских площадок и сельхозугодий | Почвы под временным или постоянным покрытием | Почвы лесопарков и зеленых зон города |
|-----------------------|--|--|---------------------------------------|
| Бензо[а]пирен | 0.7 | 0.7 | 100 |
| Нефтяные углеводороды | 200 | 2000 | 10000 |

В Постановлении Правительства Финляндии «Об оценке степени загрязнения и необходимости очистки грунта», принятом в 2007 г., уровень загрязнения делится на две категории (табл. 11) [43].

Таблица 11 – Пороговые и рекомендательные значения вредных веществ в грунте, принятые в Финляндии, мг/кг

| Вещество | Естественная концентрация (фон) | Пороговое значение | Низшая рекомендация | Высшая рекомендация |
|---------------|---------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Бензо[а]пирен | - | 0.2 | 2 | 15 |

В таблице 12 представлены стандарты нормирования содержания загрязняющих веществ в Канаде [46].

Таблица 12 – Канадские критерии качества почвы

| Вещество | Критерии качества почвы, мг/кг | | | |
|-----------------------|--------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| | Сельскохозяйственные | Жилые/парки | Коммерческие | Промышленные |
| Бензо[а]антрацен | 0.1 | 1 | 10 | 10 |
| Бензо[б]флуорантен | 0.1 | 1 | 10 | 10 |
| Бензо[к]флуорантен | 0.1 | 1 | 10 | 10 |
| Бензо[а]пирен | 0.1 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| Дибензо[а, h]антрацен | 0.1 | 1 | 10 | 10 |
| Индено[1,2,3-сd]пирен | 0.1 | 1 | 10 | 10 |
| Нафталин | 0.1 | 0.6 | 22 | 22 |
| Фенантрен | 0.1 | 5 | 50 | 50 |
| Пирен | 0.1 | 10 | 100 | 100 |

В России утверждены наиболее жесткие по сравнению с зарубежными странами предельно допустимые концентрации. По данным таблицы 13 можно наглядно проследить уровни оценок загрязненности почв разными странами.

Таблица 13 – Сравнительные данные по нормам загрязняющих веществ в почвах России и зарубежных стран, мг/кг [43-48]

| Вещество | Германия | США | Финляндия | Россия | Канада |
|---------------|----------|-----------|-----------|----------|---------|
| Нафталин | - | - | - | - | 0.1-22 |
| Бензо[а]пирен | 2-12 | 0.7-100 | 2-15 | 0.02 | 0.1-0.7 |
| Нефтепродукты | - | 200-10000 | - | 180-1000 | - |

С точки зрения воздействия на окружающую среду весь класс углеводородов относится к загрязняющим веществам. Вместе с тем, степень неблагоприятного воздействия отдельных групп углеводородов существенно отличается. Наименьшими токсическими свойствами обладают предельные алифатические углеводороды (класс опасности 4), далее следуют непредельные

алифатические и нафтоновые углеводороды, а также ароматические углеводороды. Для пирена и фенантрена (класс опасности 1 и 2 соответственно) установлены более низкие ПДК. Особое место в этом списке занимает бензо[а]пирен (класс опасности 1), предельно допустимые концентрации которого на несколько порядков меньше, чем для углеводородов любой другой группы [4].

1.4 Области применения, источники поступления и присутствие ПАУ в объектах окружающей среды

1.4.1 Области применения ПАУ

Индивидуальные соединения этого класса в чистом виде применяются в лабораторных и онкологических исследованиях, а также при органическом синтезе индивидуальных соединений. Некоторые полициклические ароматические углеводороды имеют и промышленное применение, например при производстве красителей [49].

Нафталин – исходный продукт в производстве фталевого ангидрида, декалина, тетралина, нафтолов, нафтиламинов и других, промежуточный – в производстве азокрасителей, пластификаторов, разбавителей, поверхностно-активных веществ, лекарственных средств, применяют в качестве инсектицида.

Аценафтен используется для получения нафталево́й кислоты, аценафтенхинона и нафталинтетракарбоновой кислоты, углеводород-феноло-формальдегидных смол.

Аценафтилен – антиоксидант полиолефинов и синтетических каучуков; применяется в синтезе сополимеров, углеводородформальдегидных и углеводород-феноло-формальдегидных смол.

Флуорен – исходный продукт для получения красителей, стабилизатор полимеров. Монокристаллы флуорена применяют для изготовления сцинтилляционных счетчиков.

Фенантрен – стабилизатор взрывчатых веществ (например, на основе нитроглицерина и нитроцеллюлозы), компонент дымовых составов и некоторых красителей.

Антрацен применяют для получения антрахинона, монокристаллы антрацена – для сцинтилляционных счетчиков; также в качестве полупродукта в производстве красок. Антраценовое масло, содержащее значительное количество антрацена, применяют для предохранения древесины в мебельной промышленности.

Флуорантен используют для получения флуоресцентных красителей; тетрагидропроизводные флуорантена – исходные продукты в синтезе некоторых лекарственных средств.

Пирен применяют в синтезе красителей и при производстве нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Монокристаллы пирена используют для изготовления сцинтилляционных счетчиков и как исходный материал для синтеза бензо[а]пирена.

Хризен – промежуточный продукт в производстве красителей.

Бензо[а]пирен применяется при проведении экспериментальных онкологических исследований [4].

1.4.2 Источники поступления и присутствие ПАУ в объектах окружающей среды

Источники поступления полициклических ароматических углеводородов в окружающую среду достаточно многочисленны и имеют как природный, так и антропогенный характер, однако в большинстве своем они связаны с человеческой деятельностью [7, 12]. К природным источникам ПАУ следует отнести лесные пожары, извержения вулканов, углеводородные аномалии в тектонически активных зонах, эндогенные геологические образования, выходы гидротермальных источников, углеводородные потоки от газонефтяных и рудных месторождений и т.д. Источники антропогенного загрязнения – это выхлопные газы любых видов транспорта; промышленность (производство алюминия и стали, черная металлургия, литейное производство), а также выбросы предприятий, работающих на угле/мазуте, сжигание мусора и переработка нефти. Поступление ПАУ в объекты окружающей среды также может быть обусловлено загрязнением

водной поверхности нефтью, лесными пожарами, табачным дымом, отоплением жилых помещений с использованием дров, угля и нефтепродуктов и т.д.

Поступление полициклических ароматических углеводородов в водные объекты обусловлено, в первую очередь, нефтяным загрязнением (один из распространенных видов сырья для разного типа промышленности – нефть [50]). Нефть и продукты ее переработки также содержат ПАУ в значительных концентрациях [49]. Содержание ПАУ в нефти составляет 1-4 %, в том числе бензо[а]пирена – от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ % [3].

Основным фактором привнесения ПАУ остается эмиссия в окружающую среду за счет все нарастающих объемов добычи нефти и сопутствующее этому процессу загрязнение [4]. Так, по данным [51], добыча жидких углеводородов в России в период с 2005 по 2015 гг. увеличилась на 13 % с 470.0 до 534.0 млн. т соответственно. Основные потери нефти и нефтепродуктов на предприятиях, связанных с добычей, переработкой, транспортировкой и хранением нефти и нефтепродуктов, складываются из потерь от испарения в резервуарах и утечек через неплотности соединений оборудования. Так, только при первичной обработке нефти, включающей обезвоживание, обессоливание и последующую перегонку с получением различных фракций, годовые массы выбросов в воздух углеводородов для различных видов установок составляют [52]:

- от $1.9 \cdot 10^{-9}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ т бензо[а]пирена;
 - от 0.0009 до 927.8 т метана;
 - от 0.19 до 442.9 т предельных углеводородов $C_2H_6-C_5H_{12}$;
 - от 0.07 до 182.8 т предельных углеводородов $C_6H_{14}-C_{10}H_{22}$;
 - от 0.0007 до 52.4 т предельных углеводородов $C_{12}H_{26}-C_{19}H_{40}$
- и от 0.0004 до 714.2 т нефтепродуктов со сточными водами.

Процессы вторичной обработки нефти сопровождаются эмиссией загрязняющих веществ в воздух, составляющей (в год):

- от $2.0 \cdot 10^{-8}$ до $1.2 \cdot 10^{-4}$ т бензо[а]пирена;
- от 0.0025 до 90 т метана;
- от 0.016 до 1227.2 т предельных углеводородов $C_2H_6-C_5H_{12}$;

- от $1.6 \cdot 10^{-4}$ до 418.9 т предельных углеводородов C_6H_{14} - $C_{10}H_{22}$;
- от 0.08 до 33.9 т предельных углеводородов $C_{12}H_{26}$ - $C_{19}H_{40}$
- и от 0.25 до 23.6 т нефтепродуктов со сточными водами.

Об относительном вкладе разных источников, связанных с высокотемпературными процессами, можно судить по данным о выбросах бензо[а]пирена в год в США [53]:

- сгорание угля – 600 т;
- производство кокса – 200 т;
- лесные пожары – 150 т;
- сжигание дров – 70 т.

ПАУ, являясь липофильными веществами, часто содержатся как в жиросодержащих продуктах питания животного происхождения (в мясных, рыбных и молочных продуктах), так и в продуктах растительного происхождения, но в гораздо меньших количествах [7].

В среднем рационе питания американцев доза канцерогенных ПАУ оценивается на уровне 1-5 мкг/день, при этом ПАУ поступают в организм преимущественно в результате приема в пищу необработанных зерен и приготовленного мяса. Для тех людей, чей рацион отличается большим содержанием мясного компонента, эта доза оценивается на уровне 6-9 мкг/день, причем увеличение дозы является результатом потребления приготовленных на древесном угле или копченых мяса и рыбы. Воздействие через вдыхание наружного воздуха оценивается на уровне 0.16 мкг/день (среднее значение) с диапазоном 0.02-3 мкг/день при допущении объема вдыхаемого воздуха в размере 20 м^3 . Воздействие через питьевую воду оценивается на уровне 0.006 мкг/день (среднее значение) с диапазоном 0.0002-0.12 мкг/день (2 литра воды в день) [54]. В таблице 14 приведено содержание ПАУ в различных объектах.

Вопрос о биогенном синтезе полициклических ароматических углеводородов в литературе [12] остается дискуссионным. Ранее считалось, что в некоторых случаях ПАУ синтезируют бактерии, водоросли и высшие растения. Одноклеточная водоросль *Chlorella* может синтезировать до 0.8 мкг

бензо[а]пирена, 6.5 мкг 1,2-бензо[а]антрацена и 62.0 мкг флуорантена на 1 кг ее биомассы. В работе [55] все больше склонялись к тому, что значительные количества ПАУ, обнаруженные в некоторых наземных растениях, обусловлены поступлением их из загрязненного воздуха. Показано, например, что смешанные культуры анаэробных бактерий, взятых из речных отложений, не проявляют способности к биосинтезу ПАУ; в этих образцах была установлена их биоаккумуляция. В зависимости от комплекса биологических факторов и физиологического состояния индивидуальных организмов содержание ПАУ в них изменяется в широких пределах. Существует мнение, что аэробные морские и почвенные бактерии, наоборот, могут потреблять и перерабатывать углеводороды, включая ПАУ [56].

Таблица 14 – Содержания ПАУ в различных объектах [4]

| Объект | Содержание ПАУ |
|--|--|
| Нефть | Naph (6-7 %), Fl (1.7 мг/кг), Py (1.6-10.7 мг/кг), B[a]A (1-6.7 мг/кг), Chry (1.4 мг/кг), B[b]F (7.4 мг/кг), B[k]F (15.9 мг/кг), B[a]P (0.1-3.6 мг/кг), B[g,h,i]P (0.6-5 мг/кг) |
| Бензин, мг/кг | Fl (0.7-10.1), Py (1.48-21.70), Chry (0.23-2.96), B[b]F (0.19-1.34), B[a]P (1-2), B[g,h,i]P (0.32-226), In[cd]P (0.04-0.38) |
| Каменноугольная смола | Naph (10 %), Acn (2 %), Fl (0.13-29.4 мг/кг), B[a]A (0.04-9.4 мг/кг), Chry (0.07-21.8 мг/кг), B[k]F (15.9 мг/кг), B[g,h,i]P (0.02-2.7 мг/кг), In[cd]P (0.02-2.3 мг/кг) |
| Выхлопные газы транспорта, мкг/л топлива | An (534-642), Fl (1060-1662), Py (2150-2884), B[a]A (50-83), Chry (85-123), B[b]F (19-48), B[k]F (7-17), B[a]P (2-170), B[g,h,i]P (115-333), In[cd]P (32-86) |
| Дым сигарет, мкг/100 сигарет | An (2.3), Fl (3630), Py (7), B[a]A (2.6), Chry (9.6), B[b]F (9.1 мг/кг конденсата дыма), B[k]F (0.15-0.2 мг/кг конденсата дыма), B[a]P (2000-4000), B[g,h,i]P (0.1), In[cd]P (0.4-2) |
| Дым марихуаны, мкг/100 сигарет | An (3.3), Fl (8.9), Py (6.6), B[a]A (3.3), Chry (5.5), B[k]F (1.1), B[a]P (2.9), B[g,h,i]P (0.7) |
| Рыба, мясо, жаренные на углях, мкг/кг | An (4.5), Fl (20), Py (18), B[a]A (4.5), Chry (1.4), B[b]F (15.1), B[a]P (8), B[g,h,i]P (4.5) |
| Масла пищевые, мкг/кг | An (0.2-402), B[a]A (0.1-98.3), Chry (200), B[g,h,i]P (0.18) |

Содержание ПАУ в прибрежных водах составляет около 50 нг/дм³. Содержание ПАУ в концентрациях, превышающих это значение, свидетельствует, как правило, о промышленном загрязнении, загрязнении в результате

функционирования верфей, об их осаждении из атмосферы и стоке с городских территорий [6].

Установлено, что концентрации ПАУ в сточных водах городов составляют 300-10000 нг/дм³. В большинстве случаев эти вещества в стоках находятся в осадке, прежде всего вследствие ограниченной растворимости таких соединений в воде. Содержание ПАУ в почвах и донных отложениях, как правило, выше, чем в поверхностных водах [6]. Водоем считается мало загрязненным, если концентрация приоритетных ПАУ в воде не выше 40 нг/дм³. Содержание ПАУ в почвах и донных отложениях, как правило, выше, чем в поверхностных водах.

Наиболее высокие концентрации ПАУ, установленные в донных отложениях мирового океана (более 100 мкг/кг), обнаружены в тектонических зонах, которые подвержены вулканической деятельности [7]. Существует несколько классификаций загрязнения окружающей среды ПАУ. В работе [57] предложена следующая оценка уровня загрязнения почвы бензо[а]пиреном:

- умеренная до 20-30 мкг/кг;
- значительная до 31-100 мкг/кг;
- высокая – выше 100 мкг/кг.

Согласно [58], морские донные отложения могут быть классифицированы по трем категориям в зависимости от общего содержания в них ПАУ:

- легко загрязнены (Σ ПАУ < 250 мкг/кг);
- загрязненные (Σ ПАУ от 250 до 500 мкг/кг);
- очень загрязненные (Σ ПАУ > 500 мкг/кг).

В следовых количествах ПАУ могут содержаться в снеге и во льдах [56].

Поскольку источники поступления ПАУ многочисленны и объемы поступления веществ данной группы велики, особенно важной задачей становится определение природы этих источников.

1.5 Идентификация источников поступления компонентов нефтепродуктов

Нефтепродукты представляют собой сложную смесь компонентов соединений различных классов, отличающихся рядом физико-химических

свойств. Основную долю составляют углеводороды (УВ): предельные (парафиновые), непредельные (нафтеновые), ароматические, в том числе и ПАУ. Углеводороды поступают в водные объекты как в результате антропогенного загрязнения, так и в результате естественных процессов, как было отмечено выше. Углеводороды, имеющие естественное происхождение, принято называть биогенными [59]. Главным источником биогенных УВ являются растения и животные (включая гидробионтов); микроорганизмы (метанопродуцирующие растения почв и донных отложений), отмершие растительные и животные остатки. Для морской части УВ важнейшие закономерности связаны с планктоном, в том числе с бактериопланктоном. При биосинтезе происходит образование алифатических УВ (в основном олефиновые и парафиновые) строго определенного состава. Другие классы УВ, как считается, поглощаются растениями и животными из окружающей среды. Так, например, установлено, что в составе алканов фитопланктона и фитобентоса чаще всего преобладает $C_{17}H_{36}$ (C_{17}), иногда гомологи $C_{15}H_{32}$ и $C_{19}H_{40}$, составляющие более 90 % всех алканов. Процесс биосинтеза УВ сводится к декарбоксилированию жирных кислот с последующей рекомбинацией углеводородных радикалов.

Оценка нефтяного загрязнения обычно проводится по суммарному содержанию УВ различных классов и смолистых веществ. Провести дифференциацию происхождения углеводородов довольно сложно, так как многие индивидуальные УВ входят в состав как различных нефтепродуктов, так и гидробионтов.

Однако разница между «биогенными» и «нефтяными» углеводородами все же существует. Во-первых, нефть содержит примерно равное количество углеводородов с четным и нечетным числом атомов углерода. В водных организмах и высшей водной растительности доминируют УВ с нечетным числом атомов углерода, в первую очередь $C_{15}H_{32}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$ и $C_{27}H_{56}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{31}H_{64}$. Во-вторых, нефть содержит большее количество ароматических углеводородов; в организмах отсутствуют гомологические ряды моно-, ди-, три- и тетраметилбензолов и моно-, ди-, три- и тетраметилнафталинов. В-третьих, нефть

содержит ряд нафтеноароматических углеводородов и гетеросоединений, содержащих N-, S-, O-атомы, металлы и тяжелые асфальтеновые вещества, которые отсутствуют в организмах.

Классический способ дифференциации углеводородов между биогенными или нефтяными основан на ряде критериев, включая соотношения по алифатическим углеводородам – индекс нечетности CPI (carbon petroleum index) – или по маркерным изопреноидам (табл. 15) [59-61]

Таблица 15 – Критерии отнесения углеводородов к биогенным или нефтяным

| Критерий | Биогенные | Нефтяные |
|--|-----------|----------|
| $CPI = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum C_{25-33}}{\sum C_{26-34}} + \frac{\sum C_{25-33}}{\sum C_{24-32}} \right)$ | > 1 | < 1 |
| Пристан/Фитан (Pr/Ph) | > 1 | < 1 |
| Пентадекан/Гексадекан (C ₁₅ /C ₁₆) | > 1 | < 1 |
| Гептадекан/Пристан (C ₁₇ /Pr) | < 1 | > 1 |

Помимо перечисленных существуют другие признаки, используемые в хроматографических методах анализа для идентификации нефтяных УВ [62]:

- характерный общий вид хроматограмм («отпечатки пальцев»);
- наличие и соотношение определенных изоалканов, в частности, фитана и пристана;
- наличие биомаркеров (стеранов, гопанов и др.);
- преобладание метил- и алкилзамещенных моноциклических, бициклических ароматических углеводородов и ПАУ по сравнению с незамещенными;
- распределение (профиль) ПАУ;
- кратность превышения концентрации ПАУ над фоном.

Часто общий вид хроматограммы позволяет судить о присутствии нефтепродуктов в экстрактах, выделенных из объектов окружающей среды.

Обычно хроматограммы нефтяных УВ имеют характерный вид: «горб» из неразделенных компонентов в разных частях хроматограммы; сплошная линейка пиков n-алканов, образующих плавное распределение, с одним или несколькими максимумами, с возможным чередованием в некоторых местах интенсивностей компонентов с четным и нечетным числом атомов углерода; наличие пиков пристана и фитана рядом с пиками n-алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$ соответственно; в промежутках между пиками n-алканов – относительно малоинтенсивные пики изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов (рис. 7).

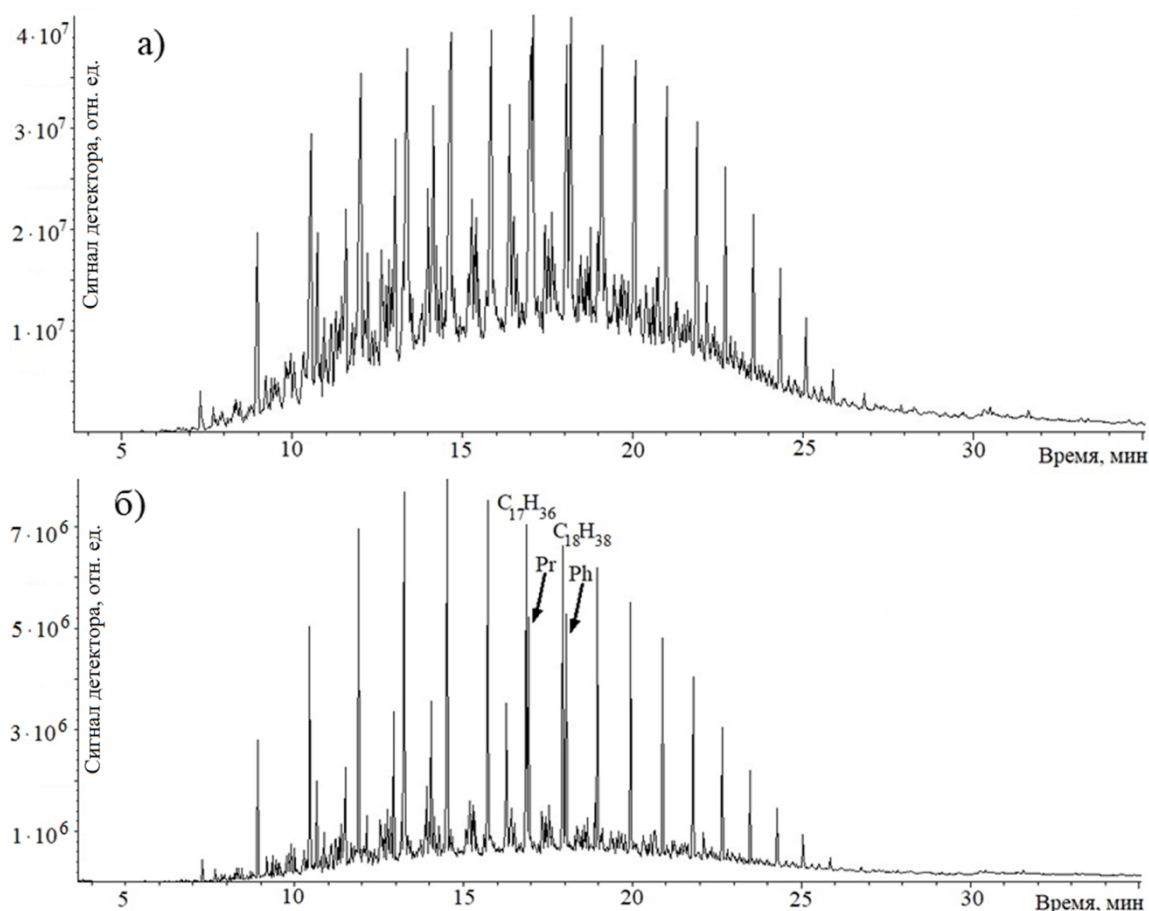


Рисунок 7 – Хроматограммы фракций нефтяных углеводородов с характерным «горбом» неразделенных пиков (а) и с присутствием пиков пристана и фитана (б) (здесь и далее сигнал масс-спектрометрического детектора выражен в относительных единицах отн. ед.)

Эти постоянные компоненты хроматограмм нефтепродуктов могут сильно варьироваться вплоть до отсутствия некоторых из них. В нефтепродуктах, подвергшихся старению, пики n-алканов могут быть только слегка намеченными

на «горбе» или даже вообще отсутствовать. «Горбов» может быть несколько, если проба представляет собой смесь разных видов нефтепродуктов. В общем случае такой вид хроматограмм типичен для нефтепродуктов в различных объектах окружающей среды и может считаться их «отпечатками пальцев». Соотношение н-алканов и изоалканов зависит от степени старения и выветривания нефтепродуктов. Первыми подвергаются биодegradации н-алканы.

ПАУ широко распространены во всех объектах окружающей среды, это связано с тем, что они образуются при неполном сжигании органического вещества и, следовательно, имеют многочисленные источники. К ним относят [63]:

- естественные источники горения (лесные пожары, вулканическая активность и др.);

- источники антропогенного сжигания (сжигание ископаемого топлива, процессы газификации и сжигания угля, сжигание отходов и производство кокса, сажи, каменноугольной смолы, асфальта и нефтяного растрескивания);

- а также распространенный антропогенный источник ПАУ – разлив ископаемых видов топлива, включая нерафинированные (сырая нефть) и нефтепродукты (например, бензин).

Многие ученые [28, 64-71] объединяют все источники, относящиеся к процессам горения (первые два пункта) в один – пирогенный, а связанные с использованием нефти и продуктов ее переработки, – в петрогенный. С другой стороны, выделяют техногенные и природные источники [28, 72]. Такое множество подходов делает определение источников поступления ПАУ более детальным, разносторонним, информативным для исследователей.

Известно [63], что пиролитические и петрогенные источники имеют различное распределение ПАУ. В результате высокотемпературных процессов горения образуются смеси ПАУ, которые независимо от сжигаемого горючего материала имеют близкие соотношения компонентов. Здесь преобладающими соединениями ПАУ являются неалкилированные соединения и присутствуют только относительно небольшие уровни алкилированных гомологов. Напротив, смеси ПАУ в ископаемых топливах содержат более высокие уровни

алкилированных представителей, чем соответствующих неалкилированных представителей. Состав и строение образованных ПАУ зависит от температуры источника их образования. В установках сжигания преобладают ПАУ с относительно высокой молекулярной массой с тремя конденсированными кольцами или более, тогда как моно-, би- и трициклические ароматические соединения наиболее распространены в смесях ископаемого топлива.

Степень «антропогенности» ПАУ обычно оценивается как отношение так называемых «техногенных» ПАУ к «естественным» [28]. Высокомолекулярные ПАУ с большим количеством ароматических колец считаются техногенными, а низкомолекулярные ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами являются естественными. [72]. Значения отношения низкомолекулярных ПАУ к высокомолекулярным, меньшее 1, указывают на загрязнение исследуемого объекта ПАУ техногенного происхождения.

Состав полициклических ароматических углеводородов, выраженный отношением концентраций каждого из найденных ПАУ к концентрации бензо[а]пирена, в литературных источниках принято называть профилем ПАУ [74]. Было показано [12, 28, 63], что однотипные источники имеют близкие профили ПАУ, которые меняются при переходе к другому типу источников. Наряду с профилем выделяют некоторые устойчивые «маркерные» сочетания ПАУ, специфичные для источника их поступления в природные объекты. Профиль этих соединений может служить основой для суждений об источниках их происхождения и, соответственно, поступления в природные объекты.

Одним из таких способов установления вероятных источников поступления ПАУ в объекты окружающей среды является способ оценивания по отношениям индикаторных соединений, в том числе суммарный индекс TI_{PAH} (total PAHs index), рассчитываемый по формуле 3 [28], реперные значения которого представлены в таблице 16 [28,29, 63-72]:

$$TI_{\text{PAH}} = \frac{\text{Flu}}{\text{Flu} + \text{Py}} + \frac{\text{An}}{\text{An} + \text{Phe}} + \frac{\text{B[a]A}}{\text{B[a]A} + \text{Chry}} + \frac{\text{In[cd]P}}{\text{In[cd]P} + \text{B[g,h,i]P}} \quad (3)$$

Таблица 16 – Характеристики источников поступления ПАУ

| Отношение ПАУ | Петрогенный источник | Смешанный источник | Пирогенный источник | |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|------------------------|--------------------------------|
| | | | Горение нефтепродуктов | Горение древесины, угля, травы |
| $An/(An+Phe)$ | < 0.1 | - | > 0.1 | |
| $Flu/(Flu+Py)$ | < 0.4 | - | 0.4-0.5 | > 0.5 |
| $B[a]A/(B[a]A+Chry)$ | < 0.2 | 0.2-0.35 | > 0.35 | |
| $In[cd]P/(In[cd]P+B[g,h,i]P)$ | < 0.2 | - | 0.2-0.5 | > 0.5 |
| $(Flu+Py)/(Chry+Phe)$ | < 0.5 | - | > 0.5 | |
| Flu/Py | < 0.4 | - | > 0.4 | |
| T_{PAH} | < 4 | - | > 4 | |

Таким образом, для повышения надежности идентификации происхождения углеводородов при изучении загрязнения объектов окружающей среды компонентами нефтепродуктов необходимо использовать комплекс критериев. Но в свою очередь выявление источников поступления изучаемых групп веществ по фракции ПАУ представляет значительный интерес, поскольку отличается информативностью и большими вариантами градации по сравнению с оценками только по фракции алифатических углеводородов.

1.6 Характеристика донных отложений

Донные отложения – донные наносы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно водного объекта в результате внутриводоемных физико-химических и биохимических процессов, происходящих с веществами как естественного, так и техногенного происхождения [74]. Донные отложения являются важной составляющей водных экосистем, где аккумулируется большая часть органических и неорганических веществ, в том числе наиболее опасных и токсичных [75].

Донные отложения являются накопителем и преобразователем вещества и энергии в водном объекте [59]. Степень накопления гидрофобных органических

веществ в донных отложениях зависит от интенсивности протекания следующих процессов:

- сорбции на неорганических сорбентах, находящихся во взвешенном состоянии (глины, оксиды железа, алюминия, кремния и др.) с последующим осаждением на дно водного объекта;
- сорбции на сорбентах, непосредственно входящих в состав донных отложений;
- сорбции органическими соединениями (в первую очередь, гумусовыми веществами);
- аккумуляция гидробионтами с последующей седиментацией продуктов их жизнедеятельности и отмирания; претерпевая деструкцию, последние достигают дна и служат пищей для бентосных организмов.

Интенсивность сорбции веществ, например, нефтепродуктов, в донных отложениях зависит от ряда факторов, приоритет которых можно расположить в следующей последовательности (в порядке уменьшения влияния): площадь поверхности частиц сорбента; содержание органических веществ; размеры частиц.

Одна из классификаций донных отложений по вещественному составу (соотношению и сочетанию минеральной и органической составляющих) предложена в работе [76]. Донные отложения делятся на:

- органический сапропель (илистое перегнившее отложение растительного и животного происхождения) содержит более 50 % органического вещества, органического углерода – 20-25 %, фосфора – 0.35-0.45 %;
- органо-минеральный сапропель содержит 30-50 % органического вещества, до 20 % органического углерода, 0.25-0.30 % фосфора;
- минеральный содержит 1.5-15 % органического вещества, 10-12 % хомогенного карбонатного вещества.

Согласно гранулометрической классификации [77], граничные размеры фракций составляют (в мм): более 100 – валуны, 100-10 – галька, 10-1 – гравий, 1.0-0.1 – песок, 0.1-0.01 – алевритовый ил, менее 0.01 – пелитовый (глинистый)

ил. Осадки разделяются на моногранулярные, бигранулярные (или переходные), тригранулярные (миктиты) и полимиктиты в зависимости от числа групп размерных фракций, слагающих более 75 % массы пробы. Исходя из приведенных классификаций, сорбционная способность донных отложений возрастает от песка к глинистому илу.

Большую роль в аккумуляции нефтепродуктов играют седиментационные процессы: в присутствии взвешенных веществ количество сорбированной фракции нефтепродуктов возрастает, а химический состав остается идентичным продуктам, поступающим в водный объект [59]. Поскольку значительная часть НП находится в эмульгированном и сорбированном взвешенными веществами состоянии и подвергается седиментации без существенной трансформации их состава, наблюдается интенсивное накопление их на дне, где процессы биохимического окисления протекают гораздо менее интенсивно. Поэтому донные отложения используют в качестве индикаторов при оценке загрязнения водных объектов, идентификации источников загрязнения; для оконтуривания зоны распространения отдельных загрязняющих веществ, определения характера, степени и глубины проникновения специфических загрязняющих веществ в донные отложения, изучения закономерностей процессов самоочищения, расчета элементов баланса, для определения источников вторичного загрязнения и учета воздействия антропогенного фактора [78].

Таким образом, изучение процессов загрязнения донных отложений является важной и неотъемлемой частью мониторинга водных объектов, поскольку информация о содержании веществ в них является наиболее показательной для определения природы и возможного источника загрязнения.

1.7 Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях

Нефть и нефтепродукты представляют собой сложные смеси различных по природе компонентов, концентрации которых различаются на несколько порядков. Поэтому задачи определения НП в водах, донных отложениях, почвах,

воздухе, растительном материале, гидробионтах исключительно сложные. Для их решения привлекают самые разнообразные методы предварительного выделения, разделения, концентрирования и конечного определения.

Применение широко распространенных методов анализа, в которых за «нефтепродукты» принимают суммарное содержание всех органических веществ, извлекаемых каким бы то ни было растворителем, не является информативным с точки зрения обнаружения конкретных групп веществ, включая ПАУ [79]. К таким методам относят гравиметрический [80-87], люминесцентный [80, 82, 88], УФ-спектрофотометрический [79, 89]. Следовательно, при определении НП в объектах окружающей среды целесообразно применять селективные методы.

Определение разных компонентов нефтепродуктов включает, как правило, стадии их выделения и концентрирования целевых соединений и их групп, а также отделения мешающих веществ. В литературе описан ряд методов концентрирования при определении органических веществ: жидкофазная, твердофазная, сверхкритическая флюидная и газовая экстракция, различные хроматографические методы (адсорбционная, распределительная, осадочная и газовая хроматография). Мешающие определению НП вещества чаще всего отделяют методом колоночной или тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия, силикагеле или флоризиле. В методе тонкослойной хроматографии стадии концентрирования НП и отделение мешающих определению веществ сочетаются.

Определение нефти и нефтепродуктов в воде можно осуществлять дифференциальными (газовая, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия) или интегральными (гравиметрия, УФ- и ИК-спектрофотометрия, люминесценция) методами, причем последние методы проще и удобнее для проведения наблюдений за состоянием нефтяного загрязнения водоемов и в основном применяются в рутинном анализе (при работах по мониторингу в том числе). Однако ни один из перечисленных методов не позволяет получить полную картину качественного состава НП,

присутствующих в природных водах. Для исчерпывающей оценки нефтяного загрязнения необходимо применять группу методов [79].

1.7.1 Флуориметрический метод

Флуориметрический метод основан на экстракции нефтепродуктов гексаном, очистке при необходимости экстракта с последующим измерением интенсивности его флуоресценции, возникающей в результате оптического возбуждения [79]. Метод отличается высокой чувствительностью (нижняя граница диапазона измерений 0.005 мг/дм^3), экспрессностью, малыми объемами анализируемой пробы (100 см^3) и отсутствием значимых мешающих влияний липидов. При возбуждении в ближней УФ, а тем более в видимой области спектра, флуоресцируют только полициклические углеводороды. Поскольку их доля мала и зависит от природы НП, наблюдается очень сильная зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта. Таким образом, флуориметрический метод определения нефтепродуктов, основанный на регистрации эмиссии в видимой области спектра, не пригоден для массовых аналитических измерений, также с помощью этого метода определяются не только нефтепродукты как таковые, но и многие другие флуоресцирующие органические соединения иного происхождения.

В [90] описан способ, заключающийся в экстракции НП из образца хлороформом или метиленхлоридом, концентрировании экстракта и его очистке методом колоночной хроматографии и измерении интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Диапазон определяемых массовых долей $0.005\text{-}20 \text{ мг/г}$.

1.7.2 Метод ИК-спектроскопии

Для мониторинга загрязнения природных объектов нефтяными углеводородами наиболее распространен метод ИК-спектроскопии, который позволяет определять сумму алифатических углеводородов и ПАУ. При этом измеряемый суммарный аналитический сигнал принадлежит как нефтяным

углеводородам антропогенного происхождения, так и продуцируемым гидробионтами [91].

Соответствующие методики анализа основаны на экстракции нефтепродуктов из высушенной пробы органическим растворителем, очистке экстракта от полярных соединений методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия и последующей регистрации ИК-спектра в области 2700-3200 см^{-1} , обусловленного валентными колебаниями CH_3 - и CH_2 -групп алифатических и нафтеновых соединений, боковых цепей ароматических углеводородов, а также связей С-Н ароматических соединений [79].

Способ [92] основан на экстракции НП (суммы неполярных и малополярных углеводородов: алифатических (разветвленных и неразветвленных цепей) и циклических ненасыщенных) из почвы четыреххлористым углеродом при комнатной температуре. Концентрация углеводородов в пробе почвы определяется по оптической плотности, измеренной на ИК-спектрометре. Способ позволяет определить валовое содержание НП в пробах почвы в диапазоне от 25 до 950 мг/кг.

В [93] описан способ, который заключается в экстракции НП из почв и донных отложений четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении НП от сопутствующих органических соединений других классов, и количественном определении НП по интенсивности поглощения в ИК-области спектра $(2930 \pm 70) \text{ см}^{-1}$. Диапазон определяемых массовых долей от 50 до 100000 мг/кг.

Метод определения содержания НП в почве с использованием спектроскопии в ближней инфракрасной области (800-2400) нм в диапазоне значений массовой доли НП от 0.1 до 10.0 % представлен в [94].

В [95] приведена процедура определения НП в пробах морских донных отложений. Методика предусматривает следующие этапы: перевод НП в раствор путем полного разложения проб ацетоном и метиленхлоридом с последующим осушением смеси реагентов и переводом сухого остатка в определенное количество четыреххлористого углерода; измерение концентрации НП в растворе

методом ИК-спектрометрии (полоса 2926 см^{-1}). Способ позволяет определять массовые доли НП в диапазоне от 5 до 100 мкг/г.

В [88] описан способ определения НП, который основан на извлечении их из донных отложений экстракцией ацетоном и хлорформом, концентрировании и хроматографическом разделении экстракта в тонком слое оксида алюминия в системе подвижных растворителей гексан-четырёххлористый углерод-ледяная уксусная кислота. Компоненты нефтепродуктов элюируют из соответствующих зон оксида алюминия на пластинке и в элюатах количественно определяют углеводороды по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных ($-\text{CH}_3$) групп в ИК-области спектра (полоса 2926 см^{-1}). Методика позволяет определять массовые доли углеводородов в диапазоне от 0.02 до 0.07 мг/г с.о. в пробах донных отложений.

Преимущество метода ИК-спектроскопии – меньшие потери легких фракций, чем при достаточно чувствительном определении нефтепродуктов другими способами. Основное достоинство метода – слабая зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы.

Трудности, возникающие при использовании этого метода, связаны с мешающими влияниями липидов и других полярных соединений при их высоком содержании, при котором оказывается превышенной емкость хроматографической колонки, применяемой для очистки экстракта. Основной же недостаток метода – его неэкологичность, обусловленная применяемым высокотоксичным четыреххлористым углеродом.

1.7.3 Газовая хроматография

Методики определения НП в объектах окружающей среды, основанные на гравиметрии, УФ-спектрофотометрии, флуориметрии и ИК-спектрометрии, позволяют получить информацию о суммарном содержании неполярных и малополярных углеводородов нефтяного происхождения. Однако с помощью этих

методов нельзя идентифицировать индивидуальные углеводороды нефтепродуктов.

Газовая хроматография (ГХ) принадлежит к самым информативным методам обнаружения нефтепродуктов и определения источника их поступления в окружающую среду. Нефтепродукты экстрагируют из пробы гексаном, полученный экстракт очищают методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия и анализируют [79]. Аналитическим сигналом является суммарная площадь пиков на хроматограмме, начиная с н-декана ($C_{10}H_{22}$) и заканчивая н-тетраконтаном ($C_{40}H_{82}$). Градуировка проводится с использованием смеси дизельного топлива и смазочного масла.

В работе [96] предложено определять алифатические углеводороды $C_{10}H_{22}$ - $C_{35}H_{72}$ в донных отложениях методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Диапазон суммарных массовых долей составил от 20 до 50 мкг/г.

Способ [97] оценки содержания углеводородов заключается в экстракционном извлечении НП из пробы донных отложений, очистке экстракта от полярных соединений сорбентом, анализе полученного элюата на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором. Предел определения для индивидуальных соединений углеводородов $C_{10}H_{22}$ - $C_{40}H_{82}$ составил 0.15-0.7 нг/г с.о; степени извлечения – 81.6-92.0 %.

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором позволяет не только определять суммарное содержание НП (как другие методы), но и идентифицировать индивидуальные углеводороды, входящие в состав нефтепродуктов. Последнее обстоятельство дает возможность достоверно обнаружить источник нефтяного загрязнения (определить тип и марку нефтепродукта).

Предложен оригинальный метод идентификации нефтепродуктов по хроматографическим спектрам («отпечаткам пальцев») [98], сравнивая хроматограмму исследуемого образца с хроматограммами нефтепродуктов

различных типов, которые заранее получены и расшифрованы по индексам удерживания Ковача и методом хромато-масс-спектрометрии.

1.7.4 Метод канальной тонкослойной хроматографии

Метод канальной тонкослойной хроматографии (ТСХ) используют для определения нефтепродуктов в полевых условиях [80]. Сущность метода заключается в экстрагировании НП четыреххлористым углеродом. Порцию экстракта 20-100 мм³ вносят в нижнюю расширенную часть «канала», выделенного на пластинке для ТСХ. Пластинку обрабатывают хлороформом в закрытой камере, высушивают на воздухе и подвергают действию паров йода. В границах «канала» углеводороды обнаруживают в виде прямоугольного коричневого пятна, площадь которого оценивают визуально. Нижняя граница концентраций, определяемых этим методом, равна 1 мг/дм³ [79].

1.7.5 Методики определения НП

На основе наиболее распространенных методов определения НП разработано и аттестовано большое число методик измерения их содержания в твердых объектах окружающей среды.

Сведения об аттестованных методиках определения нефтепродуктов в воде различного типа представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Сведения об аттестованных российских методиках определения НП в донных отложениях и почвах

| Методика | Метод | Диапазон, мг/кг | Погрешности |
|---------------------------------|-------------|-----------------|---------------------|
| ФР.1.31.2017.25975 ¹ | Гравиметрия | 50-100000 | (0.17·X+22.0) мг/кг |

¹ ФР.1.31.2012.13169 – номер, присвоенный аттестованной методике при регистрации ее в федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений <http://fundmetrology.ru>, раздел «Сведения об аттестованных методах (методиках) измерений». Реестр создан во исполнение Федерального закона №102-ФЗ от 26.06.2008 г. «Об обеспечении единства измерений» (Статья 20) и стратегии обеспечения единства измерений в России до 2015 г. (п.п. 4.4.8) (Утверждена Приказом Минпромторга России от 17.06.2009 г. № 529).

Продолжение таблицы 17

| Методика | Метод | Диапазон, мг/кг | Погрешности |
|-------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| ФР.1.31.2011.09882 | Гравиметрия | 2-100000 | 18 % |
| ФР.1.31.2013.13828 | Гравиметрия | 1-80 % | 20-30 % |
| ФР.1.31.2007.03821 | Гравиметрия | 20-50000 | 40-52 % |
| ФР.1.29.2012.12493 | Люминесцентный | 15-2000 | 42 % |
| ФР.1.31.2017.27548 | Флуориметрия | 5-20000 | 25-34 % |
| ФР.1.31.2012.13170 [90] | Флуориметрия | 5-20000 | 25-40 % |
| ФР.1.31.2003.00799 | Флуориметрия | 5-20000 | 35-45 % |
| ФР.1.31.2006.02297 | УФ-спектроскопия | 5-5000 | 52-60 % |
| ФР.1.29.2006.02358 | УФ-спектроскопия | 5-5000 | 52-60 % |
| ФР.1.31.2005.01512 | Фотометрия | 14-2000 | 60 % |
| ФР.1.31.2011.11314 | ИК-спектрофотометрия | 40-100000 | 20-35 % |
| ФР.1.31.2015.20429 [95] | ИК-спектрофотометрия | 5-100 | (0.35 X+2.30) мг/кг |
| ФР.1.31.2015.20500 [93] | ИК-спектрофотометрия | 50-100000 | 25-30 % |
| ФР.1.31.2009.06341 | ИК-спектрофотометрия | 5-5000 | 12-31 % |
| ФР.1.31.2005.01715 | ИК-спектрофотометрия | 50-150000 | 30 % |
| ФР.1.31.2013.13829 | Хроматография (ГХ-МС) | 1-1000 | 20-48 % |
| ФР.1.31.2004.01272 | Хроматография (ГХ-МС) | 0.2-2500 | 45-55 % |

Информация о методах измерений, диапазонах и погрешностях приведена согласно федеральному информационному фонду по обеспечению единства измерений [99].

Таким образом, для изучения компонентного состава «летучих» веществ группы нефтепродуктов наиболее информативны методы газовой хроматографии, для интегральной оценки загрязнения нефтепродуктами – методы ИК-спектрометрии, наиболее чувствительны – флуоресцентные методы.

1.8 Методы определения ПАУ в донных отложениях

Поскольку представители группы ПАУ проявляют в разной степени канцерогенные и/или мутагенные свойства, то очевидна необходимость определения каждого вещества отдельно. Также измерение содержания этой группы веществ представляет собой сложную аналитическую задачу, что обусловлено низкими значениями массовых долей, и требует применения высокочувствительных методов определения этих соединений на нанограммовом уровне [100].

Как правило, содержание ПАУ в природных объектах колеблется на уровне нескольких микрограммов на килограмм. Вследствие этого выделение группы ПАУ требует проведения специальной подготовки анализируемых образцов. Алгоритм проведения анализа должен включать экстракцию, очистку, концентрирование, хроматографическое разделение и собственно определение ПАУ [6].

Большие достижения в развитии хроматографических методов анализа позволили облегчить идентификацию и повысить точность определения содержания полициклических ароматических углеводородов. В настоящее время для определения содержания ПАУ применяют несколько хроматографических методов анализа, к которым в первую очередь относятся ГХ, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [6].

1.8.1 Газовая хроматография

Определение большого количества полициклических ароматических углеводородов и выделение некоторых наиболее важных компонентов либо изомеров определенных соединений возможно благодаря применению высокоэффективных колонок в ГХ [6].

При газохроматографическом определении ПАУ применяют в основном два вида детекторов: пламенно-ионизационный (ПИД) [101-106] и масс-спектрометрический (МС) [28, 30, 69, 98, 105, 107-131].

Метод ГХ-МС обладает несколькими преимуществами по сравнению с методом ГХ-ПИД. Идентификацию смеси неизвестных веществ наиболее информативно проводят именно сочетанием хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования (качественный анализ). Более того, при использовании метода внутреннего стандарта для получения результатов количественного анализа метод ГХ-МС позволяет легко отличить сигнал внутреннего стандарта (в большинстве случаев дейтерированного) от сигнала аналита даже в том случае, когда полное разделение пиков не представляется возможным [6].

Недостатком данной группы методов является возможность измерения лишь относительно высоких содержаний ПАУ, также затруднено определение веществ с большой молекулярной массой (и высокой температурой кипения).

1.8.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография

В последние годы жидкостная хроматография для анализа полициклических ароматических углеводородов получила широкое распространение. Даже несмотря на то, что она не позволяет обеспечить более высокую эффективность хроматографической колонки по сравнению с ГХ, использование диодноматричного (ДМ) [111, 132-135], ультрафиолетового (УФ) [136-142] и спектрофлуориметрического (ФЛД) [120, 132-134, 136, 142-152] детекторов позволяет добиться максимально возможной в настоящее время чувствительности и более селективного детектирования ПАУ. Последний из перечисленных является наиболее чувствительным и селективным к ПАУ детектором, поскольку вещества этой группы обладают сильной флуоресценцией при облучении [153]. В таблице 18 приведено сравнение значений пределов обнаружения ПАУ при различных способах регистрации.

Таблица 18 – Сравнение пределов обнаружения ПАУ различными методами

| Метод | [101] | [107] | [153] | [136] | [155] |
|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|---------------------------------|
| Способ регистрации* | ГХ-ПИД | ГХ-МС | ТЭ/ГХ-МС | ВЭЖХ-УФ/ФЛД | ГХ/ИК фурье-спектрометрия |
| Предел обнаружения (для отдельных веществ группы ПАУ) | 0.1-425 мкг/дм ³ в воде | 660 мкг/кг в донных отложениях 10 мкг/дм ³ в воде | 0.01-0.5 мг/кг в донных отложениях | ФЛД 0.01-0.1 мкг/дм ³ УФ 0.2-2 мкг/дм ³ в воде | 2-25 мкг/дм ³ в воде |
| *ТЭ – термическая экстракция | | | | | |

Для детектирования ПАУ при помощи ФЛД используют облучение/эмиссию при длинах волн, позволяющих получить максимальный аналитический сигнал для аналитов. В таблице 19 приведены условия регистрации ПАУ по данным ряда источников [120, 132-134, 143-152].

Таблица 19 – Условия регистрации ПАУ (длины волн возбуждения/эмиссии, нм)

| Вещество | Условия детектирования из различных источников (Ex/Em, нм) | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | [120] | [132] | [133] | [134] | [143] | [144] | [145] | [146] | [147] | [148] | [149] | [150] | [151] | [152] | |
| Naph | - | 245/350 | 270/323 | 280/330 | 220/330 | 265/304 | 220/330 | 280/355 | 224/330 | 224/330 | 269/327 | 220/330 | 280/350 | 280/330 | |
| Ace | - | | | | 275/330 | 254/348 | 226/359 | | 280/320 | 210/314 | 250/328 | 210/330 | 280/325 | - | |
| Fl | - | | | | 270/310 | 265/304 | | | | | | | | 280/330 | |
| Phe | - | 260/420 | 252/370 | 246/370 | 250/365 | 254/348 | 270/323 | 250/420 | 250/350 | 250/368 | 250/375 | 250/363 | 280/365 | - | |
| An | - | | 252/402 | 250/406 | 250/400 | | 250/370 | | 249/380 | | 250/405 | 260/420 | 250/375 | | |
| Flu | 233/420 | | 280/460 | 280/450 | 365/462 | 286/464 | 250/406 | | 281/436 | 252/402 | 237/440 | | 250/460 | - | |
| Py | - | 265/380 | 270/390 | 270/390 | 270/390 | | 280/460 | 270/390 | 270/385 | 237/440 | 270/376 | 270/400 | 265/380 | 270/390 | |
| B[a]A | - | | | 285/390 | 265/380 | 267/363 | 270/390 | | 270/390 | | 270/385 | | | 265/380 | 265/380 |
| Chry | - | | | 270/380 | | 270/390 | 265/380 | | | | | | | | |
| B[b]F | 255/420 | 290/430 | 290/410 | 290/430 | 300/450 | 304/411 | 290/410 | 290/410 | 255/420 | 290/440 | 270/415 | 290/400 | - | | |
| B[k]F | 290/430 | | | | 270/410 | 295/406 | | | | | | | 290/420 | 290/430 | |
| B[a]P | | | | | 290/410 | | | | | | | | 290/410 | 290/430 | |
| DB[a,h]A | - | 290/410 | 290/410 | 290/410 | 290/420 | 295/496 | 300/465 | 234/453 | 293/485 | 290/420 | 290/420 | 260/500 | 290/410 | | |
| B[g,h,i]P | 230/450 | | | | | | | | | | | | 290/420 | - | |
| In[cd]P | 300/500 | | | | | | | | | | | | 290/500 | 300/500 | 290/500 |

- Не определяли в данной работе

В настоящее время именно метод высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием широко применяется для определения низких концентраций ПАУ в объектах окружающей среды.

1.8.2 Способы подготовки проб для определения ПАУ в твердых образцах

К наиболее трудным стадиям аналитического процесса определения загрязняющих веществ в твердых образцах относится извлечение примесей токсичных веществ из донных отложений [156]. Главными способами извлечения загрязняющих веществ из донных отложений являются: термодесорбция [108], извлечение в аппарате Сокслета [28, 56, 70, 109, 116-119, 132, 137, 159], экстракция при помощи механического перемешивания [30, 104, 105, 108, 110, 120-123, 132, 134], экстракция ультразвуковой (УЗ) обработкой [105, 111-113, 124, 132, 138], экстракция в микроволновом поле [103, 106, 125, 126], ускоренная экстракция растворителями [69, 102, 113, 114, 127-129, 157, 158], сверхкритическая флюидная экстракция [103, 112, 116, 117, 130, 139], мицеллярная экстракция [131, 135, 140-142].

Анализ экстрактов донных отложений хроматографическими методами всегда осложнен наличием соэкстрагирующихся веществ (в том числе предельных углеводородов), часто превышающих общее количество ПАУ на несколько порядков. Для повышения селективности анализа (во избежание перекрывания хроматографических пиков веществ этих классов) применяют различные техники выделения соединений группы ПАУ: тонкослойная хроматография (ТСХ) [114], колоночная хроматография [28, 30, 57, 70, 105, 108, 110, 113, 117, 118, 121, 122, 124, 125, 127, 128, 133, 137, 157, 160], твердофазная экстракция (ТФЭ) [104, 126, 134, 138, 158, 160].

В таблице 20 приведен обзор различных вариантов подготовки проб [28, 30, 56, 57, 69, 70, 102-106, 108, 110-112, 116-131, 133-135, 137-142, 146, 157-160].

Таблица 20 – Обзор способов подготовки проб донных отложений

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|--|--|---|--|------------------|---|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения | Экстракция в аппарате Сокслета (метиленхлорид-метанол (3:1 по объему), 8 ч, концентрирование) | Не применялась | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 27-323 мкг/кг; степени извлечения 80-95 % | [109] |
| 13 приоритетных ПАУ + 15 производных | Донные отложения лиофилизированные 100 г | Экстракция в аппарате Сокслета (метиленхлорид (400 см ³), 2-4 сут.), концентрирование до 20 см ³ | Микроколонка (флоризил, подготовка (метанол (40 см ³), пентан (20 см ³)), элюирование (пентан (100 см ³)) | ВЭЖХ-УФ (254 нм) | Интервал определяемых массовых долей 0.1-514.8 нг/г | [137] |
| 16 приоритетных ПАУ + алифатические углеводороды | Донные отложения лиофилизированные 2 г | Экстракция в аппарате Сокслета (метиленхлорид-метанол (50 см ³ , 3:1 по объему), 8 ч, концентрирование) | Колоночная хроматография (силикагель, оксид алюминия, сульфат натрия); элюирование (гексан (60 см ³); гексан-метиленхлорид (30 см ³ , 9:1 по объему)), концентрирование | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 341-1093 мкг/кг | [28] |
| 15 приоритетных ПАУ | Донные отложения, почва 2.5 г | Экстракция в аппарате Сокслета (гексан-ацетон (200 см ³ , 3:1 по объему), 24 ч), концентрирование | Колоночная хроматография (силикагель (0.5 г), цианопропиловый материал (0.5 г), сульфат натрия (1 г), гексан-метиленхлорид (6:1 по объему, 7 см ³)), концентрирование | ГХ-МС | Предел обнаружения: 0.2-2.3 пг/мм ³ ; предел определения: 0.8-8.7 пг/мм ³ | [117] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|--|--|---|---|-----------------|---|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 12 приоритетных ПАУ + алифатические углеводороды | Донные отложения | Экстракция в аппарате Сокслета (гексан-метиленхлорид (250 см ³ , 1:1 по объему), 8 ч, активированная медь) | Колоночная хроматография (силикагель, оксид алюминия, сульфат натрия); элюирование (гексан (20 см ³); гексан-метиленхлорид (30 см ³ , 9:1 по объему); гексан-метиленхлорид (20 см ³ , 1:1 по объему)), концентрирование | ГХ-ПИД ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей ПАУ 29-1820 мкг/г; нефтепродуктов 11-6900 мкг/г | [70] |
| 16 приоритетных ПАУ | Почва 20 г | Экстракция в аппарате Сокслета (метиленхлорид, активированная медь (0.5 г), 48 ч), концентрирование до 0.5 см ³ | Колоночная хроматография (силикагель, оксид алюминия, сульфат натрия), гексан-метиленхлорид (20 см ³ , 1:1 по объему), концентрирование | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 127-10600 нг/г | [118] |
| 4 приоритетных ПАУ | Донные отложения естественной влажности 5 г | Экстракция в аппарате Сокслета (этилацетат-гексан (150 см ³ , 2:8 по объему), 18 ч; концентрирование до 0.5 см ³ , замена растворителя (ацетонитрил)) | Не применялась | ЖХ-МС/МС | Предел определения: 32-769 мкг/дм ³ | [119] |
| 16 приоритетных ПАУ | Почва 2 г | Экстракция в аппарате Сокслета (гексан-ацетон (65 см ³ , 1:1 по объему), 24 ч), концентрирование, замена растворителя (циклогексан (2 см ³)) | Колоночная хроматография (силикагель, гексан-ацетон (2 см ³ , 1:1 по объему)); концентрирование, замена растворителя (ацетонитрил (2 см ³)) | ВЭЖХ- ФЛД/ДМ | Предел обнаружения: 1.0-9.5 мкг/дм ³ (ДМ), 0.01-0.1 мкг/дм ³ (ФЛД); степени извлечения 30-94 % | [133] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|-----------------------|---|---|--|-----------------------|--|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения лиофилизированные 10 г | Экстракция в аппарате Сокслета (гексан-метиленхлорид (250 см ³ , 1:1 по объему), 8 ч); концентрирование; активированная медь (1-2 г), 24 ч | Колоночная хроматография (силикагель (10 г), оксид алюминия (10 г), сульфат натрия (1 г)), гексан-метиленхлорид (30 см ³ , 9:1 по объему), концентрирование, замена растворителя (ацетонитрил (1 см ³)) | ВЭЖХ-ФЛД/УФ | Интервал определяемых массовых долей 107.87 - 516.18 нг/г; предел обнаружения: 0.1-1 нг/г | [159] |
| 6 приоритетных ПАУ | Почва высушенная 20 г | Механическое перешивание (2-метоксиэтанол (25 см ³), 15 мин), промывка (2-метоксиэтанол ((10+15) см ³)), разбавление (деионированная вода (110 см ³)) | ТФЭ С8 (кондиционирование (гексан (5 см ³), метанол (5 см ³), деионированная вода (5 см ³)); элюирование (пентан (2 см ³))) | ГХ-ПИД | Предел определения 15-35 мкг/кг | [104] |
| 13 приоритетных ПАУ | Донные отложения лиофилизированные | Механическое перешивание (метиленхлорид (45 мин)) | Колоночная хроматография (силикагель, пентан, пентан-метиленхлорид, метанол-метиленхлорид) | Термо-десорбция-ГХ-МС | Степени извлечения > 60 % | [108] |
| 6 приоритетных ПАУ | Донные отложения 1 г | Механическое перешивание (30 мин, метиленхлорид (2×30 см ³)); концентрирование, замена растворителя (ацетонитрил (0.5 см ³)) | Не применялась | ВЭЖХ-ФЛД/МС | Предел определения 0.004-0.3 мкг/дм ³ (ФЛД); 0.006-0.7 мкг/дм ³ (МС) | [120] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения лиофилизированные 1 г | Экстракция (метанол (50 см ³), механическое перемешивание (5 мин), ультразвуковая обработка (20 мин)) | ТФЭ (кондиционирование (метанол (3 см ³)), промывка (вода), концентрирование досуха, замена растворителя (ацетонитрил (0.5 см ³)) | ВЭЖХ-ФЛД/ДМ | Предел обнаружения 0.080-0.650 мг/кг с.о. (ДМ); 0.001-0.150 мг/кг с.о. (ФЛД) | [134] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|---|---|---|--|----------|--|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения 10 г | Обезвоживание сульфатом натрия (10 г); механическое перешивание (120 об/мин, 16 ч, метиленхлорид (50 см ³)); концентрирование, замена растворителя (циклогексан (2 см ³)) | Колоночная хроматография (активированная медь (0.1 г), силикагель (10 г), сульфат натрия (2 г), пентан (15 см ³), метиленхлорид-пентан (50 см ³ , 2:3 по объему)); концентрирование | ГХ-МС | Предел определения 0.02-11 нг/г | [121] |
| 23 ПАУ (16 приоритетных ПАУ+7 производных) + алифатические углеводороды | Донные отложения естественной влажности 20 г | Обезвоживание сульфатом натрия, механическое перемешивание (3×12 ч, метиленхлорид ((60+(2×30)) см ³)) | Колоночная хроматография (силикагель (5 г), окись алюминия (3 г), активированная медь (1 г): гексан-метиленхлорид (50 см ³ , 1:1 по объему); гексан (30 см ³)) | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 78-25000 нг/г с.о. | [30] |
| 18 ПАУ (16 приоритетных ПАУ+ бензо[е]пирен, перилен) | Почва 10 г | Механическое перемешивание (3×5 мин, метиленхлорид (3×15 см ³)) | Фильтрование (Florisil) | ГХ-МС/МС | Предел обнаружения: 20 нг/г | [123] |
| 4 приоритетных ПАУ | Почва высушенная 1 г | Экстракция (гексан (20 см ³) 1 ч, 68 °С | Колоночная хроматография (силикагель, гексан (30 см ³), концентрирование досуха, разбавление (гексан (1 см ³)) | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей от 2 нг/кг до 4 мг/кг; предел определения: 2·10 ⁻³ мкг/кг | [122] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|-----------------------|---|--|--|---------------------------|--|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 16 приоритетных ПАУ | Почва 20 г | Механическое перемешивание (ацетон (50 см ³) 1 ч, петролейный эфир (2×50 см ³) 2×2 ч) | Резкстракция через деионизированную воду (400 см ³); колоночная хроматография (силикагель); концентрирование | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 1.71-4.97 мкг/кг с.о.; предел обнаружения 0.0004 мкг/кг | [110] |
| 16 приоритетных ПАУ | Почва | Ультразвуковая обработка (метиленхлорид, 1×45 мин, 1×30 мин), концентрирование, замена растворителя (ацетонитрил (4 см ³)) | ТФЭ С18 (кондиционирование (метанол (3 см ³), изопропанол-вода (1:9 по объему, 2×3 см ³), образец, промывка (метанол-вода (3 см ³ , 1:1 по объему)), элюирование (ацетонитрил (3 см ³)) | ВЭЖХ-УФ (254 нм) | Интервал определяемых массовых долей 0.1-150.6 мкг/кг | [138] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения естественной влажности 10 г | Ультразвуковая обработка (5×15 мин, (5×20 см ³) ацетонитрил); перераспределение экстракта (экстракт-вода-бензол (10:10:1 по объему); концентрирование досуха, замена растворителя (ацетонитрил (4 см ³)) | Тонкослойная хроматография, УФ 254 нм (силикагель, ацетон-гексан (20:35 по объему)); элюирование (ацетонитрил (2×2 см ³)); колонка (активированная медь (0.5 г), ацетонитрил (2×1 см ³)) только для ГХ-МС | ВЭЖХ-ДМ (254 нм) ГХ-МС | Предел обнаружения: 0.10-0.70 мкг/см ³ (ВЭЖХ-ДМ); 0.05-0.30 мкг/см ³ (ГХ-МС) | [111] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения почва высушенные 1 г | Механическое перемешивание (метиленхлорид (15 см ³), 30 мин), (12 ч), ультразвуковая обработка (30 мин); повторная экстракция (метиленхлорид (25 см ³)); концентрирование (0.5 см ³) | Колонка С18 (пентан-метиленхлорид (10 см ³ , 75:25 по объему)); концентрирование (0.3 см ³) | ГХ-МС ГХ-ДИП | Интервал определяемых массовых долей 0.001-1.952 мкг/г | [105] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|---|--|---|---|-------|---|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 16 проириетных ПАУ + алифатические углеводороды | Донные отложения естественной влажности 15 г | Ультразвуковая обработка (гексан-ацетон (3×100 см ³ , 1:1 по объему), 3×10 мин); концентрирование | Колоночная хроматография (активированная медь, силикагель, оксид алюминия, сульфат натрия); гексан (10 см ³); гексан-метиленхлорид (10 см ³ , 10:1 по объему) | ГХ-МС | Предел обнаружения: 1 мкг/кг ПАУ; 2 мкг/кг алифатические углеводороды; предел определения: 3 мкг/кг ПАУ; 6 мкг/кг алифатические углеводороды | [113] |
| ПАУ + алифатические углеводороды | Донные отложения естественной влажности 100 г | Обезвоживание сульфатом натрия (40 г); ультразвуковая обработка (метиленхлорид (200 см ³ , 90 мин; метиленхлорид (100 см ³ , 60 мин); концентрирование почти досуха, замена растворителя (гексан (5см ³)) | Колоночная хроматография (оксид алюминия (2.5 г), силикагель 62 (2.5 г), силикагель 923 (5 г); гексан; гексан-метиленхлорид (70:30 по объему)); концентрирование до 0.5 см ³ | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 1-137 мг/кг | [124] |
| 16 проириетных ПАУ + алифатические углеводороды | Донные отложения естественной влажности 15 г | Кипячение с обратным холодильником (гидроксид калия в метаноле (0.5 М-ный, 100 см ³), 12 ч); жидкостно-жидкостная экстракция (гексан (3×50 см ³); концентрирование | Колоночная хроматография (активированная медь, силикагель, оксид алюминия, сульфат натрия); гексан (10 см ³); гексан-метиленхлорид (10 см ³ , 10:1 по объему)) | ГХ-МС | Предел обнаружения: 1 мкг/кг ПАУ; 2 мкг/кг алифатические углеводороды; предел определения: 3 мкг/кг ПАУ; 6 мкг/кг алифатические углеводороды | [113] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|---------------------------------------|--|--|---|----------|--|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 15 приоритетных ПАУ | Донные отложения естественной влажности 20 г | Обезвоживание сульфатом натрия (60 г); экстракция в стеклянной колонке (метиленхлорид ((50+100+50) см ³), концентрирование, замена растворителя (гексан (10 см ³)) | Колоночная хроматография (сульфат натрия, силикагель (5 см), силикат калия (5 см), силикагель + 40 %-ная фосфорная кислота (5 см), сульфат натрия; гексан-метиленхлорид ((50+100+50) см ³ , 93:7 по объему)); очистка активированной медью (4 ч) | ВЭЖХ-ФЛД | Предел определения: 50-250 нг/см ³ ; интервал определяемых массовых долей 75-1500 нг/г; степени извлечения 70-100 % | [146] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения лиофилизированные 0.5 г | ТФЭ (образец + силикагель, химически связанный с C ₁₈ (0.5 г), силикагель (1 г), сульфат натрия (1 г), флоризил (1.75 г), активированная медь (1 г), метиленхлорид (20 см ³)) | | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 67.29-196.99 нг/г с.о. | [160] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения 1 г | Микроволновая экстракция (циклогексан-ацетон (20 см ³ , 1:1 по объему), 100 °С, 10 мин), концентрирование | Колоночная хроматография (силикагель (7 г), сульфат натрия (2 г)); гексан ((10+5) см ³), бензол ((5+10) см ³), концентрирование | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 0.13-24.5 мкг/г | [125] |
| 12 приоритетных ПАУ + производных ПАУ | Почва 0.1 г | Микроволновая экстракция (циклогексан-ацетон (15 см ³ , 1:1 по объему), 120 °С, 20 мин), концентрирование | Не применялась | ГХ-ПИД | Интервал определяемых массовых долей 1.3-14.6 мкг/г | [106] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|---|---|--|--|-------|---|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 5 приоритетных ПАУ | Донные отложения 5 г | Микроволновая экстракция (гидроксид калия-метанол (1 М-ный, 30 см ³), 100 °С, 30 мин), вода (100 см ³) | ТФЭ (кондиционирование (метиленхлорид (5 см ³), метанол (5 см ³), промывка (вода (10 см ³)), элюирование (метиленхлорид (8 см ³))), концентрирование, замена растворителя (метанол (100 мм ³)) | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 1.51-24.7 нг/г | [126] |
| Нефтяные углеводороды | Почва 10-15 г | Ускоренная экстракция растворителем (метиленхлорид-ацетон, 175 °С, 8 мин, 10 МПа) | Колоночная хроматография (сульфат натрия (5 г), силикагель (5 г), метиленхлорид (20 см ³)) | ГХ-МС | Предел определения: 50-100 мг/кг | [127] |
| 16 приоритетных ПАУ, производные ПАУ + алифатические углеводороды | Почва лиофилизированная 1-12 г | Ускоренная экстракция растворителями (100 °С, 13 МПа, активированная медь, сульфат натрия, метиленхлорид), концентрирование | Колоночная хроматография Очистка от липидных соединений (оксид алюминия, метиленхлорид); разделение фракций (силикагель, гексан, гексан-метиленхлорид (2:1 по объему)); концентрирование | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 0.01-272 мг/г | [128] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения естественной влажности 15 г | Ускоренная экстракция растворителями (метиленхлорид, 2×5 мин, 100 °С, 10 Мпа), концентрирование | Колоночная хроматография (оксид алюминия (10 г) + силикагель (20 г), пентан-метиленхлорид (20 см ³ , 1:1 по объему)), концентрирование, замена растворителя (гексан (1 см ³)) | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 66-16500 мкг/г | [157] |
| 12 приоритетных ПАУ | Пыль | Ускоренная экстракция растворителями (метиленхлорид, 3×5 мин, 100 °С, 10 Мпа), концентрирование | Не применялась | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 53.5-139.6 мг/кг | [115] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|--|--|---|--|-----------|---|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 9 приоритетных ПАУ | Донные отложения лиофилизированные 2-3 г | Ускоренная экстракция растворителями (гексан-ацетон (35 см ³ , 3:2 по объему), 100 °С, 14 МПа) | Предварительная очистка – колоночная хроматография (оксид алюминия (5 г)). Колоночная хроматография (силикагель (3 г), гексан-метиленхлорид (1:1 по объему)). Очистка активированной медью (УЗ, 30 мин). | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 53-82 мг/кг | [114] |
| 16 приоритетных ПАУ + 13 производных ПАУ | Донные отложения | Ускоренная экстракция растворителями (метиленхлорид-ацетон (1:1 по объему), 120 °С, 10 мин, 10 МПа), концентрирование | Картридж (оксид алюминия (6 см), силикагель (12 см), сульфат натрия (2 см)); | ГХ-МС | Предел определения: 1.75-28.04 нг/г | [129] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения | Ускоренная экстракция растворителями (в присутствии силикагеля) | Элюирование с силикагеля (уксусная кислота-толуол (5:95 по объему)) | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 1-12000 мкг/кг; Степени извлечения 47-100 % | [69] |
| 16 приоритетных ПАУ | Почва 2 г | Ускоренная экстракция растворителями (130 °С, 13 МПа, 10 мин, активированная медь (2 г), сульфат натрия (2 г), метиленхлорид); концентрирование | Не применялась | ГХ-МС/ДИП | Интервал определяемых массовых долей 10-440 мкг/г | [102] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|--|---|--|---|------------------|--|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 16 приоритетных ПАУ + 2 производных ПАУ + алифатические углеводороды | Донные отложения лиофилизированные 1 г | Ускоренная экстракция растворителями (гексан-ацетон (1:1 по объему), 100 °С, 14 МПа), концентрирование | ТФЭ (элюирование (пентан (0.5 + 1 см ³), гексан-изопропанол (6 см ³ 97:3 по объему))), концентрирование | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей: 31-383 мг/кг алифатические углеводороды; 3-307 мг/кг ПАУ | [158] |
| 16 приоритетных ПАУ + 2 производных ПАУ | Донные отложения 10 г | Сверхкритическая флюидная экстракция (углекислый газ (25 см ³), 80-110 °С, 40 МПа, 1.5 мин) | Не приведено | ГХ-МС | Интервал определяемых массовых долей 10-620 мкг/кг | [112] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения, почва | Сверхкритическая флюидная экстракция (вода, 300 °С, 29 МПа, 20 мин), жидкостная экстракция (метиленхлорид (4×10 см ³), концентрирование | Не применялась | ГХ-МС | Предел обнаружения: 0.40-1.70 нг/г | [130] |
| 15 приоритетных ПАУ | Донные отложения, почва 2.5 г | Сверхкритическая флюидная экстракция (диатомовый пелит (3 г), активированная медь (0.5 г), циклогексан-ацетон (60 см ³ 6:4 по объему), 35 мин, 85 °С), концентрирование | Колоночная хроматография (силикагель (0.5 г), цианопропиловый материал (0.5 г), сульфат натрия (1 г), гексан-метиленхлорид (6:1 по объему, 7 см ³)), концентрирование | ГХ-МС | Предел обнаружения: 0.2-2.3 пг/мм ³ ; предел определения: 0.8-8.7 пг/мм ³ | [117] |
| 4 приоритетных ПАУ | Почва, донные отложения | Сверхкритическая флюидная экстракция (вода, 30 мин, 10 МПа, 150 °С) | Не применялась | ВЭЖХ-УФ (254 нм) | Степени извлечения > 95 % | [139] |

Продолжение таблицы 20

| Определяемые вещества | Объект | Краткая схема подготовки пробы | | Метод | Количественные характеристики | Источник |
|-----------------------|--------------------------|---|----------------|--|---|----------|
| | | Извлечение | Очистка | | | |
| 13 приоритетных ПАУ | Донные отложения 0.3-3 г | Мицеллярная экстракция (ультразвуковая обработка (5 мин, 0.2 Мпа, полиоксиэтилен 10-лауриловый эфир (0.1 М-ный, 10 см ³)), фильтрование | Не применялась | ВЭЖХ-УФ (254 нм) | Предел обнаружения: 0.01-0.14 мкг/г | [140] |
| 13 приоритетных ПАУ | Донные отложения 0.8 г | Мицеллярная экстракция (микроволновая обработка (30 мин, полиоксиэтилен 10-лауриловый эфир (0.1 М-ный, 10 см ³)), фильтрование | Не применялась | ВЭЖХ-УФ (254 нм) | Предел обнаружения: 0.01-0.16 мкг/г | [141] |
| 16 приоритетных ПАУ | Донные отложения 0.2 г | Мицеллярная экстракция (микроволновая обработка (30 мин, полиоксиэтилен 10-лауриловый эфир(1.25 %-ный, 10 см ³)), вода (10 см ³), сорбция полиакрилатным волокном (120 мин) | Не применялась | ГХ-МС (десорбция из волокна в инжекторе) | Предел обнаружения: 0.28-7.66 нг/см ³ | [131] |
| 6 приоритетных ПАУ | Донные отложения 0.1 г | Мицеллярная экстракция (микроволновая обработка (6 мин, 90 °С, 180 Вт, 1-гексадецил-3-метил-имидазолий бромид (9 см ³)) | Не применялась | ВЭЖХ-УФ/ФЛД | Предел обнаружения: 0.01-0.59 мкг/дм ³ | [142] |
| 3 приоритетных ПАУ | Донные отложения 0.1 г | Мицеллярная экстракция (микроволновая обработка (6 мин, 90 °С, 180 Вт, 1-гексадецил-3-метил-имидазолий бромид (40 мМ-ный, 5 см ³)) | Не применялась | ВЭЖХ-ДМ | Предел определения: 0.04 мг/кг | [135] |

Таким образом показано, что достижение селективного и чувствительного измерения содержания групп компонентов нефтепродуктов возможно лишь путем отдельного определения после предварительного концентрирования, очистки и разделения на соответствующие фракции.

Анализируя различные техники извлечения, можно выявить следующие особенности этих способов:

- экстракция в аппарате Сокслета является классическим и арбитражным методом выделения ПАУ, что позволяет на простом оборудовании получить высокие степени извлечения целевых соединений. Недостаток этой процедуры в больших расходах растворителей и времени;

- при ультразвуковой обработке расходы растворителей и образцов для подготовки проб соизмеримы со способом механического перемешивания, но данный способ является менее длительным. Однако из-за ограниченного времени контакта между растворителем и пробой, а также постепенного нагрева образца ультразвуковая экстракция может быть не столь эффективной, как другие методы экстракции;

- достоинствами экстракции в микроволновом поле, метода ускоренной экстракции растворителями и извлечения сверхкритическими флюидами являются высокая скорость анализа, малые затраты времени и экстрагента, высокие степени извлечения. Однако эти методы требуют дополнительного дорогостоящего оборудования.

При рассмотрении способов разделения экстрактов на фракции следует отметить, что:

- тонкослойная хроматография является традиционным и простым способом разделения групп веществ. К ее достоинствам следует отнести простоту выполнения, доступность оборудования, экспрессность, наглядность результатов разделения, простоту обнаружения хроматографических зон. Существенный недостаток заключается в сложности полного выделения зоны, содержащей аналиты, а также в потере легколетучих соединений, что может приводить к низкой воспроизводимости результатов анализа;

- колоночная хроматография – наиболее распространенный метод выделения фракций аналитов. При использовании подходящего элюента возможно количественно отделить изучаемую фракцию на колонке. Способ прост, а при применении микроколонок экономичен в расходе сорбента и растворителей;

- твердофазная экстракция может совмещать процессы очистки, концентрирования и замены растворителя. Главный недостаток этого способа – большое количество расходных материалов.

1.8.3 Обзор аттестованных российских методик

Среди множества описанных в литературе вариантов и способов определения ПАУ в донных отложениях или почвах, аттестованных согласно действующим метрологическим требованиям методик измерений содержания ПАУ, в нашей стране имеется лишь около двух десятков.

В методике НДИ 05.12-2007 [161] (ФР.1.31.2007.03548) извлечение 13 ПАУ из проб донных отложений/почв проводят с помощью механического перемешивания со смесью растворителей гексан-ацетонитрил (10:1 по объему). Экстракты концентрируют и подвергают разделению на фракции методом ТСХ на оксиде алюминия (степень активности по Брокману – 2) смесью гексан-четырёххлористый углерод-уксусная кислота (70:30:2 по объему), зону, содержащую ПАУ, элюируют ацетонитрилом. Сконцентрированный экстракт анализируют методом ВЭЖХ с люминесцентным детектированием.

Определение массовой доли бензо[а]пирена по методике ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.39-03 (ФР.1.31.2013.14077) заключается в экстракции осушенных проб метиленхлоридом при помощи перемешивающего устройства. Из сконцентрированного экстракта выделяют фракцию ПАУ методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюирование проводят смесью гексан-метиленхлорид (95:5, или 90:10, или 80:20 по объему), конечный экстракт анализируют методом ВЭЖХ (условия регистрации: длина волны возбуждения – 292 нм, эмиссии – 405 нм) [162].

Определение 4-7-ядерных ПАУ в донных отложениях описано в методике РД 52.24.513-2014 (ФР.1.31.2015.20591). Пробу экстрагируют при механическом перемешивании ацетоном, затем гексаном. Сконцентрированный экстракт разделяют на фракции методом ТСХ на оксиде алюминия. Элюирование аналитов проводят гексаном. Интенсивность люминесценции конечных экстрактов измеряют с помощью флуориметра – условия регистрации: длины волн возбуждения – 300-360 нм, эмиссии – 430-480 нм [163].

В таблице 21 приведен обзор российских аттестованных методик определения ПАУ в донных отложениях, почве и твердых отходах согласно федеральному информационному фонду по обеспечению единства измерений [99].

Таблица 21 – Обзор аттестованных российских методик

| Методика | Объект | Определяемые вещества | Диапазон | Погрешности |
|--------------------|--|-----------------------|--------------------------------|--------------|
| Люминесцентный | | | | |
| ФР.1.31.2015.20591 | донные отложения | 4-7 ядерные ПАУ | 60-600 нг/г | 20-33 % |
| ГХ-МС | | | | |
| ФР.1.31.2011.10087 | почвы, грунты, донные отложения | ПАУ/хлор, нитроПАУ | 0.1-100 мкг/кг | Не приведены |
| ФР.1.31.2013.15089 | почва, грунты | В[а]Р | 0.001-0.2 мг/кг | 21 % |
| ФР.1.31.2006.02346 | почва, донные отложения | В[а]Р | 5-2000 мкг/кг | 14-25 % |
| ФР.1.31.2002.00581 | почва, отходы производства | В[а]Р | 0.0005-500 мг/кг | 21 % |
| ВЭЖХ | | | | |
| ФР.1.31.2014.17943 | почва, грунты, донные отложения, отходы производства и потребления, иловые осадки, шламы, снежный покров | 15 приоритетных ПАУ | 0.0005-10.0 мг/дм ³ | 46-60 % |
| ФР.1.31.2011.10092 | почвы, грунты, донные отложения | ПАУ/хлор, нитроПАУ | 0.1-100 мкг/кг | Не приведены |
| ФР.1.31.2009.06214 | почва, донные отложения, осадки сточных вод, отходы производства и потребления | 14 приоритетных ПАУ | 1-2000 мг/дм ³ | 16-52 % |
| ФР.1.31.2007.03548 | почва, донные отложения | 12 приоритетных ПАУ | 0.1-4000 мкг/кг | 17-44 % |
| ФР.1.31.2007.03495 | почва, донные отложения | 13 приоритетных ПАУ | 0.005-0.5 мкг/дм ³ | Не приведены |
| ФР.1.31.2014.17682 | почва | В[а]Р | 0.2-100 мкг/кг | 38 % |

Продолжение таблицы 21

| Методика | Метод | Определяемые вещества | Диапазон | Погрешности |
|--------------------|--|-----------------------|----------------------------------|--------------|
| ФР.1.31.2013.14077 | почва, грунты, твердые отходы, донные отложения, осадки сточные воды | B[a]P | 0.005-0.04 мкг/г 0.04-2 мкг/г | 39% 28% |
| ФР.1.31.2008.01725 | почва, грунты, осадки сточных вод | B[a]P | 0.004 до 0.08 мг/кг | 30 % |
| ФР.1.31.2007.03936 | почва, грунты, твердые отходы, донные отложения | B[a]P | 0.005-0.04 мг/кг 0.04-2 мг/кг | 32 % 24 % |
| ФР.1.31.2004.01213 | почва, твердые отходы | B[a]P | 0.001-0.2 мг/кг | 52 % |
| ФР.1.31.2003.00800 | почва, грунты, твердые отходы, донные отложения | B[a]P | 5-40 мкг/кг 40-2000 мкг/кг | 35% 25% |

По методике выполнения измерений массовой доли бензо[а]пирена в почвах, грунтах и осадках сточных вод (ФР.1.31.2008.01725) высушенную пробу экстрагируют в ультразвуковой ванне гексаном, экстракт фильтруют и пропускают через картридж (Strata Silica S1-1). Конечный экстракт анализируют методом ВЭЖХ-ФЛД [164].

Одна из российских методик разработана и аттестована с использованием отечественного жидкостного хроматографа «Милихром-5» [165]. При анализе образцов донных отложений ПАУ экстрагировали смесью ацетонитрил-вода (84:16 по объему), экстракт очищали и концентрировали методом ТФЭ последовательно на трех патронах (Диапак А-3, Диапак П-3, Диапак С), последний элюат упаривали досуха, остаток растворяли в смеси ацетонитрил-вода (7:3 по объему) и анализировали на жидкостном хроматографе в режиме градиентного элюирования с флуоресцентным детектором. Степень извлечения – 85 %. Минимально определяемое содержание бензо[а]пирена в донных отложениях – 0.01 мг/кг.

1.8.4 Обзор зарубежных методик

Среди зарубежных методик наиболее популярными и охватывающими широкий спектр приемов подготовки проб являются способы, разработанные американским агентством по охране окружающей среды. Эти методы дифференцированы по способам извлечения из образцов, очистки/разделения экстрактов на фракции, детектирования и описывают отдельно каждую

процедуру. Сочетание различных вариантов подготовки проб, очистки экстрактов и способа детектирования делает возможным применять доступные для аналитика техники. В таблице 22 представлен обзор методов ЕРА (обзор способов регистрации приведен в таблице 18).

Таблица 22 – Обзор способов извлечения выделения фракции ПАУ по методам ЕРА

| Метод | Описание процедуры и/или количественные характеристики |
|---|---|
| Извлечение | |
| ЕРА 3540С [166] | Экстракция в аппарате Сокслета: образец (10 г) + сульфат натрия; ацетон-гексан (1:1 по объему) или метиленхлорид-ацетон (1:1 по объему); 16-24 ч, скорость 4-6 циклов/ч |
| ЕРА 3541 [167] | Автоматизированная экстракция в аппарате Сокслета: образец (5 г) + сульфат натрия; ацетон-гексан (1:1 по объему), 1 ч |
| ЕРА 3550С [168] | Ультразвуковая обработка: образец (2-30 г); ацетон-метиленхлорид или ацетон-гексан, 3 мин |
| ЕРА 3546 [169] | Микроволновая экстракция: образец (2-20 г), ацетон-гексан, 10-20 мин, 110-115 °С, 0.3-1.0 МПа |
| ЕРА 3545А [170] | Флюидная экстракция: образец (10-30 г), ацетон-метиленхлорид или ацетон-гексан, 5 мин, 100 °С, 10-14 МПа |
| ЕРА 3560 [171] | Сверхкритическая флюидная экстракция: образец (3 г); углекислый газ, 340 атм, 80 °С, скорость потока газа 500-1000 см ³ /мин, 30 мин, сбор экстракта – тетрахлоэтен |
| ЕРА 3561 [172] | Сверхкритическая флюидная экстракция: образец (2-3 г); 1) более летучие ПАУ: углекислый газ, 12 МПа, 80 °С, скорость потока газа 2 см ³ /мин, 20 мин; сбор экстракта тетрагидрофуран-ацетонитрил (50:50 по объему) для ВЭЖХ или метиленхлорид-изооктан (75:25 по объему) для ГХ; 2) менее летучие ПАУ: для ВЭЖХ: углекислый газ-метанол-вода (95:1:4 по объему), сбор экстракта – тетрагидрофуран-ацетонитрил (50:50 по объему); для ГХ: углекислый газ-метанол-метиленхлорид (95:1:4 по объему), метиленхлорид-изооктан (75:25 по объему); 5 кПа, 120 °С, скорость потока газа 4 см ³ /мин, 40 мин |
| Очистка экстрактов и выделение фракции ПАУ | |
| ЕРА 3630С [173] | Колоночная хроматография: силикагель 10 г (Davison Chemical 923, 100/200 меш); метиленхлорид-пентан (25 см ³ , 2:3 по объему) ТФЭ: силикагель 1-2 г (размер частиц – 40 мкм, размер пор – 60 Å); метиленхлорид-пентан (25 см ³ , 2:3 по объему) |
| ЕРА 3611В [174] | Колоночная хроматография: оксида алюминия 10 г (Neutral 80-325 МСВ); гексан (50 см ³ – промывка), гексан (28 см ³ – алифатические УВ), метиленхлорид (100 см ³ – ароматические (в том числе ПАУ)), метанол (100 см ³ – полярные соединения); позволяет выделить фракцию с содержанием индивидуального ПАУ 140-2908 мг/кг |
| ЕРА 3640А [175] | Гель-проникающая хроматография: поперечно-сшитый сополимер дивинилбензол-стирол (SX-3 Bio Beads), метиленхлорид (200 см ³); степени извлечения 80-100 % |

ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ

Полициклические ароматические углеводороды являются компонентами нефти и разнообразных продуктов ее переработки. При анализе информации о происхождении и распространении ПАУ в объектах окружающей среды становится очевидной обширность источников их поступления. Канцерогенные и мутагенные свойства некоторых ПАУ, низкие значения (на нанограммовом уровне) нормативов содержания во всем мире обуславливают важность их контроля в объектах окружающей среды. В свою очередь физические свойства веществ этой группы (небольшая растворимость в воде, липофильные свойства, способность сорбироваться твердыми частицами и аккумулироваться в донных отложениях) объясняют их поведение в водных объектах, а также показывают необходимость определения ПАУ именно в донных отложениях при изучении загрязнения водоемов.

Алифатические углеводороды – индикаторные вещества при изучении загрязнения и часто максимальные по содержанию компоненты нефтепродуктов. На особенностях соотношений индивидуальных соединений основаны критерии дифференцирования источников поступления (нефтяной или биогенный). В свою очередь, существуют подходы к установлению происхождения загрязнения углеводородами по группе ПАУ. Важность определения отдельно каждой из групп углеводородов заключается в возможности проведения более точной идентификации источников их поступления с использованием совокупности критериев на основе содержания этих веществ.

Анализируя различные подходы к определению полициклических ароматических углеводородов в твердых образцах, следует отметить необходимость их извлечения из матрицы твердого образца, наличия стадий очистки и выделения фракции ПАУ, концентрирования в комплексе с применением наиболее чувствительного метода измерения содержания, учитывая необходимый уровень обнаружения. Из представленного обзора применяемых методов, положенных в основу соответствующих аттестованных методик

измерений, следует, что существует принципиальная возможность применения различных инструментальных способов определения в сочетании с хроматографическим разделением. Наибольшей чувствительностью обладает метод ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием, а дополнительную информативность можно получить, применяя МС-детектирование.

Таким образом, очевидна следующая тенденция в развитии методик определения углеводов:

- применение комплекса аналитических процедур для извлечения, очистки и выделения фракций аналитов в сочетании с чувствительным и селективным способом регистрации;

- как следствие снижение пределов обнаружения определяемых веществ;

- уменьшение расхода растворителей, реагентов и количества образца, используемых при анализе.

II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования, реактивы и материалы

В качестве объектов исследования выбраны 15 веществ из приоритетных ПАУ и ряд алифатических углеводородов.

В работе применяли следующие образцы:

- индивидуальных ПАУ производства Supelco (США): нафталин (99.9 %), аценафтен (99.9 %), флуорен (99.6 %), фенантрен (99.1 %), антрацен (99.9 %), флуорантен (99.5 %), пирен (97.5 %), бензо[а]антрацен (99.5 %), хризен (99.9 %), бензо[б]флуорантен (99.9 %), бензо[к]флуорантен (99.5 %), бензо[а]пирен (98.4 %), индено[1,2,3-сd]пирен (99.0 %), дибензо[а,h]антрацен (99.9 %), бензо[g,h,i]перилен (99.6 %);

- тестовую смесь алифатических углеводородов (C₁₀H₂₂-C₃₀H₆₂).

В качестве растворителей использовали гексан, ацетон, метиленхлорид отечественного производства квалификации не ниже «химически чистый» после очистки двукратной перегонкой. Ацетонитрил для ВЭЖХ производства «Криохром» (Россия) и Lab-Scan (Польша) и изооктан Sigma-Aldrich (США) применяли без дополнительной очистки. Разделение методом колоночной хроматографии выполняли на силикагеле марки DAVISIL (США), Grade 635, 60-100 меш, размер пор 60 Å.

2.2 Приборы, оборудование

Хроматографический анализ выполняли на жидкостном хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity (Германия) со спектрофлуориметрическим детектором и на газовом хроматографе Agilent Technologies 6850 с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 5975С (США).

Разделение ВЭЖХ методом проводили на аналитической колонке ZORBAX Eclipse PAK (США) длиной 18 см, диаметром 0.4 см с неподвижной фазой – октадецилсиланом (С18), химически связанным с пористым силикагелем (размер зерна 5 мкм), разделение ГХ методом – на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм.

Концентрирование экстрактов в ротационном испарителе RV8, ИКА (Германия) выполняли при температуре водяной бани 45 °С (с минимальным разряжением в системе).

Экстракцию проводили при использовании шейкера LS 110, LOIP (Россия) с частотой механического перемешивания 150-200 мин⁻¹ и с помощью ультразвуковой ванны ПСБ-9535-05М, ПСБ-ГАЛС (Россия) мощностью излучателя 200 Вт.

Навески веществ отбирали с помощью весов специального класса точности MB 210-A, Сартосом (Россия) и В 210S, Sartorius (Германия) с дискретностью отсчета 0.00001 и 0.0001 г.

Влажность образцов определяли в сушильном шкафу SNOL 67/350, Umega (Литва), а также с применением анализатора влажности ML-50, A&D (Япония).

Для прокаливания сульфата натрия применяли муфельную печь SNOL 8.2/1100, Umega (Литва).

Лиофилизацию проб проводили с использованием лиофильной сушилки Virtis BenchTop (SP Scientific, США).

В работе использовали мерную посуду с пределами допускаемых погрешностей по [176-178], калиброванную весовым методом по воде согласно ГОСТ 8.234-2013.

III РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 3. Разработка методики определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием

Полициклические ароматические углеводороды как наиболее канцерогенные и токсичные представители компонентов нефтепродуктов стали приоритетными в данном исследовании. Алифатические углеводороды, фракцию которых также выделяли в ходе анализа, использовали также для дополнительной идентификации источников поступления углеводородов.

3.1 Условия хроматографического разделения

3.1.1 Условия разделения алифатических углеводородов методом ГХ-МС

Хромато-масс-спектрометрическое определение алифатических углеводородов проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 6850 с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 5975С.

Для определения ПАУ устанавливали следующий режим хроматографа: температура испарителя (инжектора) 300 °С; в качестве газа-носителя применяли гелий, пропускаемый со скоростью 1.5 см³/мин без деления потока, в режиме импульсного давления на ввод пробы. Оптимальное разделение достигнуто при следующем программировании термостата колонки: начиная с изотермы 55 °С в течение 1 мин, температуру увеличивали до 320 °С со скоростью 25 °С/мин и выдерживали при максимальной температуре 3 мин. Общее время анализа составляло 14.6 мин.

Масс-спектрометрический детектор использовали в режиме сканирования диапазона масс (SCAN) от 45 до 450 а.е.м. и одновременно в режиме селективного ионного мониторинга (SIM). Температура источника ионов 300 °С, температура квадруполя 180 °С. Задержка включения детектора составляла 4.5 мин (время на выход растворителя).

Аликвоту объемом 1 мм³ вводили с помощью автосамплера Agilent Technologies 7683B, анализ каждого раствора (модельного, градуировочного или экстракта) проводили дважды. Для расчета использовали среднее значение времен удерживания и площадей пиков. Времена удерживания изучаемых алифатических углеводородов представлены в таблице А.1 (приложение А).

3.1.2 Выбор условий разделения ПАУ методом ВЭЖХ

При изучении источников литературы, посвященной определению ПАУ методом ВЭЖХ, установлено большое количество способов регистрации, отличающихся использованием различных длин волн возбуждения/эмиссии при детектировании, режимов элюирования, термостатирования колонки и т.д. Для выбора условий регистрации изучаемых соединений проведен ряд экспериментов с целью установления: порядка элюирования и времен удерживания ПАУ; длин волн возбуждения/эмиссии (Ex/Em) и временных интервалов регистрации для каждого вещества отдельно.

Порядок выхода приоритетных ПАУ на хроматограмме при использовании аналитической колонки ZORBAX Eclipse PAH, подвижной фазы ацетонитрил-вода [179] был подтвержден путем анализа растворов индивидуальных соединений. В качестве исходного при исследовании условий детектирования был выбран способ [151] с относительно небольшим количеством «переключений» длин волн возбуждения/эмиссии. Далее посредством варьирования длин волн возбуждения/эмиссии и изменения временных интервалов регистрации подбирали условия измерения аналитического сигнала для каждого отдельного вещества во время детектирования. На рисунке 8а приведены примеры выбора условий для некоторых соединений – участки хроматограмм с изменением длин волн возбуждения/эмиссии при регистрации пиков аценафтена и флуорена. Измерения проводили с использованием одного и того же раствора при термостатировании колонки при температуре 25 °С и выбранном режиме элюирования [179]; время анализа 28 мин.

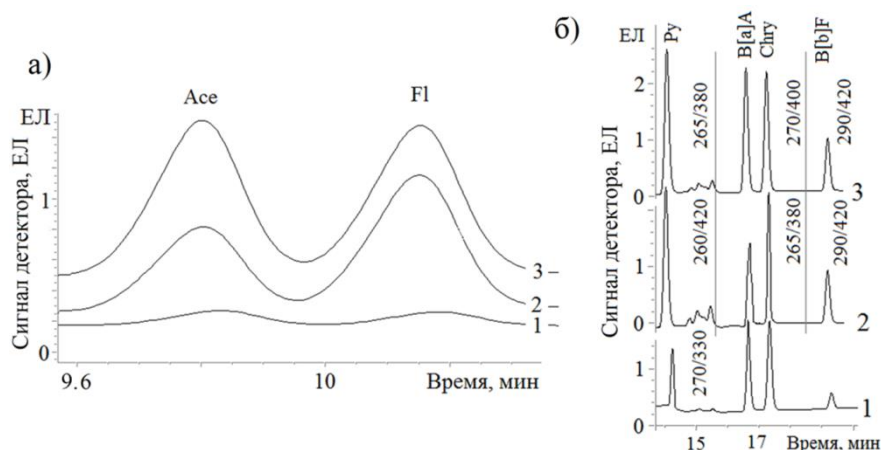


Рисунок 8 – Фрагменты хроматограмм регистрации пиков аценафтена и флуорена (а) при 210/330 нм (1); 280/325 нм (2); 280/330 нм (3) и пирена, бензо[а]антрацена, хризена и бензо[б]флуорантена (б)

(здесь и далее сигнал ФЛД выражен в относительных единицах люминесценции ЕЛ)

При изменении условий регистрации наблюдали увеличение площади пиков исследуемых соединений от 1 до 10 ЕЛ·мин для аценафтена и от 0.9 до 9.8 ЕЛ·мин для флуорена.

На рисунке 8б в качестве примера предствалены части хроматограмм, где, кроме изменения самих длин волн возбуждения/эмиссии при регистрации пиков, изменяли также и временные интервалы регистрации для пирена, бензо[а]антрацена, хризена и бензо[б]флуорантена.

Увеличение площади пиков исследуемых соединений от 3 до 10 ЕЛ·мин для пирена; от 5 до 8 ЕЛ·мин для бензо[а]антрацена; от 6 до 8 ЕЛ·мин для хризена и от 1 до 3 ЕЛ·мин для бензо[б]флуорантена установлено при отдельной регистрации веществ (хроматограмма 3, рис. 8б).

Обобщенные значения длин волн возбуждения/эмиссии, позволяющие получать максимальный аналитический сигнал от каждого соединения, представлены в таблице 23.

При значительном колебании температуры окружающей среды (более 2 °С) наблюдали смещение времен удерживания ПАУ, которое приводило к необходимости изменения времен переключения длин волн возбуждения/эмиссии

и регистрации соединения, потому что при этом возникали «характерные» скачки базовой линии хроматограммы (рис. 9).

Таблица 23 – Выбранные условия регистрации ПАУ методом ВЭЖХ

| Ex, нм | Em, нм | Регистрируемое вещество |
|--------|--------|-------------------------|
| 270 | 340 | Naph |
| 280 | 330 | Ace, Fl |
| 250 | 363 | Phe |
| 250 | 405 | An |
| 250 | 460 | Flu |
| 265 | 380 | Py |
| 270 | 400 | B[a]A, Chry |
| 290 | 420 | B[b]F, B[k]F |
| 270 | 415 | B[a]P |
| 290 | 400 | DB[a,h]A |
| 290 | 420 | B[g,h,i]P |
| 250 | 495 | In[cd]P |

Для повышения стабильности времен удерживания определяемых соединений увеличили температуру колонки с 25 до 30 °С, скорректировали условия регистрации (времена переключения длин волн и режим элюирования), что позволило сократить время разделения ПАУ с 28 до 25 мин и дополнительно уменьшить расход растворителей, входящих в состав подвижной фазы. Сравнение условий регистрации ПАУ при разных температурах колонки приведены в таблице 24.

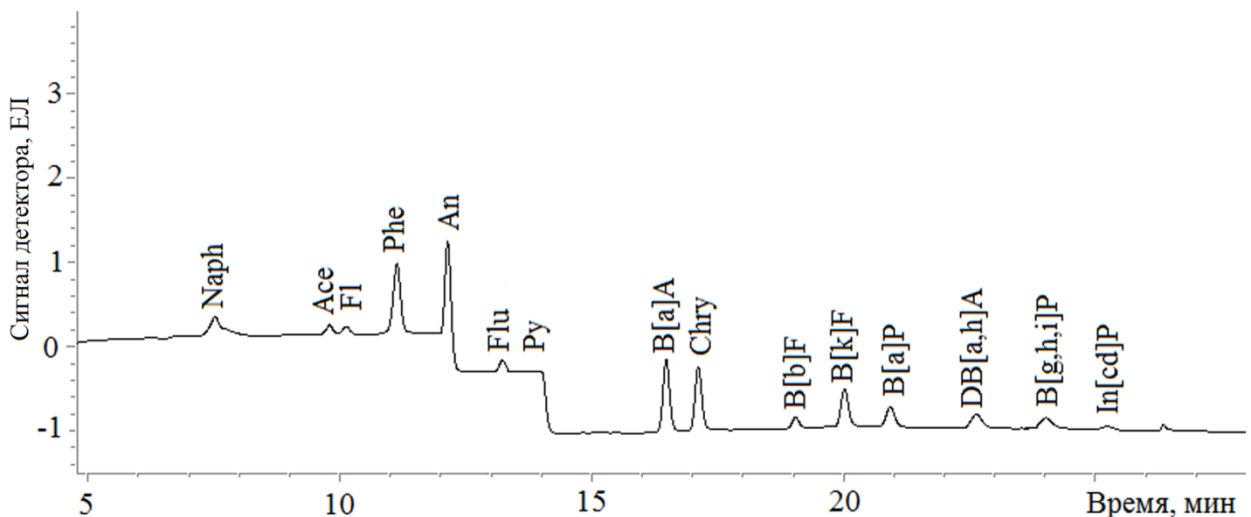


Рисунок 9 – Хроматограмма с «характерными» скачками базовой линии

Таблица 24 – Условия регистрации ПАУ при разных температурах колонки

| Регистрируемое соединение | Т _{колонки} = 25 °С | | Т _{колонки} = 30 °С | |
|---------------------------|------------------------------|-------------|------------------------------|-------------|
| | Время, мин | | Время, мин | |
| | переключения | регистрации | переключения | регистрации |
| Naph | 0 | 7.3 | 0 | 7.0 |
| Ace | 9 | 9.6 | 7.5 | 8.9 |
| Fl | | 9.9 | | 9.1 |
| Phe | 10.5 | 10.9 | 9.5 | 9.9 |
| An | 11.8 | 11.9 | 10.6 | 10.7 |
| Flu | 12.7 | 13 | 11.3 | 11.6 |
| Py | 13.6 | 13.8 | 12.2 | 12.3 |
| B[a]A | 16.0 | 16.2 | 14.2 | 14.5 |
| Chry | | 16.9 | | 15.3 |
| B[b]F | 18.5 | 18.8 | 16 | 16.5 |
| B[k]F | | 19.7 | | 17.3 |
| B[a]P | 20.65 | 20.6 | 17.8 | 18.2 |
| DB[a,h]A | 21.8 | 22.2 | 19 | 19.9 |
| B[g,h,i]P | 23.25 | 23.5 | 20.5 | 21.2 |
| In[cd]P | 24.4 | 24.6 | 21.5 | 21.8 |
| Хроматограмма | 28 мин | | 25 мин | |

На рисунке 10 приведена хроматограмма, полученная при выбранных условиях.

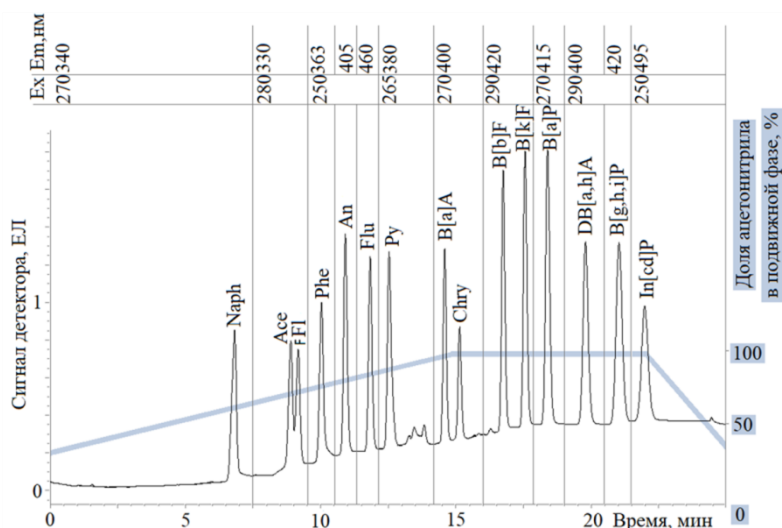


Рисунок 10 – Типичная хроматограмма смеси 15 приоритетных ПАУ, полученная в разработанных условиях

Таким образом, разработанная программа регистрации позволила достичь селективного определения всех 15 приоритетных ПАУ с максимальным

аналитическим откликом. При этом разрешение пиков (R_s) наиболее плохо разделяющихся веществ на хроматограмме, соответствующих аценафтену и флуорену, составило 1.0 [180-181]. Изучение интенсивности отклика каждого соединения при разработанных условиях сделало возможным подобрать такие концентрации изучаемых веществ, при которых пики ПАУ на хроматограмме имеют соизмеримые площади. Времена удерживания приоритетных ПАУ представлены в таблице А.2 (приложение А).

3.2 Приготовление аттестованных смесей и растворов

3.2.1 Приготовление аттестованных смесей и растворов ПАУ

Исходные растворы готовили из реактивов гарантированной степени чистоты с известным содержанием основного вещества. В качестве растворителей для приготовления растворов применяли ацетон и ацетонитрил.

Для приготовления растворов индивидуальных ПАУ взвешивали точную навеску около 50 мг каждого вещества, количественно переносили ее в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяли и доводили до метки ацетоном, тщательно перемешивали.

Все растворы ПАУ (растворы индивидуальных веществ, градуировочные и стандартные) хранили в плотно закрытых виалах (из стекла с завинчивающейся пробкой и тефлоновым вкладышем) в морозильной камере с целью предотвращения возможности загрязнения и испарения растворителя.

Массовую концентрацию ПАУ в растворе индивидуального вещества рассчитывали по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000 \cdot 1000}{V}, \quad (4)$$

где C – массовая концентрация ПАУ в растворе, мкг/см³;

m – навеска вещества, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет массовой концентрации индивидуального вещества

$$C = \frac{0.0500 \cdot 1000 \cdot 1000}{100} = 500 \text{ мкг/см}^3.$$

Расчет погрешности приготовления растворов индивидуальных ПАУ выполняли по формуле

$$\Delta_1 = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (5)$$

где Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления растворов индивидуальных ПАУ, мкг/см³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества ПАУ, приписанная реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Пример расчета погрешности приготовления растворов индивидуальных ПАУ

$$\Delta_1 = 500.0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.1}{99.9}\right)^2 + \left(\frac{0.0002}{0.0500}\right)^2 + \left(\frac{0.20}{100}\right)^2} = 2.3 \text{ мкг/см}^3.$$

Расчет относительной погрешности приготовления растворов индивидуальных ПАУ выполняли по формуле

$$\Delta_\% = \frac{\Delta_1}{C} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где $\Delta_\%$ – относительная погрешность приготовления растворов индивидуальных ПАУ, %.

Пример расчета относительной погрешности приготовления исходных растворов ПАУ $\Delta_\%$ приведен для нафталина

$$\Delta_\% = \frac{2.3}{500} \cdot 100\% = 0.5\%.$$

Погрешности приготовления растворов индивидуальных ПАУ приведены в таблице Б.1 (приложение Б).

Для приготовления аттестованной смеси ПАУ отбирали рассчитанный по формуле (7) объем исходного раствора каждого из полициклических ароматических углеводородов, исходя из того, что концентрации веществ в смеси должны иметь пики сопоставимых площадей

$$V_{\Pi} = \frac{C_1 \cdot 100}{C}, \quad (7)$$

где V_{Π} – объем исходного раствора, см³;

C_1 – концентрация ПАУ в аттестованной смеси, которую необходимо приготовить, мкг/см³.

Для отбора аликвот при приготовлении всех растворов использовали пипетки (градуированные и с одной отметкой) и шприцы в зависимости от отбираемого объема.

Пример расчета объема исходного раствора для приготовления АС-ПАУ

$$V_{\Pi} = \frac{5.00 \cdot 50}{500.0} = 0.50 \text{ см}^3.$$

Рассчитанный объем раствора каждого вещества отбирали и помещали в мерную колбу вместимостью 50 см³, затем доводили до метки ацетонитрилом и перемешивали.

Расчет погрешности приготовления АС-ПАУ выполняли по формуле

$$\Delta_2 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (8)$$

где Δ_2 – предел возможных значений погрешности приготовления АС-ПАУ, мкг/см³;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_1 – отбираемый объем, см³;

V – объем мерной колбы, см³.

Пример расчета погрешности приготовления концентрации ПАУ в АС-ПАУ

$$\Delta_2 = 5.000 \cdot \sqrt{\left(\frac{2.3}{500}\right)^2 + \left(\frac{0.005}{0.50}\right)^2 + \left(\frac{0.12}{50}\right)^2} = 0.057 \text{ мкг/см}^3.$$

Пример расчета относительной погрешности приготовления концентрации веществ АС-ПАУ, выполненный по формуле (6),

$$\Delta\% = \frac{0.057}{5.00} \cdot 100\% = 1.1\%.$$

Приготовление аттестованных растворов ПАУ проводили путем последовательного разбавления ацетонитрилом:

- 5 см³ раствора АС-ПАУ в мерной колбе вместимостью 25 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 1 (АР-ПАУ-1);
- 5 см³ раствора АР-ПАУ-1 в мерной колбе вместимостью 50 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 2 (АР-ПАУ-2);
- 5 см³ раствора АС-ПАУ в мерной колбе вместимостью 100 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 3 (АР-ПАУ-3);
- 1 см³ раствора АР-ПАУ-1 в мерной колбе вместимостью 10 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 4 (АР-ПАУ-4);
- 5 см³ раствора АР-ПАУ-1 в мерной колбе вместимостью 100 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 5 (АР-ПАУ-5);
- 5 см³ раствора АР-ПАУ-2 в мерной колбе вместимостью 100 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 6 (АР-ПАУ-6);
- 1 см³ раствора АР-ПАУ-2 в мерной колбе вместимостью 100 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 7 (АР-ПАУ-7);
- 1 см³ раствора АР-ПАУ-2 в мерной колбе вместимостью 100 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 7 (АР-ПАУ-7);
- 0.1 см³ раствора АР-ПАУ-4 в мерной колбе вместимостью 10 см³ для аттестованного раствора ПАУ № 8 (АР-ПАУ-8).

Концентрации и погрешности приготовления всех использованных в работе растворов рассчитывали так же, как и для АС-ПАУ. Состав, концентрации и погрешности приготовления растворов приведены в таблицах Б.2-Б.4 (приложение Б). Погрешности приготовления растворов не превышали 4 %.

3.2.2 Приготовление аттестованных смесей и растворов алифатических углеводородов

Для приготовления растворов индивидуальных алифатических углеводородов $C_{10}H_{22}$ - $C_{30}H_{62}$ взвешивали точную навеску около 50 мг каждого образца, количественно переносили ее в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , растворяли и доводили до метки гексаном. Тщательно перемешивали и переносили раствор в емкость из стекла с завинчивающейся пробкой и тефлоновым вкладышем с целью предотвращения возможности загрязнения и испарения растворителя. Концентрации рассчитывали по формуле 4, они составляли 1 мг/см^3 для каждого углеводорода.

Поскольку все алифатические углеводороды имеют приблизительно одинаковую интенсивность отклика при ГХ-МС анализе, то для проведения исследований готовили растворы с одинаковыми концентрациями всех изучаемых алифатических углеводородов.

Для приготовления аттестованной смеси помещали по 1 см^3 каждого раствора индивидуального углеводорода в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Раствор доводили гексаном до метки, перемешивали. Концентрация каждого углеводорода в смеси составила 20 мкг/см^3 . На рисунке 11 представлена хроматограмма аттестованной смеси алифатических углеводородов.

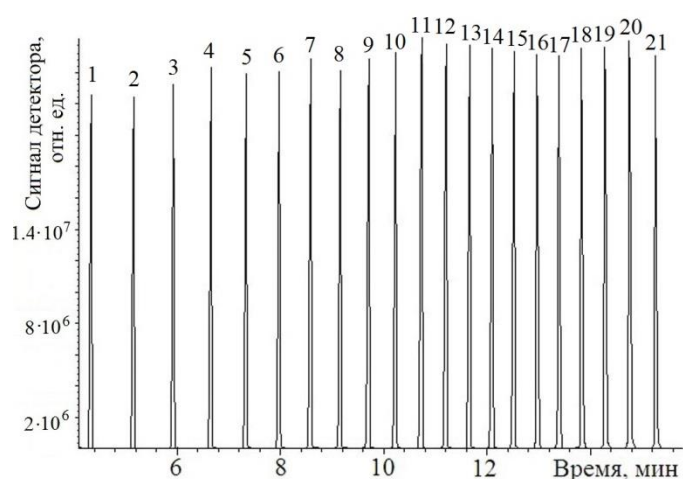


Рисунок 11 – Хроматограмма аттестованной смеси алифатических углеводородов $C_{10}H_{22}$ - $C_{30}H_{62}$ (1-21) при ГХ-МС определении

Для приготовления аттестованного раствора № 1 помещали 0.1 см³ каждого раствора индивидуального углеводорода в мерную колбу вместимостью 10 см³. Раствор доводили гексаном до метки, перемешивали. Концентрация каждого углеводорода в смеси составила 10 мкг/см³.

Для приготовления аттестованного раствора № 2 помещали 0.05 см³ каждого раствора индивидуального углеводорода в мерную колбу вместимостью 10 см³. Раствор доводили гексаном до метки, перемешивали. Концентрация каждого углеводорода в смеси составила 5 мкг/см³.

Для приготовления аттестованного раствора № 3 помещали 5 см³ аттестованной смеси в мерную колбу вместимостью 100 см³. Раствор доводили гексаном (или ацетоном) до метки, перемешивали. Концентрация каждого углеводорода в смеси составила 1 мкг/см³. Раствор в гексане использовали для построения градуировочной зависимости, а в ацетоне – в качестве добавок в донные отложения для проведения исследований.

3.3 Построение градуировочных зависимостей

Идентификацию веществ на хроматограмме проводили путем сравнения времен удерживания определяемых углеводородов. Количественное измерение концентрации исследуемых углеводородов по хроматограмме (и массовой доли при пересчете на сухой остаток) проводили методом внешнего стандарта, для этого находили уравнения зависимостей площади хроматографического пика от концентрации аналита.

В качестве градуировочных растворов использовали аттестованные растворы ПАУ (АР-ПАУ-1, АР-ПАУ-3, АР-ПАУ-4, АР-ПАУ-6, АР-ПАУ-7, АР-ПАУ-8). Все градуировочные зависимости имели линейный характер, распространяющийся на 3 порядка, с коэффициентом корреляции не ниже 0.999 в диапазонах измеряемых концентраций: нижняя граница составляет 0.12 нг/см³ для антрацена и бензо[к]флуорантена и верхняя – 1000 нг/см³ для индено[1,2,3-сd]пирена. Градуировочные зависимости для определения ПАУ методом ВЭЖХ представлены в таблице В.1 (приложение В).

В качестве градуировочных растворов использовали растворы алифатических углеводородов. Все градуировочные зависимости имели линейный характер с коэффициентом корреляции не ниже 0.998 в диапазонах измеряемых концентраций. Градуировочные зависимости для определения алифатических углеводородов методом ГХ-МС представлены в таблице В.2 (приложение В).

3.4 Отбор и определение влажности донных отложений

3.4.1 Отбор и хранение проб донных отложений

Отбор проб донных отложений производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01, РД 52.24.609 и ГОСТ 31861.

Для экспериментальных работ донные отложения тщательно перемешивали металлическим шпателем или стеклянной ложечкой, предварительно слив отстоявшуюся воду. При отборе навесок исключали из состава проб крупные камни, ракушки, остатки растений и другие инородные включения.

Так как реальные образцы проб донных отложений, в зависимости от состава и структуры содержат разное количество воды, то для сопоставимости результатов проводили расчет на единицу массы сухого остатка. Определение влажности донных отложений осуществляли одним из ниже представленных вариантов удаления присутствующей воды.

3.4.2 Определение влажности донных отложений высушиванием в бюксах

Классическим вариантом определения влажности служит высушивание при определенной температуре до постоянного веса в сушильном шкафу. Стеклянный бюкс с крышкой выдерживали в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч, вынимали, охлаждали в эксикаторе над безводным хлористым кальцием (или силикагелем) и взвешивали. Навеску донных отложений около 1 г для илистых и 2 г для песчаных помещали в бюкс, который далее помещали в сушильный шкаф и доводили до постоянной массы (разница между взвешиваниями не должна превышать ± 0.0002 г). Определение проводили дважды, продолжительность первого высушивания – 2 ч, последующих – 1 ч.

Влажность донных отложений вычисляли по формуле

$$\omega = \frac{(m_{\text{вл}} - m_{\text{выс}}) \cdot 100}{(m_{\text{выс}} - m_{\text{б}})}, \quad (9)$$

где ω – влажность донных отложений, %;

$m_{\text{вл}}$ – масса бюкса с влажными донными отложениями, г;

$m_{\text{выс}}$ – масса бюкса с высушенными донными отложениями, г;

$m_{\text{б}}$ – масса бюкса, г.

Расчет влажности приведен на примере пробы донных отложений естественной влажности из оз. Байкал

$$\omega = \frac{(28,637 - 28,198) \cdot 100}{(28,198 - 27,625)} = 77\%.$$

Влажность применяемых для исследования проб донных отложений варьировалась от 30 до 80 %.

3.4.3 Определение влажности донных отложений при помощи анализатора влажности

Принцип работы анализатора влажности, состоящего из весового модуля (встроенные весы) и нагревательного модуля (лампа накаливания), основан на термогравиметрическом методе. При нагреве до определенной температуры пробы прибор регистрирует изменение массы с автоматическим расчетом влажности во времени.

Влажные донные отложения раскладывали тонким слоем на чашке из алюминиевой фольги и помещали в анализатор, образцы высушивали при температуре 105 °С до значения градиента влажности ($d\omega/dt < 0.02$ %/мин). Определение проводили дважды, за результат принимали среднее арифметическое значение.

С целью сокращения общего времени, затрачиваемого на получение результатов анализа, провели изучение применения данного метода для исследуемого объекта, чтобы заменить классический вариант определения влажности. Расхождение между результатами определения влажности этими способами не превышает 1 %.

3.4.4 Лиофилизация образцов

При экстракционном извлечении аналитов органическими растворителями контакту с твёрдыми частицами препятствует вода, которую чаще всего удаляют химически, связывая перетиранием пробы с безводным сульфатом натрия. При высушивании образцов на воздухе возможны потери за счет испарения легких ПАУ, а также окисление. В качестве альтернативного варианта применяют лиофилизацию.

Влажные пробы помещали в чашку Петри равномерным тонким слоем и замораживали в морозильной камере. Затем образцы устанавливали в лиофильную сушку и обрабатывали при температуре от -75.0 до -75.6 °С до остаточного давления паров растворителя 1.6-2.1 Па (до стабилизации значения вакуума). Готовые пробы хранили в полипропиленовых емкостях в морозильной камере до использования.

С целью проверки остаточной влажности лиофилизированных донных отложений их подвергали процедуре, описанной в п. 3.4.2. В результате влажность донных отложений, осушенных вымораживанием, составила сотые/десятые доли процента, что говорит об отсутствии необходимости учета влажности при расчете результатов. Недостатком описанной процедуры является длительность ее проведения (замораживание занимает 10-12 ч, непосредственно лиофилизация – 6-8 ч), количество одновременно обрабатываемых проб ограничивается вместимостью прибора – в среднем 6-8 проб за цикл.

В рамках данной работы лиофилизация не применялась, поскольку при разработке методики определения ПАУ в донных отложениях учитывали и экономичность альтернативных применяемых процедур, не требующих дополнительного дорогостоящего оборудования.

3.5 Выделение фракций алифатических углеводородов и ПАУ методом колоночной хроматографии

Для выделения отдельных фракций алифатических углеводородов и ПАУ использовано предварительное разделение методом колоночной хроматографии на силикагеле перед основным хроматографическим анализом [180-182].

Для этого хроматографическую колонку устанавливали в штатив и промывали сначала ацетоном, затем гексаном. Кран закрывали и колонку заполняли гексаном. Вносили в колонку взвесь активированного силикагеля (предварительно высушенного при $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 6 ч) в гексане, предварительно обработанную в ультразвуковой ванне для удаления сорбированного газа. Поверхность силикагеля не должна контактировать с воздухом. Затем из колонки удаляли избыток растворителя. В колонку количественно вносили гексановый экстракт. После прохождения через колонку экстракта под колонку устанавливали V-виалу вместимостью 3 см^3 и промывали соответствующими элюентами. Объемы полученных фракций концентрировали и анализировали хроматографическими методами.

3.5.1 Изучение условий разделения фракций ПАУ и алифатических углеводородов методом колоночной хроматографии

По методике разделения [183] предложено элюировать фракцию алифатических углеводородов гексаном, а фракцию ПАУ – смесью гексан-метиленхлорид (1:1 по объему).

Для выбора условий элюирования исследовано поведение смеси этих групп веществ при их разделении на силикагеле в микроколонке, по результатам которого построены кривые зависимости концентрации/массы аналитов от объема элюента. Для этого растворы алифатических углеводородов, ПАУ и их смесь помещали в колонку с силикагелем и элюировали сначала 5 см^3 гексана, затем 5 см^3 смеси гексан-метиленхлорид (порциями по 0.5 см^3), отбирая фракции по 0.5 см^3 , затем анализировали соответствующим группе веществ методом.

Установлено, что группа алифатических углеводородов количественно элюируется первыми 3.5 см³ гексана (фракция 1), а ПАУ последующими 3.5 см³ смеси гексан-метиленхлорид (фракция 2). В выбранных условиях группа ПАУ не элюируется гексаном (объемом до 5 см³) с силикагеля. Поскольку компоненты фракции ПАУ появляются в элюате после прохождения 1 см³ смеси гексан-метиленхлорид, то для уменьшения расхода растворителей и с целью сокращения объемов элюатов (которые далее концентрируются до 1 см³), изучена возможность присоединения 0.5 см³ смеси гексан-метиленхлорид к первой фракции и доказано отсутствие «перекрестного» загрязнения получаемых фракций.

Содержание алифатических углеводородов в нефтепродуктах, как и в загрязненных природных объектах, превышает содержание ПАУ, поэтому для изучения условий элюирования использовали концентрации изучаемых углеводородов, превышающие последние на несколько порядков.

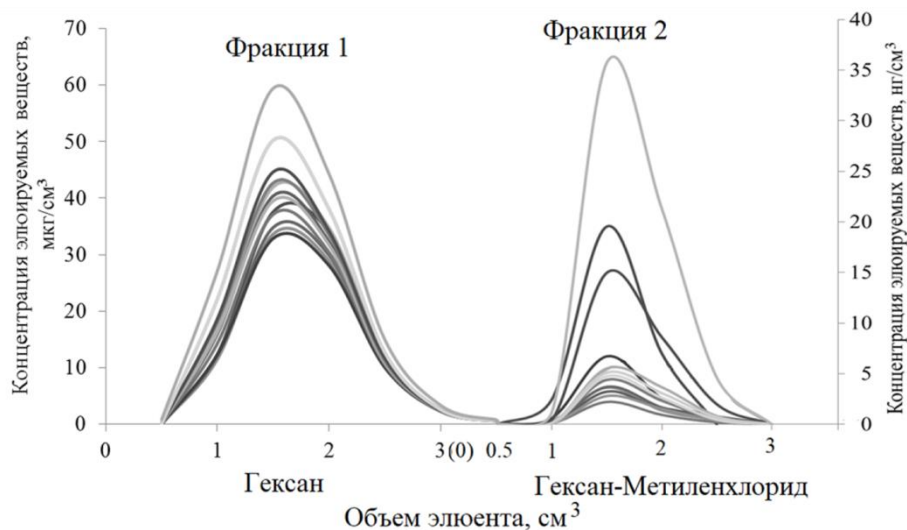


Рисунок 12 – Изучение элюирования фракций алифатических углеводородов (фракция 1) и ПАУ (фракция 2)

Так для имитации экстрактов реальных объектов использовали модельные смеси с концентрациями элюируемых алифатических углеводородов на уровне микрограммов в миллилитре, а ПАУ – нанogramмов в миллилитре. На рисунке 12 представлены зависимости концентраций элюированных алифатических

углеводородов и ПАУ от объема элюента при элюировании смеси изучаемых групп углеводородов.

Таким образом, доказана возможность применения схемы элюирования для количественного разделения фракций алифатических и полициклических ароматических углеводородов методом колоночной хроматографии с использованием силикагеля.

3.5.2 Установление емкостной характеристики силикагеля

Для изучения емкости представленного варианта колоночной хроматографии построили кривые (по результатам эксперимента, проведенного подобно тому, как описано в п. 3.5.1) для различных концентраций фракции ПАУ в присутствии значительно больших количеств алифатических углеводородов, имитируя реальные загрязненные нефтепродуктами донные отложения. В результате изучения разделения присутствующих компонентов нефтепродуктов установлено, что при суммарных содержаниях ПАУ до 5 мкг/г с.о. (соответствует пятикратному превышению минимального значения ПДК по бензо[а]пирену для почв) и алифатических углеводородов до 15 мг/г с.о. не наблюдается «перекрестного» загрязнения целевых фракций аналитов.

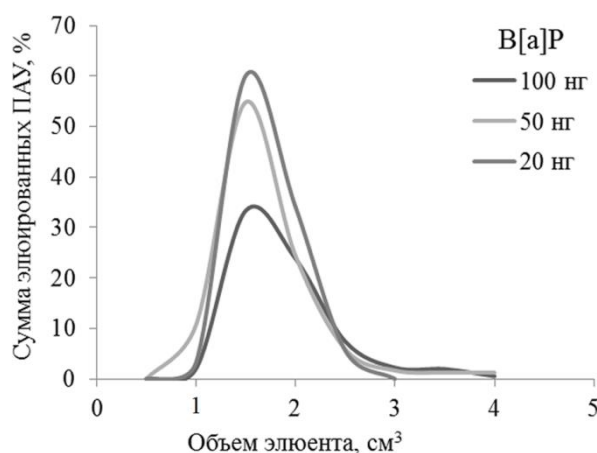


Рисунок 13 – Изучение элюирования приоритетных ПАУ различных концентраций (в легенде приведены концентрации В[а]Р в смеси)

Доля ПАУ после объема элюирования 3.5 см³ составляет не более 4.5 % от суммарного содержания для самой большой из изученных концентраций,

вследствие чего можно сделать вывод о возможности применения схемы разделения экстрактов на фракции для широкого диапазона концентраций ПАУ (рис. 13).

Разработанная схема позволяет количественно выделить из экстрактов фракции алифатических углеводородов и ПАУ в широком диапазоне концентраций (от единиц нанограммов до единиц микрограммов ПАУ при тысячекратном избытке алифатических углеводородов) при небольшом расходе силикагеля и растворителей.

3.6 Изучение условий извлечения ПАУ из донных отложений

Выбор условий экстракции донных отложений при определении двух групп компонентов нефтепродуктов, алифатических углеводородов и ПАУ, проводили на основании результатов, полученных для веществ группы ПАУ как наиболее приоритетных загрязнителей, проявляющих канцерогенные и мутагенные свойства. Извлечение алифатических углеводородов оценивали в условиях, разработанных для определения ПАУ.

3.6.1 Выбор состава экстрагента для извлечения компонентов нефтепродуктов из донных отложений

Как показано выше, для извлечения ПАУ из донных отложений в качестве экстрагента применяют различные органические растворители и их смеси. Для выбора состава экстракционной системы изучали разные растворители, которые способны обеспечить достаточное извлечение целевых компонентов из матрицы твердого образца, в том числе с учетом специфики состава объекта анализа (высокая влажность, наличие остатков органической природы, включая жироподобные и липидные вещества); а также снизить потери легколетучих ПАУ при концентрировании.

При анализе объектов, содержащих воду, применяются различные способы ее связывания [27, 29,03, 104, 120, 123, 136, 145, 158, 164]: обезвоживание

прокаленным сульфатом натрия, лиофилизация, высушивание при комнатной температуре (или за счет нагревания), а также гомогенное связывание водной фазы.

Наиболее часто используемый способ обезвоживания проб донных отложений/почвы добавлением безводного сульфата натрия имеет ряд недостатков. Для анализа используется масса образца около 10 г и более, при этом масса добавляемого сульфата натрия должна в 2-3 раза превышать массу образца, в таком случае для экстракции требуется огромное количество особо чистых и дорогих растворителей (от десятков до сотен миллилитров). Использование большого количества растворителя недостаточной степени очистки при концентрировании экстрактов приводит к появлению пиков мешающих веществ.

В случае анализа даже небольших масс образцов с высоким значением влажности (например, пелитовых илов, влажность которых достигает 70-90 %), для их полного обезвоживания необходим достаточно большой избыток сульфата натрия и соответственно большее количество растворителя, чтобы обеспечить «покрытие» образца жидкостью и обеспечить последующее количественное отделение экстракта. При связывании воды сульфат натрия часто затвердевает, образуя включения, содержащие анализируемый образец, что дополнительно затрудняет доступ растворителя к пробе донных отложений. Измельчение или разрушение подобных твердых образований влечет за собой дополнительное загрязнение образцов, в том числе перекрестное, при котором становится невозможным определять единицы нанограммов аналитов.

На первом этапе изучали возможность исключения влияния воды на извлечение. Эксперимент по извлечению ПАУ метиленхлоридом из лиофилизированных образцов и проб естественной влажности донных отложений (рис. 14) показал необходимость глубокого обезвоживания анализируемого объекта для его анализа – более полное извлечение метиленхлоридом получено для лиофилизированных образцов.

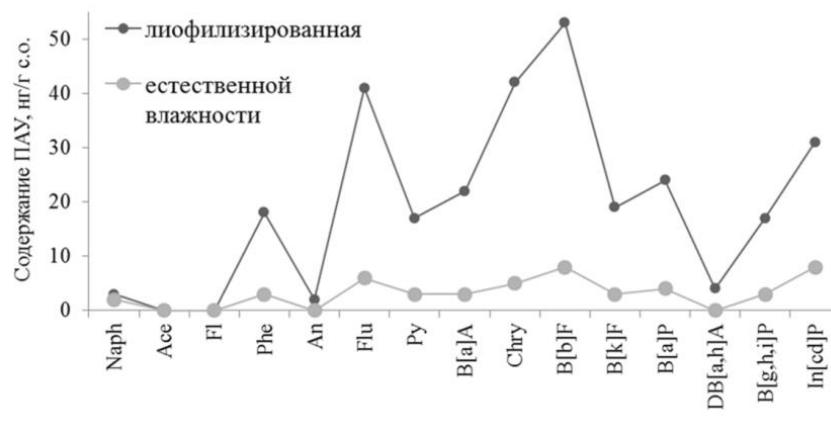


Рисунок 14 – Сравнение результатов определения ПАУ во влажных и лиофилизированных донных отложениях при извлечении метиленхлоридом

В методе [163] при определении бензо[а]пирена применяется высушивание проб до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре. Данная подготовка проб не может быть использована для всей группы ПАУ вследствие высокой летучести легких соединений и возможности их окисления при удалении воды. В свою очередь сушка проб вымораживанием требует длительного времени, дорогостоящего специализированного оборудования. Поэтому при анализе влажных проб в качестве водоотнимающего агента использовали ацетон, порции которого объединяли с последующими экстрактами. На данном этапе установления состава экстракционной системы варьировали только количество ацетона, при этом смесь растворителей для извлечения ПАУ оставалась постоянной. Для установления числа экстракций, необходимых для полного связывания воды, проводили последовательное промывание проб с разной кратностью 1, 2 и 3 порциями (схема 1, 2, 3 соответственно, табл. 25) ацетона по 10 см³ и дальнейшей экстракцией непосредственно ПАУ 2 порциями гексан-метиленхлорид по 10 см³ (1:1 по объему) из проб донных отложений естественной влажности.

Как видно из данных таблицы 25, результаты, полученные по схеме 3, несколько ниже, чем для схемы 1 и 2, и характеризуются большим разбросом (более высокие значения коэффициентов вариации). Высокие значения массовых долей ПАУ при небольшом разбросе результатов (низкие значения

коэффициентов вариации) получены для экстракции по схеме 2, но для уменьшения количества экстракций решено использовать объем второй порции ацетона в составе последующих смесей.

Таблица 25 – Сравнение результатов определения ПАУ, нг/г с.о., во влажных донных отложениях при разных кратностях обработки ацетоном (n = 4, P = 0.95)

| Вещество | Массовые доли ПАУ, нг/г с.о., для разных схем извлечения | | |
|-----------|--|------------|-----------|
| | Схема 1 | Схема 2 | Схема 3 |
| Naph | 6.5 (0.1)* | 7.9 (0.1) | 7.0 (0.3) |
| Ace | 0.8 (0.1) | 0.9 (0.2) | 0.7 (0.3) |
| Fl | 2.7 (0.03) | 2.9 (0.08) | 2.6 (0.2) |
| Phe | 19 (0.05) | 20 (0.1) | 18 (0.2) |
| An | 2.4 (0.1) | 2.9 (0.05) | 2.2 (0.2) |
| Flu | 37 (0.1) | 38 (0.1) | 29 (0.1) |
| Py | 24 (0.1) | 25 (0.1) | 19 (0.1) |
| B[a]A | 16 (0.1) | 18 (0.1) | 13 (0.2) |
| Chry | 16 (0.2) | 18 (0.1) | 14 (0.2) |
| B[b]F | 23 (0.2) | 31 (0.4) | 23 (0.1) |
| B[k]F | 11 (0.1) | 12 (0.1) | 8.6 (0.2) |
| B[a]P | 15 (0.2) | 16 (0.2) | 11 (0.2) |
| DB[a,h]A | 1.9 (0.2) | 2.2 (0.05) | 1.6 (0.2) |
| B[g,h,i]P | 14 (0.04) | 18 (0.1) | 13 (0.1) |
| In[cd]P | 16 (0.08) | 16 (0.2) | 11 (0.3) |

* здесь и далее в скобках приведены значения коэффициента вариации

Как было показано выше, процедура извлечения заключается в трехкратной экстракции смесью растворителей порциями по 10 см³ с обязательным использованием ацетона (в количестве 10-5-5 см³) для проб естественной влажности.

Для повышения эффективности извлечения ПАУ исследовали различные составы экстракционной смеси. Изучение проводили на реальных пробах донных отложений (рис. 15), а также методом «Введено-найдено» (табл. 26), комбинируя органические растворители в соответствии с выполняемыми ими функциями.

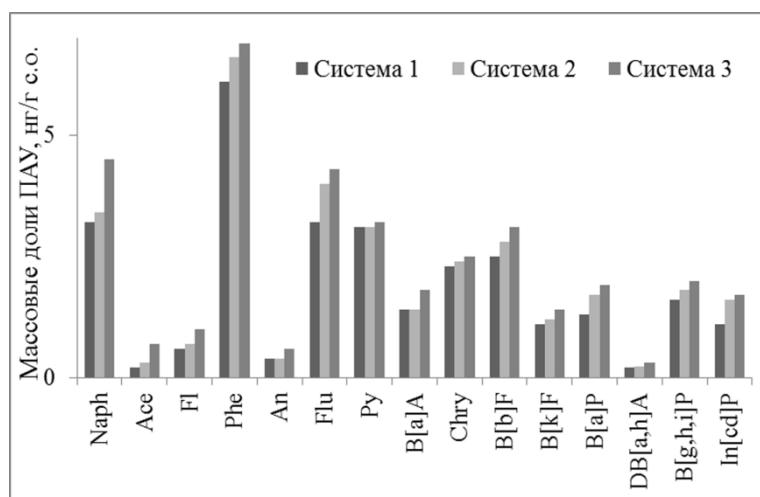


Рисунок 15 – Массовые доли ПАУ при извлечении различными экстракционными системами

В качестве основного экстрагента выбран гексан, предназначенный для извлечения углеводородов и являющийся подходящим для следующего этапа подготовки проб (гексановый экстракт используется на стадии разделения методом микроколоночной хроматографии). Однако при извлечении системой 1, состоящей только из гексана и ацетона, получены минимальные степени извлечения (20-70%).

Введение метиленхлорида в систему 2 позволило повысить извлекающую силу экстрагента за счет увеличения индукционного взаимодействия при извлечении ПАУ и дисперсионного в случае алифатических углеводородов. Это позволило увеличить степени извлечения ПАУ на 5-10 % по сравнению с полученными значениями для системы 1. Кроме того низкая температура кипения метиленхлорида облегчает его полное последующее удаление из экстракта, необходимого для следующего этапа анализа.

Уменьшение потерь более летучих соединений при концентрировании достигнуто использованием высококипящего малолетучего экстрагента изооктана. Его добавление в систему 3 позволило повысить степени извлечения до 80 % для тяжелых ПАУ и до 60 % для легких ПАУ [180, 184].

Степень извлечения (R_x) для каждого индивидуального углеводорода рассчитывали как отношение найденного содержания в пробе (k_x) к известному введенному (K_{st}) по формуле

$$R_x = \frac{k_x}{K_{st}} \cdot 100 \% \quad (10)$$

Таблица 26 – Степени извлечения ПАУ, %, полученные с использованием различных экстракционных систем (n = 4, P = 0.95)

| Вещество | Степени извлечения ПАУ, %, для разных систем* | | |
|--|---|-----------|-----------|
| | Система 1 | Система 2 | Система 3 |
| Naph | 23 (0.1) | 39 (0.2) | 51 (0.2) |
| Ace | 23 (0.2) | 27 (0.2) | 53 (0.1) |
| Fl | 26 (0.3) | 39 (0.1) | 58 (0.1) |
| Phe | 39 (0.1) | 44 (0.2) | 60 (0.2) |
| An | 39 (0.2) | 57 (0.1) | 51 (0.2) |
| Flu | 58 (0.2) | 69 (0.2) | 86 (0.2) |
| Py | 37 (0.1) | 53 (0.1) | 81 (0.2) |
| B[a]A | 60 (0.1) | 62 (0.3) | 78 (0.3) |
| Chry | 31 (0.1) | 43 (0.2) | 63 (0.3) |
| B[b]F | 46 (0.2) | 58 (0.2) | 71 (0.2) |
| B[k]F | 66 (0.2) | 87 (0.2) | 69 (0.2) |
| B[a]P | 53 (0.2) | 84 (0.6) | 91 (0.3) |
| DB[a,h]A | 48 (0.1) | 56 (0.3) | 63 (0.3) |
| B[g,h,i]P | 56 (0.1) | 55 (0.2) | 62 (0.3) |
| In[cd]P | 70 (0.2) | 74 (0.3) | 79 (0.3) |
| *Система 1: 10 см ³ ацетона, 10 см ³ смеси ацетон-гексан (1:1 по объему), 10 см ³ смеси ацетон-гексан (1:1 по объему); Система 2: 10 см ³ ацетона, 10 см ³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему), 10 см ³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему); Система 3: 10 см ³ ацетона, 10 см ³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему), 10 см ³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид-изооктан (5:2:2:1 по объему). | | | |

Массовые доли и степени извлечения ПАУ, полученные при извлечении по системе 3, превышают результаты для систем 1 и 2, поэтому данная экстракционная система выбрана для дальнейшей работы.

Степени извлечения алифатических углеводородов оценивали в условиях, разработанных для экстракции ПАУ, полнота извлечения составила 70 % и более.

Таким образом, обоснован выбор состава экстракционной смеси для извлечения ПАУ, позволяющей получать высокие степени извлечения для более тяжелых веществ и приемлемые для низкомолекулярных соединений.

3.6.2 Выбор массы донных отложений для определения ПАУ

Немаловажным аспектом при разработке способа определения ПАУ в донных отложениях является выбор навески, необходимой для анализа. Тот факт, что метод ВЭЖХ имеет высокую чувствительность к исследуемой группе веществ, позволяет использовать небольшие количества образца для анализа. Эксперименты проводили на донных отложениях разных типов с естественной влажностью: мелкоалевритовых илах (далее – илистых донных отложений) и мелкозернистых с примесью среднезернистых песках (далее – песчаных донных отложений) разных водных объектов (р. Дон, Азовское море и оз. Байкал). Поскольку илистые донные отложения способны сорбировать большее количество органических веществ по сравнению с песчаными, для исследования использовали 1 или 2 г илистых (проба 1) и 2 или 4 г песчаных (проба 2) донных отложений. В таблице 27 представлены результаты определения ПАУ в пробах без добавок.

На рисунке 16 представлены объединенные хроматограммы экстрактов, полученных из 1 и 2 г илистых (а) и 2 и 4 г песчаных донных отложений (б).

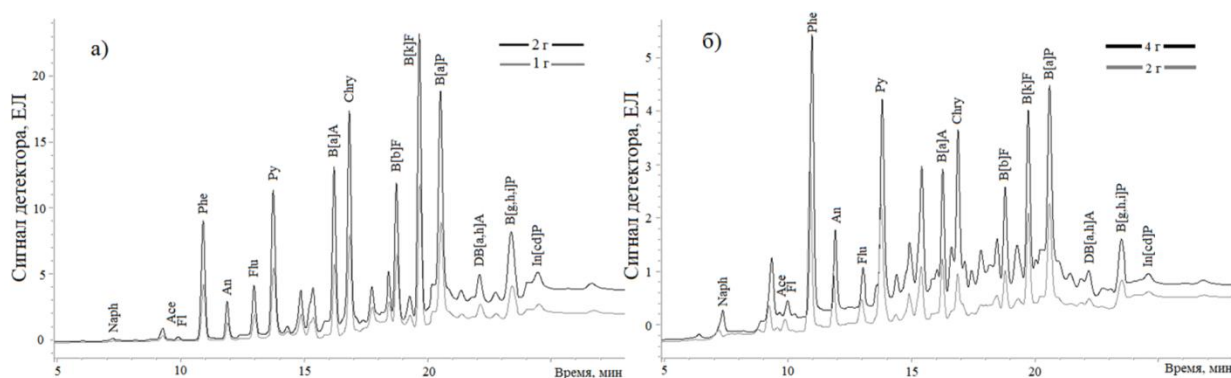


Рисунок 16 – Объединенные хроматограммы экстрактов, полученных из разных масс донных отложений

Таблица 27 – Результаты определения ПАУ из разных масс донных отложений (n = 4, P = 0.95)

| Вещество | Массовая доля ПАУ, нг/г с.о., при экстракции проб разных масс | | | |
|-----------|---|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| | Проба 1 ($\omega = 72\%$) | | Проба 2 ($\omega = 64\%$) | |
| | 1 г | 2 г | 2 г | 4 г |
| | Массовая доля, нг/г с.о. | Массовая доля, нг/г с.о. | Массовая доля, нг/г с.о. | Массовая доля, нг/г с.о. |
| Naph | 3.1 (0.2) | 3.6 (0.1) | 3.0 (0.2) | 3.8 (0.1) |
| Ace | 0.23 (0.4) | 0.24 (0.2) | 0.46 (0.3) | 0.56 (0.4) |
| Fl | 0.69 (0.3) | 0.74 (0.4) | 1.1 (0.3) | 0.97 (0.4) |
| Phe | 24 (0.3) | 26 (0.2) | 9.8 (0.2) | 8.3 (0.1) |
| An | 2.6 (0.4) | 2.8 (0.3) | 1.0 (0.2) | 0.80 (0.2) |
| Flu | 56 (0.3) | 57 (0.2) | 9.4 (0.3) | 7.2 (0.1) |
| Py | 22 (0.2) | 24 (0.1) | 6.1 (0.1) | 4.5 (0.1) |
| B[a]A | 26 (0.2) | 28 (0.1) | 3.1 (0.4) | 3.0 (0.3) |
| Chry | 48 (0.3) | 50 (0.2) | 2.3 (0.3) | 4.1 (0.2) |
| B[b]F | 72 (0.2) | 74 (0.3) | 5.3 (0.1) | 6.9 (0.1) |
| B[k]F | 26 (0.1) | 26 (0.2) | 2.3 (0.2) | 2.0 (0.3) |
| B[a]P | 25 (0.2) | 27 (0.2) | 3.6 (0.2) | 3.1 (0.1) |
| DB[a,h]A | 5.6 (0.2) | 5.2 (0.1) | 0.43 (0.3) | 0.65 (0.3) |
| B[g,h,i]P | 22 (0.1) | 24 (0.2) | 2.8 (0.2) | 2.1 (0.2) |
| In[cd]P | 36 (0.1) | 39 (0.3) | 2.8 (0.2) | 2.7 (0.1) |

Выбор массы донных отложений для анализа осложнен, с одной стороны, необходимостью достижения необходимой чувствительности определения (которая увеличивается пропорционально изменению навески образца), с другой же стороны, способностью экстрагента связать всю воду и извлечь аналиты из образца (что обуславливает уменьшение навески образца и ведет к экономии экстрагентов и реактивов). Результаты, полученные при анализе илистых и песчаных донных отложений, укладываются в интервалы градуировочных зависимостей. Следует отметить, что проба 1 характеризуется более низким содержанием сухого вещества (28 %), но за счет высокой сорбции органического вещества для нее возможно использование навески в 1 г. Проба 2 содержит большее, чем проба 1, количество сухого вещества (36 %), за счет меньшей сорбции органического вещества частицами песка наименьшая навеска, из которой можно извлечь приемлемое количество ПАУ, составляет 2 г.

Таким образом, показана возможность анализа малых количеств донных отложений для определения ПАУ: 1 г илистых и 2 г песчаных донных отложений. Однако для упрощения процедуры идентификации типа донных отложений и повышения представительности пробы (в случае илистых донных отложений) было решено использовать для анализа образцы массой 2 г.

3.6.3 Выбор способа извлечения ПАУ из донных отложений

Определение полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях основано на их извлечении из матрицы твердого вещества трехкратной экстракцией смесью растворителей, очистке водой, концентрировании экстрактов, выделении из них фракции ПАУ методом колоночной хроматографии на силикагеле и анализа экстракта методом ВЭЖХ.

На первом этапе работы исследовали несколько способов проведения экстракции полициклических ароматических углеводородов из донных отложений: механическое перемешивание, ультразвуковая обработка, экстракция в аппарате Сокслета. Поскольку реальные образцы всегда содержат некоторое количество ПАУ, изучали полноту извлечения из проб одной и той же экстракционной системой с разными способами проведения экстракции с целью получения максимальных содержаний.

Влажные донные отложения массой 2 г (точная навеска) экстрагировали по разработанной схеме в условиях механического перемешивания в течение 10 мин [180].

Для изучения возможности сокращения времени извлечения ПАУ использовали ультразвуковую трехкратную экстракцию по 3 мин согласно процедуре, описанной в методе EPA 3550C [168], представленной выше последовательностью растворителей.

Суспендированные частицы донных отложений удаляли центрифугированием или пропусканием экстракта через бумажный фильтр «синяя лента». Объединенный экстракт очищали водой в делительных воронках, органическую фазу при необходимости отделяли центрифугированием и

пропускали через слой предварительно прокаленного в течение 4 ч сульфата натрия для обезвоживания, водную фазу повторно экстрагировали гексаном, окончательный объем концентрировали в ротационном испарителе и доводили до 1 см³ в виале с V-образным дном вместимостью 2-5 см³. Полученный экстракт разделяли на фракции методом колоночной хроматографии. Сконцентрированные фракции, содержащие алифатические углеводороды, анализировали методом ГХ-МС; фракции ПАУ – методом ВЭЖХ. Общая схема анализа донных отложений представлена на рисунке 17.

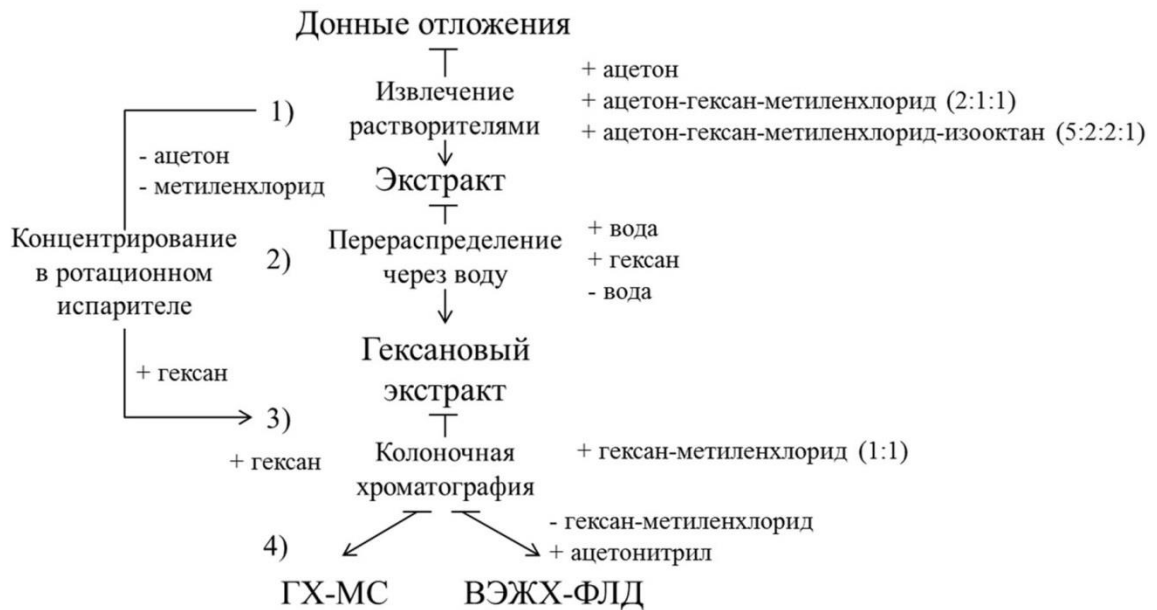


Рисунок 17 – Общая схема анализа донных отложений

(«+» означает добавление, «-» означает удаление)

С целью сокращения общего времени анализа и числа этапов подготовки проб предприняли попытку исключить стадию очистки экстракта водой (рис. 17). Для этого экстракцию донных отложений проводили механическим перемешиванием так же, как описано выше. Очищенный от суспендированных частиц экстракт помещали непосредственно в колбы ротационного испарителя и концентрировали до 1 см³, фильтровали через слой прокаленного сульфата натрия в виалу с V-образным дном вместимостью 2-5 см³, доводили объем до 1 см³ и

выделяли фракцию ПАУ методом колоночной хроматографии. Все полученные результаты приведены в таблице 28.

Результаты исследования (табл. 28) показали, что при использовании всех изучаемых способов экстракции удалось извлечь и определить ПАУ во всех исследуемых образцах донных отложений. Лучшей воспроизводимостью характеризуются результаты, полученные при анализе илистых донных отложений как более однородных образцов по сравнению с песчаными.

Таблица 28 – Результаты определения ПАУ, нг/г с.о., в илистых и песчаных донных отложениях различными способами (n = 4; P = 0.95)

| Вещество | Массовые доли ПАУ, нг/г с.о., при разных способах экстракции | | | | |
|-----------|--|--------------|--|----------------------------|--------------|
| | Илистые донные | | | Песчаные донные | |
| | Механическое перемешивание | УЗ-обработка | Механическое перемешивание без очистки водой | Механическое перемешивание | УЗ-обработка |
| Naph | 5.5 (0.2) | 6.5 (0.2) | 5.1 (0.2) | 3.4 (0.01) | 2.6 (0.3) |
| Ace | 0.7 (0.3) | 0.5 (0.2) | 0.3 (0.1) | 0.1 (0.1) | 0.1 (0.3) |
| Fl | 1.7 (0.1) | 1.5 (0.2) | 1.1 (0.1) | 0.2 (0.1) | 0.2 (0.3) |
| Phe | 14.9 (0.2) | 11.6 (0.2) | 9.8 (0.1) | 3.6 (0.1) | 3.5 (0.3) |
| An | 1.7 (0.2) | 1.4 (0.2) | 1.1 (0.08) | 0.1 (0.4) | 0.1 (0.4) |
| Flu | 24.5 (0.1) | 17.2 (0.4) | 16.6 (0.07) | 1.5 (0.2) | 1.7 (0.5) |
| Py | 17.6 (0.3) | 16.5 (0.2) | 11.0 (0.08) | 0.8 (0.3) | 1.1 (0.7) |
| B[a]A | 12.3 (0.3) | 10.1 (0.2) | 7.9 (0.09) | 0.5 (0.4) | 0.8 (0.6) |
| Chry | 11.7 (0.4) | 9.4 (0.2) | 5.2 (0.04) | 0.4 (0.3) | 0.6 (0.5) |
| B[b]F | 23.3 (0.2) | 19.5 (0.2) | 13.8 (0.2) | 1.5 (0.2) | 1.6 (0.4) |
| B[k]F | 10.1 (0.3) | 8.0 (0.4) | 6.0 (0.08) | 0.4 (0.3) | 0.6 (0.5) |
| B[a]P | 13.1 (0.3) | 11.6 (0.4) | 8.6 (0.1) | 0.5 (0.4) | 1.0 (0.6) |
| DB[a,h]A | 1.5 (0.1) | 1.4 (0.4) | 1.1 (0.1) | 0.1 (0.4) | 0.2 (0.6) |
| B[g,h,i]P | 12.9 (0.3) | 11.0 (0.4) | 8.2 (0.08) | 0.6 (0.3) | 1.5 (0.6) |
| In[cd]P | 10.9 (0.2) | 7.8 (0.1) | 9.1 (0.2) | 0.7 (0.2) | 1.1 (0.3) |

Извлечение полициклических ароматических углеводородов при механическом перемешивании без стадии очистки водой характеризуется значениями содержаний, более низкими по сравнению с другими способами (для песчаных донных отложений вовсе не получено воспроизводимых значений, поэтому данные результаты не приведены). Такой результат можно связать с остаточным количеством более полярных растворителей в экстракте, за счет чего недостаточно воспроизводима элюирующая сила подвижной фазы при

разделении методом колоночной хроматографии, и часть аналитов попадает во фракцию 1, что и приводит к их неколичественному выделению. Данный недостаток полностью устраняется заменой всех растворителей на неполярный (гексан) в разработанном авторами способе подготовки пробы на стадии 2 (рис. 17), что не влияет на разделение колоночной хроматографией и позволяет количественно получить обе группы аналитов.

Содержания ПАУ, полученные при использовании ультразвуковой обработки проб, оказались несколько ниже результатов, найденных после механического перемешивания. Возможно, времени экстракции 3 мин [168] оказалось недостаточно для полной экстракции. Поэтому на следующем этапе исследования ПАУ извлекали из донных отложений при механическом перемешивании и ультразвуковой обработке в одинаковых временных условиях (3 раза по 10 мин). Для контроля сравнения провели экстракцию ПАУ в аппарате Сокслета в течение 6 ч со скоростью 10 циклов/ч. В качестве экстрагента использовали смесь всех растворителей, применяемых для извлечения при механическом перемешивании или ультразвуковой обработке. Экстракты из донных отложений обрабатывали согласно общей схеме (рис. 17). Результаты эксперимента представлены в виде степеней извлечения в таблице 29.

Более высокие степени извлечения по большинству аналитов получены для экстракции в аппарате Сокслета, однако этот способ является самым длительным из изученных вариантов подготовки проб. Наименьшим оказалось извлечение при ультразвуковой обработке, характеризующееся максимальными значениями s_r . Близкие по значению к извлечению в аппарате Сокслета результаты получены при использовании механического перемешивания. Последний способ подготовки проб при экстракции из твердой матрицы образца является наиболее простым в использовании и не требует применения специализированного дополнительного оборудования, потому был выбран для дальнейшей работы.

Таблица 29 – Степени извлечения ПАУ, %, из донных отложений для различных способов извлечения (n = 5; P = 0.95)

| Вещество | Степени извлечения ПАУ, %, при разных способах экстракции | | |
|-----------|---|--------------|--------------------------------|
| | Механическое перемешивание | УЗ-обработка | Экстракция в аппарате Сокслета |
| Naph | 25 (0.2) | 19 (0.4) | 39 (0.2) |
| Ace | 35 (0.1) | 30 (0.1) | 39 (0.1) |
| Fl | 42 (0.1) | 34 (0.1) | 54 (0.1) |
| Phe | 88 (0.3) | 36 (0.3) | 84 (0.2) |
| An | 58 (0.2) | 32 (0.2) | 67 (0.3) |
| Flu | 65 (0.2) | 42 (0.2) | 66 (0.2) |
| Py | 80 (0.4) | 46 (0.3) | 59 (0.3) |
| B[a]A | 55 (0.2) | 46 (0.4) | 64 (0.3) |
| Chry | 53 (0.3) | 47 (0.4) | 65 (0.2) |
| B[b]F | 74 (0.2) | 57 (0.2) | 79 (0.2) |
| B[k]F | 75 (0.2) | 43 (0.4) | 68 (0.3) |
| B[a]P | 69 (0.3) | 30 (0.4) | 70 (0.3) |
| DB[a,h]A | 64 (0.1) | 57 (0.1) | 79 (0.1) |
| B[g,h,i]P | 75 (0.2) | 43 (0.2) | 80 (0.2) |
| In[cd]P | 65 (0.1) | 51 (0.1) | 66 (0.1) |

Таблица 30 – Степени извлечения ПАУ, %, при разных концентрациях добавок (n = 5, P = 0.95)

| Вещество | Степени извлечения, %, по номерам АР-ПАУ | | | | |
|-----------|--|-----------|-----------|-----------|------------|
| | № 7 | № 6 | № 5 | № 3 | № 2 |
| Naph | 29 (0.4) | 44 (0.1) | 20 (0.07) | 32 (0.05) | 32 (0.04) |
| Ace | 44 (0.06) | 49 (0.09) | 44 (0.03) | 42 (0.06) | 44 (0.03) |
| Fl | 57 (0.05) | 56 (0.08) | 54 (0.07) | 48 (0.04) | 51 (0.02) |
| Phe | 87 (0.2) | 93 (0.07) | 91 (0.1) | 88 (0.07) | 74 (0.03) |
| An | 53 (0.06) | 56 (0.09) | 53 (0.06) | 54 (0.07) | 56 (0.02) |
| Flu | 70 (0.03) | 71 (0.05) | 73 (0.04) | 70 (0.03) | 75 (0.02) |
| Py | 70 (0.07) | 84 (0.04) | 77 (0.02) | 72 (0.01) | 79 (0.008) |
| B[a]A | 60 (0.05) | 74 (0.05) | 82 (0.02) | 80 (0.03) | 83 (0.04) |
| Chry | 76 (0.07) | 68 (0.05) | 74 (0.03) | 76 (0.04) | 84 (0.03) |
| B[b]F | 69 (0.06) | 79 (0.07) | 87 (0.06) | 83 (0.03) | 86 (0.03) |
| B[k]F | 81 (0.03) | 84 (0.07) | 89 (0.04) | 85 (0.03) | 87 (0.03) |
| B[a]P | 72 (0.05) | 70 (0.08) | 78 (0.05) | 72 (0.03) | 85 (0.02) |
| DB[a,h]A | 81 (0.04) | 82 (0.06) | 89 (0.04) | 85 (0.03) | 90 (0.04) |
| B[g,h,i]P | 74 (0.08) | 77 (0.04) | 85 (0.03) | 81 (0.02) | 88 (0.03) |
| In[cd]P | 99 (0.06) | 88 (0.09) | 86 (0.05) | 80 (0.03) | 84 (0.04) |

Для апробации разработанной схемы подготовки проб для анализа проводили изучение методом «Введено-найдено» (табл. 30) при разных

внесенных массах ПАУ. Для этого к навескам донных отложений приливали по 1 см^3 аттестованных растворов ПАУ с концентрациями от единиц нанограммов до сотен нанограммов в миллилитре (АР-ПАУ-7, АР-ПАУ-6, АР-ПАУ-5, АР-ПАУ-3, АР-ПАУ-2). Полученные образцы анализировали в соответствии с разработанной процедурой.

Результаты исследования показали близкие значения степеней извлечения для разных добавок каждого ПАУ. Также замечена тенденция уменьшения значений коэффициентов вариации при переходе от низких концентраций добавок к высоким. В методике определения использовали средние (по всему диапазону концентраций) значения степеней извлечения, которые приведены в таблице Г.1 (приложение Г). Более низкие (по сравнению с другими веществами группы) значения степеней извлечения нафталина, аценафтена и флуорена являлись приемлемыми, поскольку извлеченного количества этих веществ достаточно для получения аналитического сигнала (по хроматограмме), значимо отличающегося от дрейфа/шума базовой линии. Степени извлечения алифатических углеводородов приведены в таблице Г.2 (приложение Г).

3.7 Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом с целью контроля чистоты применяемой посуды и реактивов. При проведении последующих измерений учитывают неустраняемые влияния присутствующих посторонних веществ (или вводят соответствующие поправки в результаты).

Для выбора условий проведения холостого измерения осуществляли последовательно все операции анализа только в отсутствие образца. Наибольшее внимание уделялось влиянию «чистоты» растворителей и воды, используемой для стадии очистки экстрактов водой. Были изучены следующие способы очистки воды: 1 – дистиллированная вода, перегнанная с перманганатом калия и серной кислотой; 2 – бидистиллированная вода; 3 – бидистиллированная вода, после УФ-обработки в течение 30 мин и затем очищенная гексаном; 4 – бидистиллированная вода, после УФ-обработки в течение 30 мин; 5 – дистиллированная вода,

очищенная гексаном; дистиллированная вода, полученная посредством автоматической системы очистки воды (с применением ионообменных смол и облучения УФ-излучением).

На рисунке 18 представлены примеры хроматограмм холостых опытов, полученных с использованием каждого способа очистки воды.

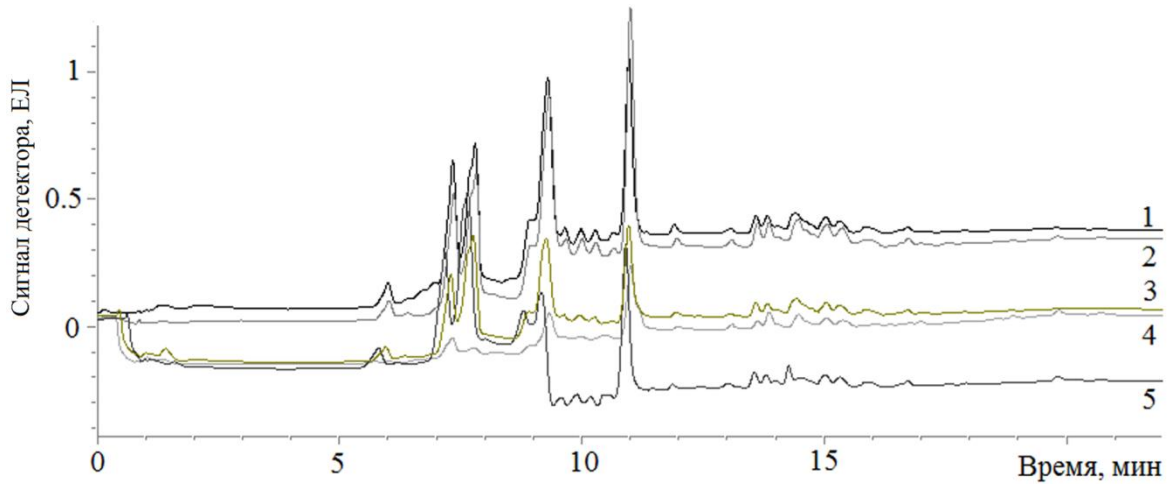


Рисунок 18 – Хроматограммы холостых определений с использованием воды, очищенной разными способами

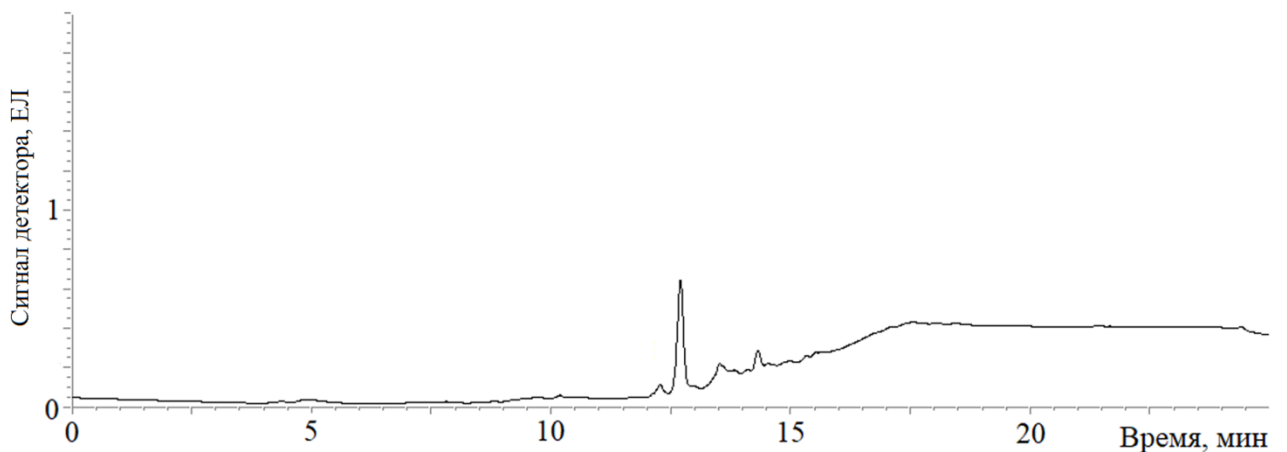


Рисунок 19 – Хроматограмма холостого определения ПАУ при ВЭЖХ анализе

В качестве воды для проведения анализа и матрицы для холостого измерения выбрана вода после автоматической системы очистки (рис. 19), так как пики, присутствующие на хроматограмме, не перекрываются с пиками полициклических ароматических углеводородов и не мешают дальнейшему анализу.

3.8 Методика определения ПАУ в донных отложениях

На основе проведенных серий экспериментальных исследований составлена следующая процедура анализа донных отложений для определения ПАУ.

В конической колбе с притертой пробкой вместимостью 100 см³ взвешивали около 2 г донных отложений (точная навеска). К навеске добавляли 10 см³ ацетона и экстрагировали в течение 10 мин при помощи механического перемешивания. Полученный экстракт пропускали через бумажный фильтр, предварительно очищенный в аппарате Сокслета метиленхлоридом в течение 6 ч и промытый непосредственно перед использованием ацетоном, в коническую колбу вместимостью 50 см³. Извлечение из донных отложений повторяли со смесью 5 см³ ацетона, 2.5 см³ гексана, 2.5 см³ метиленхлорида, а затем еще раз – со смесью 5 см³ ацетона, 2 см³ гексана, 2 см³ метиленхлорида, 1 см³ изооктана. Экстракты объединяли, фильтр промывали 2 см³ ацетона.

В делительную воронку помещали 100 см³ очищенной дистиллированной воды и объединенный экстракт, который затем встряхивали в течение 3 мин. После расслоения фаз органический слой переносили в пробирки и центрифугировали в течение 2 мин со скоростью 1500 об/мин для полного разделения фаз. Затем органический слой пропускали через воронку, наполненную обезвоженным сульфатом натрия (прокаленного в течение 4 ч при 400 °С) на подложке из промытой гексаном стекловаты, в V-виалу вместимостью 5 см³ и упаривали до 1 см³ потоком очищенного воздуха (пропущенного через фильтры с силикагелем и активным углем) при одновременном нагревании экстракта на водяной бане до температуры 35-40 °С. Водный слой повторно экстрагировали 5 см³ гексана, экстракт объединяли с первой порцией. Воронку с сульфатом натрия промывали 2 см³ гексана, экстракт концентрировали упариванием до 1 см³.

Сконцентрированные экстракты разделяли на фракции методом колоночной хроматографии по п. 3.5. Собранные фракции упаривали описанным выше способом при нагревании до 30-35 °С. Фракцию, содержащую алифатические

углеводороды, концентрировали до 1 см^3 и переносили в виалу, фракцию, содержащую ПАУ, – до следовых количеств растворителя и производили замену растворителя, добавляя 1 см^3 ацетонитрила, далее переносили в виалу. Затем анализировали фракции с помощью ГХ-МС и ВЭЖХ соответственно.

Одновременно с анализом донных отложений отбирают пробу для определения влажности по п. 3.4.2.

Массовую долю каждого ПАУ в пробе донных отложений X , нг/г с.о., рассчитывали по формуле

$$X = \frac{C_{\text{хр}} \cdot V_{\text{э}} \cdot 100 \cdot 100}{R_{\text{х}} \cdot m_{\text{вл}} \cdot (100 - \omega)}, \quad (11)$$

где $C_{\text{хр}}$ – массовая концентрация ПАУ в экстракте, полученная после хроматографирования, нг/см³;

$V_{\text{э}}$ – объем экстракта, полученного после подготовки пробы, см³;

$m_{\text{вл}}$ – масса пробы донных отложений, отобранная для анализа, г.

3.9 Предел обнаружения

Одной из важнейших характеристик, связанных с чувствительностью методики анализа согласно разработанному способу определения ПАУ методом ВЭЖХ, является предел обнаружения.

3.9.1 Подготовка донных отложений

Для оценки предела обнаружения использовали донные отложения, не содержащие определяемые углеводороды. Для этого высушенные донные отложения прокаливали в высокотемпературной печи при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, затем при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Отсутствие углеводородов проверяли посредством анализа полученных образцов.

3.9.2 Оценка предела обнаружения

Для оценивания предела обнаружения (далее – ПО) проводили измерения по той же методике, что и определение углеводородов, приготовив образцы

прокаленных донных отложений с добавкой 1 см³ смеси АР-ПАУ-7 и 1 см³ смеси алифатических углеводородов с концентрацией 1 мкг/см³ для каждого. Выполняли 10 параллельных измерений. На рисунке 20 представлена хроматограмма для расчета ПО.

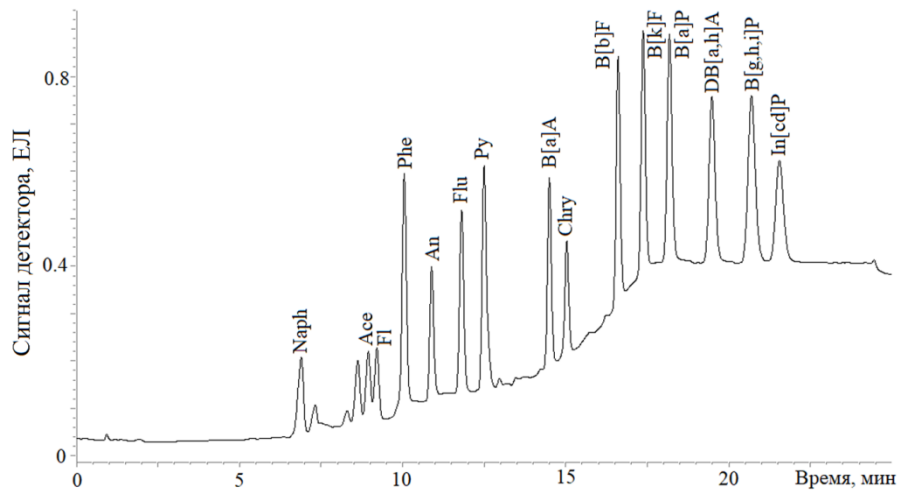


Рисунок 20 – Хроматограмма образца для расчета предела обнаружения

Предел обнаружения рассчитывали как утроенное стандартное отклонение ($n = 10$) в единицах массовых долей, а также единицах аналитического сигнала

$$\text{ПО} = 3 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_{\text{ср}} - x_i)^2}{N - 1}} \quad (12)$$

Результаты расчета пределов обнаружения всех исследуемых веществ представлены в таблицах 31-32.

Таблица 31 – Пределы обнаружения ПАУ при определении методом ВЭЖХ

| Вещество | ПО | | Вещество | ПО | |
|----------|-----------|------|-----------|-----------|------|
| | нг/г с.о. | ЕЛ | | нг/г с.о. | ЕЛ |
| Naph | 3 | 3.09 | Chry | 0.4 | 1.70 |
| Ace | 0.3 | 2.10 | B[b]F | 0.6 | 2.35 |
| Fl | 0.5 | 1.35 | B[k]F | 0.3 | 3.08 |
| Phe | 0.3 | 2.47 | B[a]P | 0.2 | 4.00 |
| An | 0.1 | 4.61 | DB[a,h]A | 0.2 | 3.20 |
| Flu | 2 | 2.87 | B[g,h,i]P | 0.3 | 3.15 |
| Py | 0.6 | 2.87 | In[cd]P | 1 | 1.36 |
| B[a]A | 0.2 | 2.68 | | | |

Таблица 32 – Пределы обнаружения алифатических углеводородов при определении методом ГХ-МС

| Вещество | ПО, мкг/г | Вещество | ПО, мкг/г |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|
| C ₁₀ H ₂₂ | 0.6 | C ₂₁ H ₄₄ | 0.4 |
| C ₁₁ H ₂₄ | | C ₂₂ H ₄₆ | |
| C ₁₂ H ₂₆ | | C ₂₃ H ₄₈ | |
| C ₁₃ H ₂₈ | | C ₂₄ H ₅₀ | 0.6 |
| C ₁₄ H ₃₀ | C ₂₅ H ₅₂ | | |
| C ₁₅ H ₃₂ | C ₂₆ H ₅₄ | | |
| C ₁₆ H ₃₄ | C ₂₇ H ₅₆ | | |
| C ₁₇ H ₃₆ | C ₂₈ H ₅₈ | | |
| C ₁₈ H ₃₈ | C ₂₉ H ₆₀ | | |
| C ₁₉ H ₄₀ | 0.4 | C ₃₀ H ₆₂ | |
| C ₂₀ H ₄₂ | | | |

3.9.3 Определение минимально определяемых концентраций

Минимально определяемые концентрации (C_{min}, нг/г с.о.) находили по градуировочным зависимостям (ПО = k·C_{min} + b), используя значения ПО в единицах интенсивности аналитического сигнала:

$$C_{\min} = \frac{\text{ПО} - b}{k} \quad (13)$$

Для ПАУ эти значения составили (в нг/г с.о.):

0.6 для антрацена и бензо[к]флуорантена;

1.0 для аценафтена, флуорена, фенантрена, пирена, бензо[а]антрацена, хризена, бензо[а]пирена, дибензо[а,h]антрацена и бензо[g,h,i]перилена;

3.0 для бензо[b]флуорантена

5.0 для нафталина;

7.0 для флуорантена;

10 для индено[1,2,3-cd]пирена, которые и были выбраны в качестве начала диапазона измерения разрабатываемой методики.

Для алифатических углеводородов значения минимально определяемых концентраций составили 1 мкг/г с.о.

Глава 4. Метрологическая аттестация методики определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием

Для разработанной согласно [185] методики проводили оценку метрологических характеристик в соответствии с алгоритмами, приведенными в рекомендациях по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010 [186]. Все работы по метрологической аттестации проводили в аккредитованной лаборатории. Для работ применяли поверяемые ежегодно в установленном порядке средства измерений и аттестованное испытательное оборудование.

4.1 Приготовление образцов для оценивания

Для приготовления образцов для оценивания (далее – ОО) использовали предварительно прокаленные при 600 °С в течение 6 ч донные отложения, навеску которых массой (1.000 ± 0.005) г отбирали в коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляли 1 см³ очищенной воды, затем приливали 1 см³ аттестованного по процедуре приготовления раствора:

- АР-ПАУ-7 для образца для оценивания № 1 (ОО-1);
- АР-ПАУ-6 для образца для оценивания № 2 (ОО-2);
- АР-ПАУ-5 для образца для оценивания № 3 (ОО-3);
- АР-ПАУ-3 для образца для оценивания № 4 (ОО-4);
- АР-ПАУ-2 для образца для оценивания № 5 (ОО-5).

Массовые доли ПАУ в каждом образце для оценивания, а также погрешности приготовления (таблица Д.1, приложение Д) рассчитывали способом, аналогичным описанному в п. 3.2.

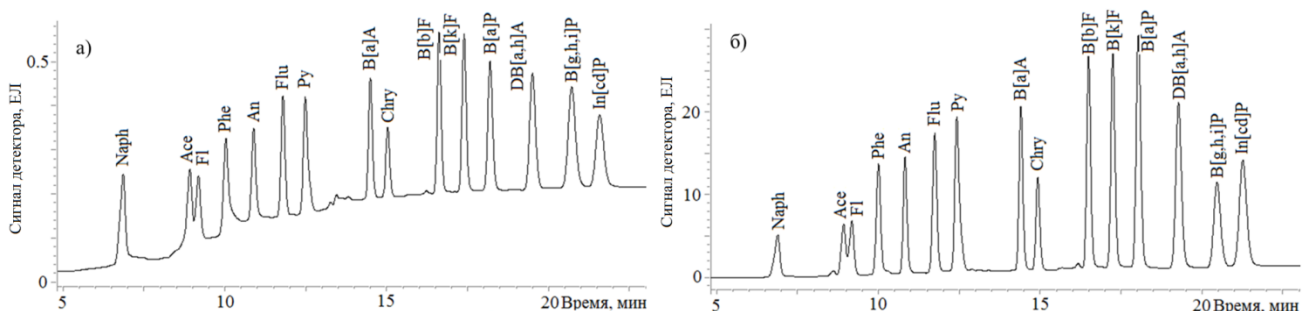


Рисунок 21 – Хроматограммы образцов для оценивания № 1 (а) и № 5 (б)

Для экспериментальных работ по оцениванию составляющих погрешности измерений готовили серии из 16 образцов по 2 параллельных определения для каждой из 5 концентраций. Приготовленные пробы анализировали согласно изложенной методике п. 3.8. Типичные хроматограммы образцов для оценивания, охватывающих весь диапазон измерения, представлены на рисунке 21.

4.2 Оценка метрологических характеристик методики анализа

4.2.1 Оценка показателей прецизионности методики анализа

Случайная составляющая погрешности характеризуется показателями прецизионности, для оценки которой рассчитывали значения показателей повторяемости и воспроизводимости.

Расчет среднего арифметического значения результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений), проводили по формуле

$$X_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}, \quad (14)$$

где $X_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое значение единичного анализа, нг/г с.о.;

X_i – результат единичного определения, нг/г с.о.;

N – число единичных параллельных определений.

Дисперсию S^2 , характеризующую разброс результатов единичного анализа относительно среднего арифметического значения, для каждого образца рассчитывали по формуле

$$S_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{ср}} - X_i)^2}{N - 1}. \quad (15)$$

Для расчета показателя повторяемости методики оценивали однородность дисперсий по критерию Кохрена. Для каждого образца значение этого критерия рассчитывали по формуле

$$G_{i(\max)} = \frac{(S_i^2)_{\max}}{\sum_{i=1}^L S_i^2}, \quad (16)$$

где G_{\max} – значение критерия Кохрена;

L – количество серий результатов анализа;

и сравнивали его с табличным значением $G_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы $\nu = N - 1$, соответствующего максимальной дисперсии, при $f = L$ (L – число суммируемых дисперсий) и принятой доверительной вероятности $P = 0.95$ (значение $G_{\text{табл}} = 0.452$).

Пример расчета критерия Кохрена приведен для нафталина в образце № 1

$$G_{\max} = \frac{12.88}{28.54} = 0.451;$$

$$0.451 < 0.452.$$

Все значения критерия Кохрена, рассчитанные для каждого из изучаемых ПАУ в каждом из 5 образцов, были ниже табличного. Все рассчитываемые далее значения для каждого ПАУ приведены в таблице Е.1 (приложение Е).

Если рассчитанное значение критерия меньше табличного, все дисперсии, найденные для параллельных измерений, считали однородными. В этом случае значения СКО, характеризующие повторяемость результатов единичных измерений (параллельных определений), рассчитывали по формуле

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L S_i^2}{L}}. \quad (17)$$

За показатель повторяемости для каждого образца – σ_r – принимали величину S_r

$$\sigma_r \approx S_r. \quad (18)$$

Для оценки показателя воспроизводимости проводили проверку средних арифметических значений, полученных в условиях повторяемости $X_{\text{ср}}$, на наличие выбросов по критерию Граббса.

Для результатов анализа каждого образца для оценивания находили общее среднее, максимальное X_{\max} и минимальное X_{\min} значения.

Рассчитывали статистики Граббса по следующим формулам

$$GR_{\max} = \frac{X_{\max} - X_{\text{ср}}}{S}; \quad (19)$$

$$GR_{\min} = \frac{X_{\text{ср}} - X_{\min}}{S}. \quad (20)$$

Полученные значения сравнивали с табличным значением $GR_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы $f = L$ (соответствующего серии результатов анализа), и принятой доверительной вероятности $P = 0.95$ (значение $GR_{\text{табл}} = 2.585$).

Если $GR_{\max} > GR_{\text{табл}}$ или/и $GR_{\min} > GR_{\text{табл}}$, то соответствующие результаты X_{\max} или/и X_{\min} из дальнейших расчетов исключали и расчет продолжали до тех пор, пока не выполнялись условия $GR_{\max} \leq GR_{\text{табл}}$ или/и $GR_{\min} \leq GR_{\text{табл}}$.

Пример расчета GR_{\max} и GR_{\min} приведен для нафталина в образце № 1

$$GR_{\max} = \frac{5.849 - 3.993}{1.149} = 1.616 \quad 1.616 < 2.585;$$

$$GR_{\min} = \frac{3.993 - 2.519}{1.149} = 1.283 \quad 1.283 < 2.585.$$

Все значения критерия Граббса, рассчитанные для каждого из изучаемых ПАУ в каждом из 5 образцов, были ниже табличных.

Далее рассчитывали общее среднее значение результатов анализа

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^L X_{\text{ср}i}}{L}, \quad (21)$$

где \bar{X} – общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, нг/г с.о.

Расчет выборочного среднего квадратичного отклонения результатов анализа образца, полученных в условиях воспроизводимости, проводили по формуле

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (X - X_{\text{ср}i})^2}{L' - 1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) \cdot S_r^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (X - X_{\text{ср}i})^2}{L - 1}}, \quad (22)$$

где L' – число неотброшенных результатов по критерию Кохрена и Граббса;

n – число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа ($n = 2$).

За показатель воспроизводимости для каждого образца – σ_R – принимали величину S_R

$$\sigma_R \approx S_R. \quad (23)$$

4.2.2 Расчет оценки показателя правильности методики

Для оценки систематической составляющей погрешности рассчитывали значения показателя правильности.

Рассчитывали оценку математического ожидания систематической погрешности методики анализа как разность между общим средним значением результатов анализа и аттестованным значением каждого образца

$$\Theta = \bar{X} - C, \quad (24)$$

где Θ – математическое ожидание погрешности методики анализа, нг/г с.о.

Пример расчета оценки математического ожидания систематической погрешности приведен для нафталина в образце №1

$$\Theta = 4.0 - 5.1 = -1.1 \text{ нг/г с.о.}$$

Проверяли значимость вычисленных значений Θ по критерию Стьюдента (t-критерий). Для этого рассчитывали значение t-критерия для каждого образца по формуле

$$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{\Delta_i^2}{3}}}, \quad (25)$$

где t – значение t-критерия;

S^2 – дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических значений результатов единичного анализа X_{cp} относительного общего среднего значения результатов анализа \bar{X} , (нг/г с.о.)²;

Δ – погрешность установления аттестованного значения концентрации в каждом образце, нг/г с.о.

Полученные значения сравнивали с критическим значением $t_{табл}$ для числа степеней свободы $f = L - 1$ и принятой доверительной вероятности $P = 0.95$ (значение $t_{табл} = 2.14$).

Пример расчета коэффициента Стьюдента приведен для нафталина в образцах № 4 и № 1 соответственно

$$t = \frac{|-13|}{\sqrt{\frac{22^2}{16} + \frac{7.5^2}{3}}} = 1.86;$$

$$t < t_{\text{табл}};$$

$$1.86 < 2.14.$$

$$t = \frac{|-1.1|}{\sqrt{\frac{1.5^2}{16} + \frac{0.17^2}{3}}} = 2.84;$$

$$t > t_{\text{табл}};$$

$$2.84 > 2.14.$$

В тех случаях, когда значения t не превышали значения $t_{\text{табл}}$, систематическую составляющую погрешности считали незначимой на фоне случайного разброса, а значение Θ принимали равным нулю ($\Theta = 0$). Неисключенную составляющую систематической погрешности (показатель правильности) для каждого образца для оценивания в таких случаях рассчитывали по формуле

$$\Delta_c = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{\Delta_i^2}{3}} = 1.96 \cdot \sigma_c, \quad (26)$$

где Δ_c – показатель правильности, нг/г с.о.

Если t превышали значения $t_{\text{табл}}$, систематическую погрешность для каждого образца для оценивания рассчитывали по формуле

$$\Delta_c = |\Theta| + 1.96 \cdot \sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{\Delta_i^2}{3}} = |\Theta| + 1.96 \cdot \sigma_c, \quad (27)$$

где Δ_c – показатель правильности, нг/г с.о.

Пример расчета показателя правильности приведен для нафталина в образце № 4 для случая, когда систематическая погрешность незначима на фоне случайного разброса

$$\Delta_c = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{22^2}{16} + \frac{7.5^2}{3}} = 14 \text{ нг/г с.о.}$$

Пример расчета показателя правильности приведен для нафталина в образце № 1 для случая, когда систематическая погрешность значима на фоне случайного разброса

$$\Delta_c = 1.1 + 1.96 \cdot \sqrt{\frac{1.5^2}{16} + \frac{0.17^2}{3}} = 1.9 \text{ нг/г с.о.}$$

4.2.3 Расчет показателя точности методики

Если систематическая составляющая погрешности незначима на фоне случайной составляющей погрешности, расчет показателя точности проводили по формуле

$$\Delta_o = 1.96 \cdot \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2}, \quad (28)$$

где Δ_o – показатель точности, нг/г с.о.

В противном случае показатель точности методики рассчитывали по формуле

$$\Delta_o = |\Theta| + 1.96 \cdot \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2}. \quad (29)$$

Пример расчета показателя точности приведен для нафталина в образце № 4 для случая, когда систематическая погрешность незначима на фоне случайного разброса

$$\Delta_o = 1.96 \cdot \sqrt{22^2 + 7^2} = 45 \text{ нг/г с.о.}$$

Расчет показателя точности приведен на примере нафталина для образца № 1 для случая, когда систематическая погрешность значима на фоне случайного разброса

$$\Delta_o = 1.1 + 1.96 \cdot \sqrt{1.5^2 + 0.39^2} = 4.1 \text{ нг/г с.о.}$$

Далее по рассчитанным результатам устанавливали зависимости показателей качества методики измерений от массовой доли для каждого вещества: $S_r = f(C)$ для повторяемости; $S_R = f(C)$ для воспроизводимости; $\Delta_c = f(C)$ для правильности и $\Delta_o = f(C)$ для точности.

По результатам данного этапа работы составлен технический отчет (приложение Ж), на основании метрологической экспертизы которого получено Свидетельство об аттестации разработанной методики (приложение И). В таблице 33 представлены результаты установления показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности для приоритетных ПАУ в изученных диапазонах массовых долей.

Таблица 33 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P = 0.95$

| ПАУ | Диапазон измерений массовых долей ПАУ X , нг/г с.о. | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , нг/г с.о. | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , нг/г с.о. | Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, нг/г с.о. | Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta_o$, нг/г с.о. |
|-----------|--|--|--|--|--|
| Naph | От 5 до 500 включ. | $0.27 \cdot X$ | $0.30 \cdot X$ | $0.37 \cdot X$ | $0.80 \cdot X$ |
| Ace | От 1.0 до 100 включ. | $0.15 \cdot X$ | $0.16 \cdot X$ | $0.67 \cdot X$ | $0.80 \cdot X$ |
| Fl | От 1.0 до 100 включ. | $0.17 \cdot X$ | $0.24 \cdot X$ | $0.35 \cdot X$ | $0.72 \cdot X$ |
| Phe | от 1.0 до 100 включ. | $0.15 \cdot X$ | $0.17 \cdot X$ | $0.18 \cdot X$ | $0.33 \cdot X$ |
| An | От 0.6 до 60.0 включ. | $0.09 \cdot X$ | $0.09 \cdot X$ | $0.06 \cdot X$ | $0.18 \cdot X$ |
| Flu | От 7.0 до 700 включ. | $0.06 \cdot X$ | $0.08 \cdot X$ | $0.06 \cdot X$ | $0.16 \cdot X$ |
| Py | От 1.0 до 100 включ. | $0.07 \cdot X$ | $0.10 \cdot X$ | $0.07 \cdot X$ | $0.21 \cdot X$ |
| B[a]A | От 1.0 до 100 включ. | $0.05 \cdot X$ | $0.07 \cdot X$ | $0.24 \cdot X$ | $0.31 \cdot X$ |
| Chry | От 1.0 до 100 включ. | $0.15 \cdot X$ | $0.20 \cdot X$ | $0.19 \cdot X$ | $0.41 \cdot X$ |
| B[b]F | От 3.0 до 300 включ. | $0.06 \cdot X$ | $0.10 \cdot X$ | $0.16 \cdot X$ | $0.29 \cdot X$ |
| B[k]F | От 0.6 до 60 включ. | $0.06 \cdot X$ | $0.09 \cdot X$ | $0.06 \cdot X$ | $0.19 \cdot X$ |
| B[a]P | От 1.0 до 100 включ. | $0.055 \cdot X$ | $0.09 \cdot X$ | $0.13 \cdot X$ | $0.22 \cdot X$ |
| DB[a,h]A | От 1.0 до 100 включ. | $0.05 \cdot X$ | $0.08 \cdot X$ | $0.05 \cdot X$ | $0.16 \cdot X$ |
| B[g,h,i]P | От 1.0 до 100 включ. | $0.15 \cdot X$ | $0.15 \cdot X$ | $0.11 \cdot X$ | $0.25 \cdot X$ |
| In[cd]P | От 10.0 до 1000 включ. | $0.07 \cdot X$ | $0.08 \cdot X$ | $0.20 \cdot X$ | $0.25 \cdot X$ |

Глава 5. Анализ реальных объектов. Идентификация источников поступления углеводородов

Разработанный способ определения ПАУ и алифатических углеводородов применен для анализа реальных объектов. В качестве объектов исследования использовали пробы донных отложений, отобранные из разных районов озера Байкал и устьевой части реки Дон.

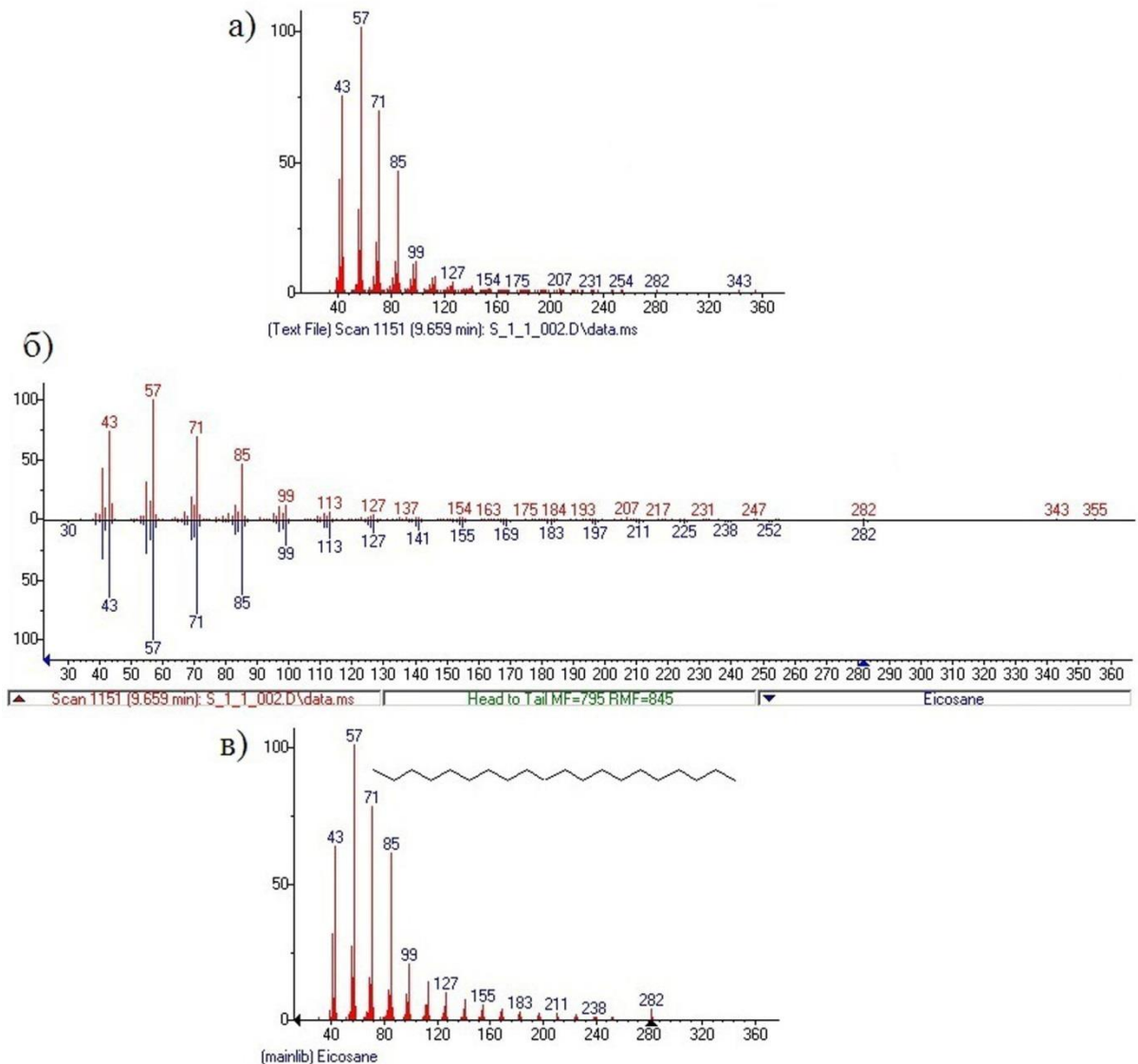


Рисунок 22 – Масс-спектрометрическая идентификация эйкозана ($C_{20}H_{42}$, $M_r = 282$ а.е.м.): полученный масс-спектр (а); сравнение полученного масс-спектра с библиотечным (б); результат библиотечного поиска и структура идентифицированного соединения (в)

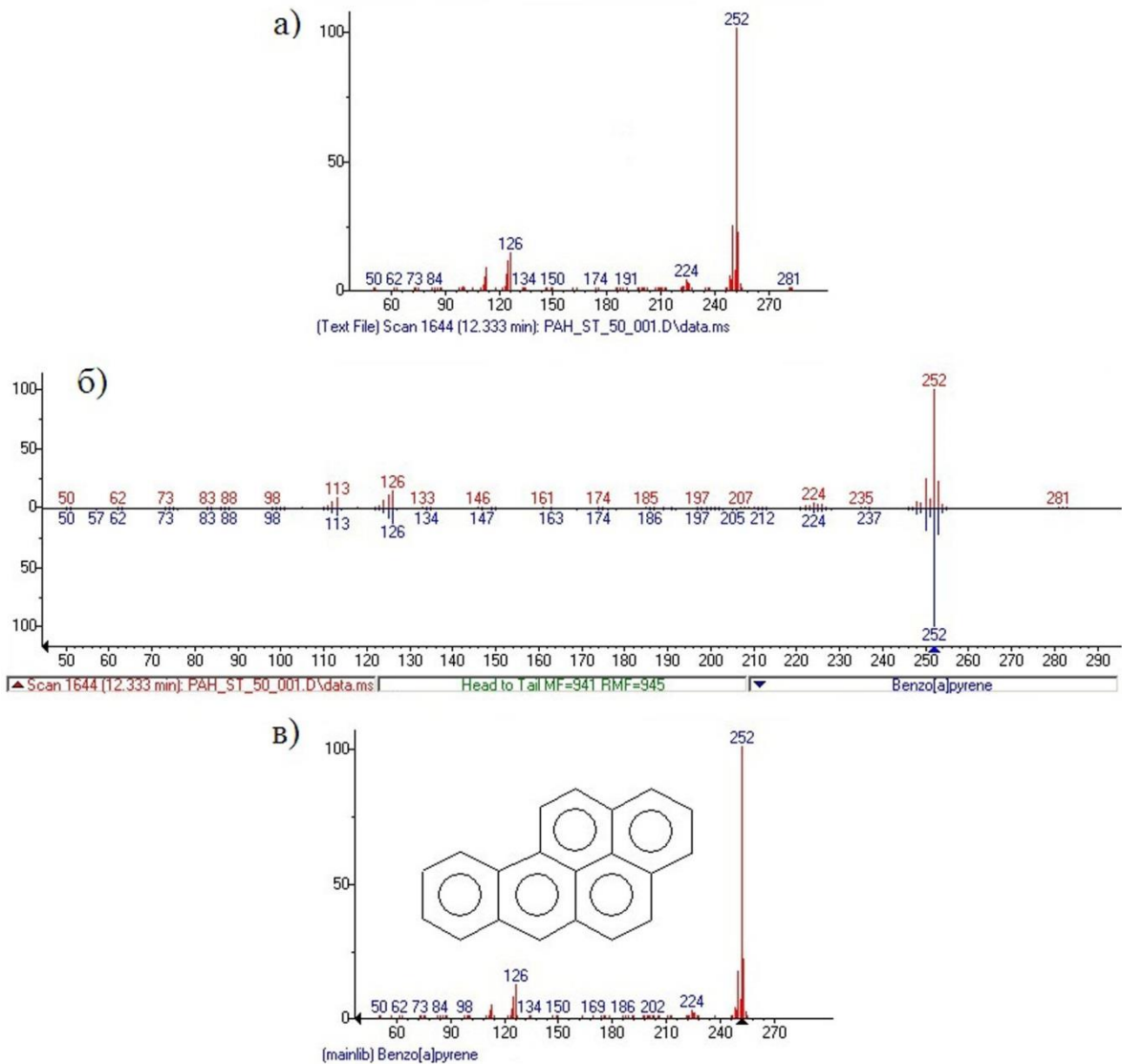


Рисунок 23 – Масс-спектрометрическая идентификация бензо[а]пирена ($C_{20}H_{12}$, $M_r = 252$ а.е.м.): полученный масс-спектр (а); сравнение полученного масс-спектра с библиотечным (б); результат библиотечного поиска и структура идентифицированного соединения (в)

Экстракты реальных объектов помимо аналитов содержат другие группы углеводородов. Поскольку разработанная методика включает процедуру выделения фракций, это позволяет определять массовые доли ПАУ и алифатических углеводородов в донных отложениях. Присутствие компонентов нефтепродуктов в образцах подтверждено методом ГХ-МС, масс-спектры некоторых аналитов приведены на рисунках 22-23.

5.1 Изучение загрязнения углеводородами озера Байкал

Изучение загрязнения углеводородами озера Байкал проводили путем анализа проб донных отложений, отобранных в трех районах озера: северная часть озера – зона влияния Байкало-Амурской магистрали (БАМ); устье реки Селенга – Селенгинское мелководье; район бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). Отбор проб проводился в рамках государственного экологического мониторинга: в октябре-ноябре 2013 г. (только северная часть озера – 12 проб); в октябре-ноябре 2014 г. (3 района – 62 пробы); в октябре-ноябре 2015 г. (3 района – 62 пробы); в сентябре-октябре 2016 г. (3 района – 64 пробы). Донные отложения северной части озера и района БЦБК представлены алевритовыми илами с различной долей пелитовой и песчаной фракций (глубины отбора до 300 м); донные отложения Селенгинского мелководья выражены мелкозернистыми песками с примесью среднезернистых песков и алевритовых илов (глубина отбора до 100 м). Схемы отбора проб представлены на рисунке 24.

Отобранные образцы анализировали разработанным способом. Результаты определений показали, что приоритетные ПАУ присутствуют во всех изученных образцах. Интервалы суммарных массовых долей ПАУ, содержания бензо[а]пирена, канцерогенных ПАУ и общей токсичности в бензо[а]пиреновом эквиваленте приведены для всех рассматриваемых районов в период 2013-2016 гг. (табл. 34).

Таблица 34 – Результаты определения ПАУ, нг/г с.о., в донных отложениях озера Байкал в 2013-2016 гг.

| Район | Год | Число проб | Сумма ПАУ | В[а]Р | кПАУ | ОТ _{В[а]Р} |
|--------------------|------|------------|-----------|----------|---------|---------------------|
| Район БЦБК | 2014 | 32 | 7.6-490 | 1.2-26 | 1.1-290 | 0.1-50 |
| | 2015 | 33 | 57-883 | 1.0-35 | 14-473 | 2.0-70 |
| | 2016 | 35 | 17-910 | 0.2-33 | 1.5-388 | 0.3-65 |
| Устье реки Селенга | 2014 | 12 | 11-316 | 0.4-9.8 | 2.3-276 | 0.6-16 |
| | 2015 | 12 | 59-334 | 0.3-9.5 | 2.3-77 | 0.3-15 |
| | 2016 | 12 | 25-232 | 0.07-6.2 | 2.1-83 | 0.2-13 |
| Северная часть | 2013 | 12 | 5.4-206 | 0.3-7.5 | 0.6-74 | 0.05-12 |
| | 2014 | 15 | 10-115 | 0.3-3.8 | 2.4-70 | 0.3-7.7 |
| | 2015 | 17 | 77-562 | 0.2-25 | 3.1-156 | 0.5-49 |
| | 2016 | 17 | 20-379 | 0.3-9.2 | 2.1-90 | 0.3-16 |

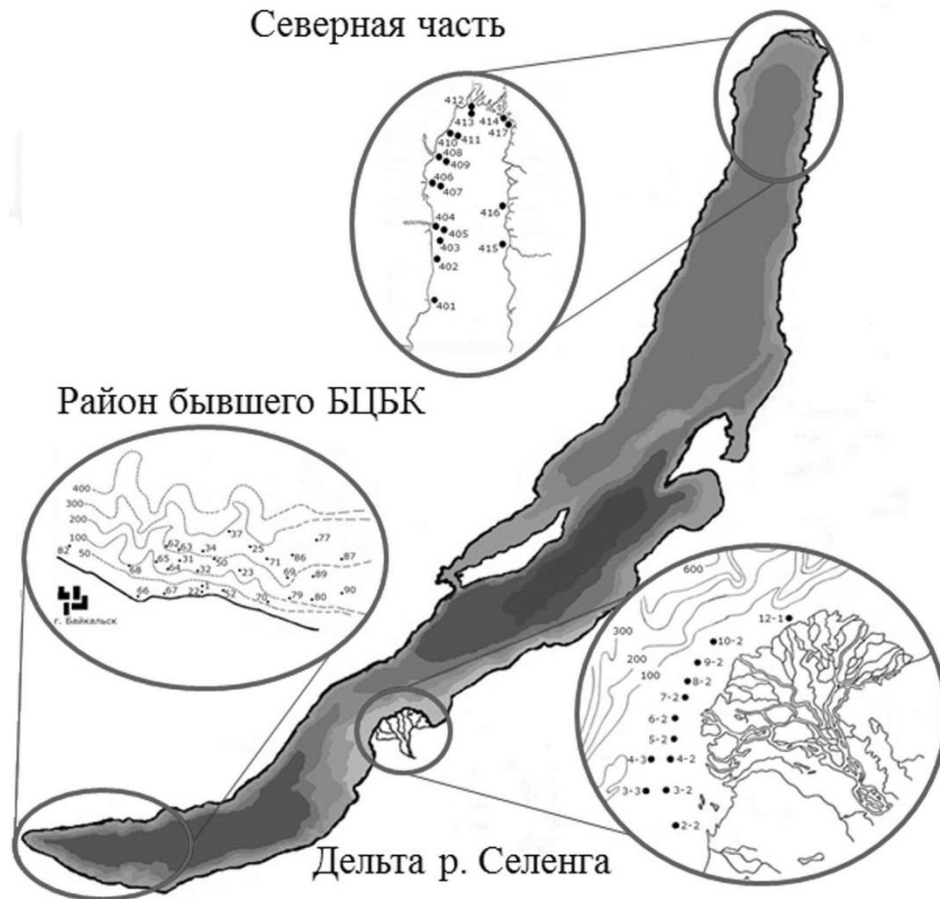


Рисунок 24 – Схема расположения точек отбора проб. Озеро Байкал

Хроматограммы (рис. 25-27) отражают ежегодные изменения суммарных массовых долей ПАУ в экстрактах некоторых проб донных отложений озера Байкал.

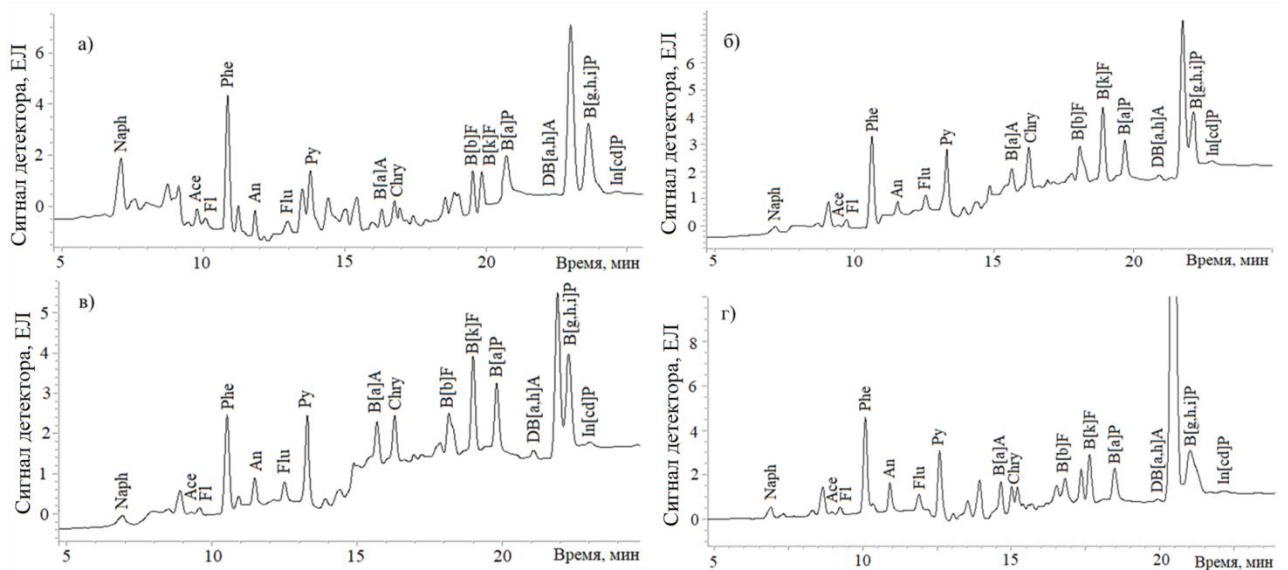


Рисунок 25 – Хроматограммы экстрактов проб, отобранных на станции 413 северной части озера в 2013-2016 гг. (а-г)

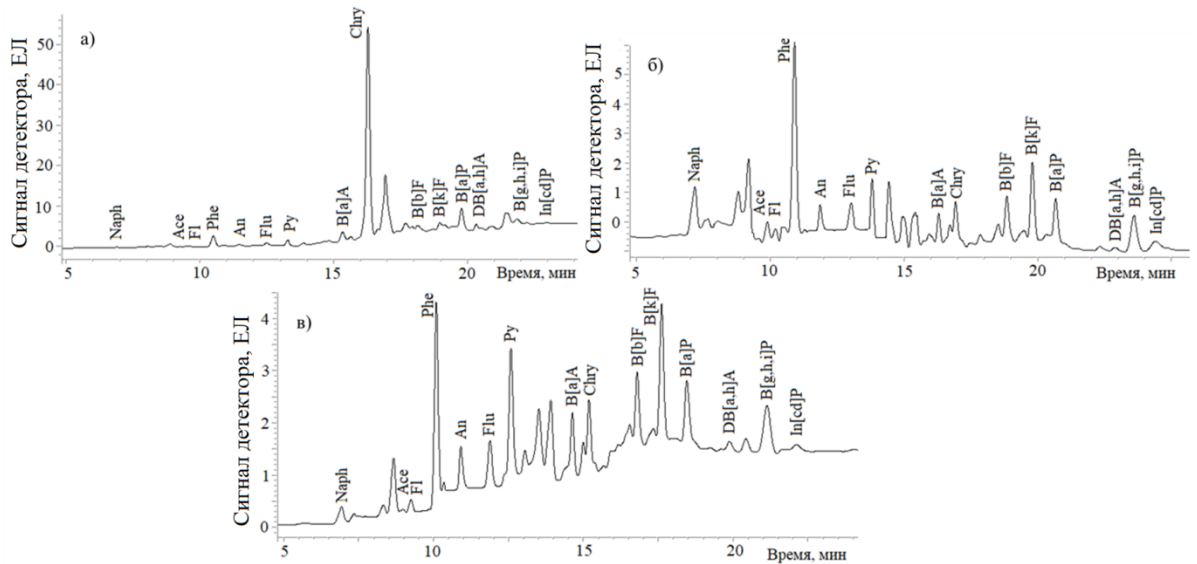


Рисунок 26 – Хроматограммы экстрактов проб, отобранных на станции 4-3 Селенгинского мелководья в 2014-2016 гг. (а-в)

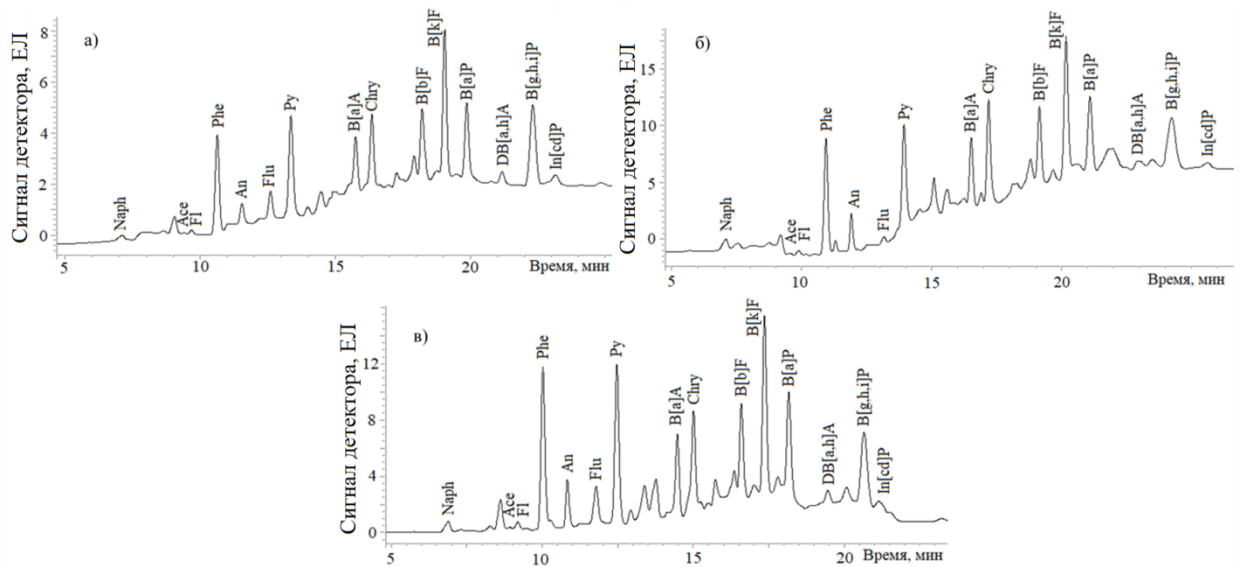


Рисунок 27 – Хроматограммы экстрактов проб, отобранных на станции 79 района БЦБК в 2014-2016 гг. (а-в)

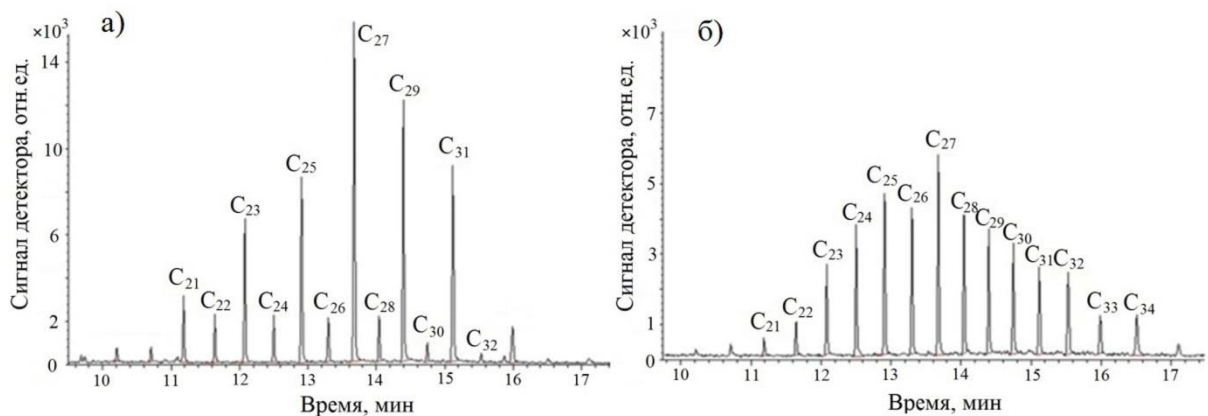


Рисунок 28 – Хроматограммы экстрактов фракций алифатических углеводородов, выделенных из донных отложений оз. Байкал

По результатам определений алифатических углеводородов в донных отложениях оз. Байкал (рис. 28) рассчитаны индексы нечетности (табл. 15). Значение $CPI = 5.493$ указывает на преимущественный вклад биогенных углеводородов ($CPI > 1$, рис. 28а), а значение $CPI = 1.048$ – на бóльший вклад нефтяных углеводородов ($CPI \approx 1$, рис. 28б).

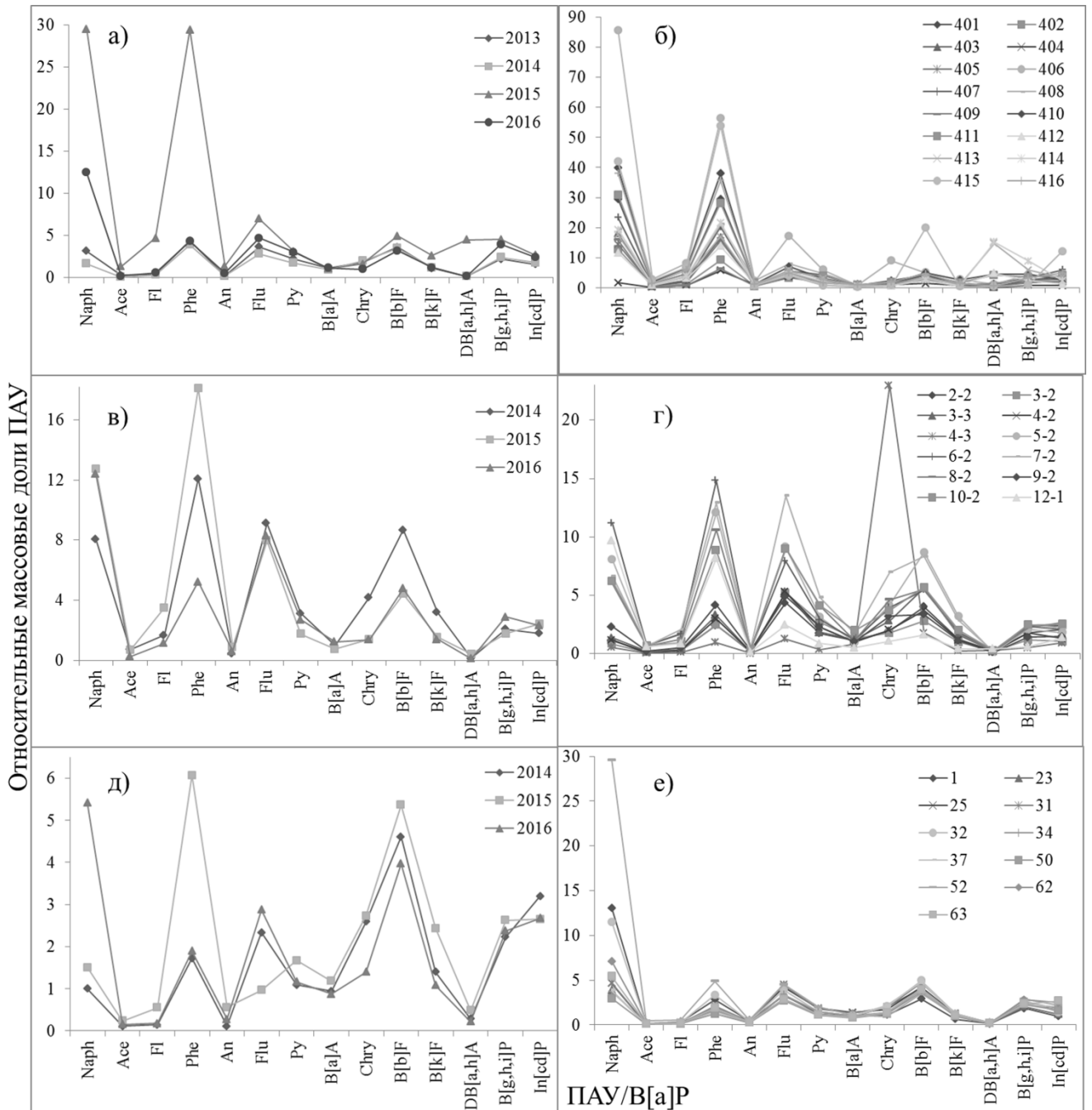


Рисунок 29 – Профили ПАУ единичных проб за весь изучаемый период (а, в, д) и района за 1 год (б, г, е)

Изучение профилей ПАУ (отношения массовых долей каждого из ПАУ к массовой доле бензо[а]пирена) исследованных проб показало близкие значения

для проб одного района, отобранных в одну съемку. Профили единичных проб, отобранных в разные годы, не одинаковы (рис. 29).

Для определения источников поступления ПАУ во все исследуемые пробы выбран способ оценивания отношений индикаторных ПАУ, критерии которых представлены в таблице 16. По найденным массовым долям рассчитывали значения критериев и представляли в виде графиков взаимной зависимости. На рисунке 30 приведены графики для проб трех районов озера Байкал в рассматриваемый период.

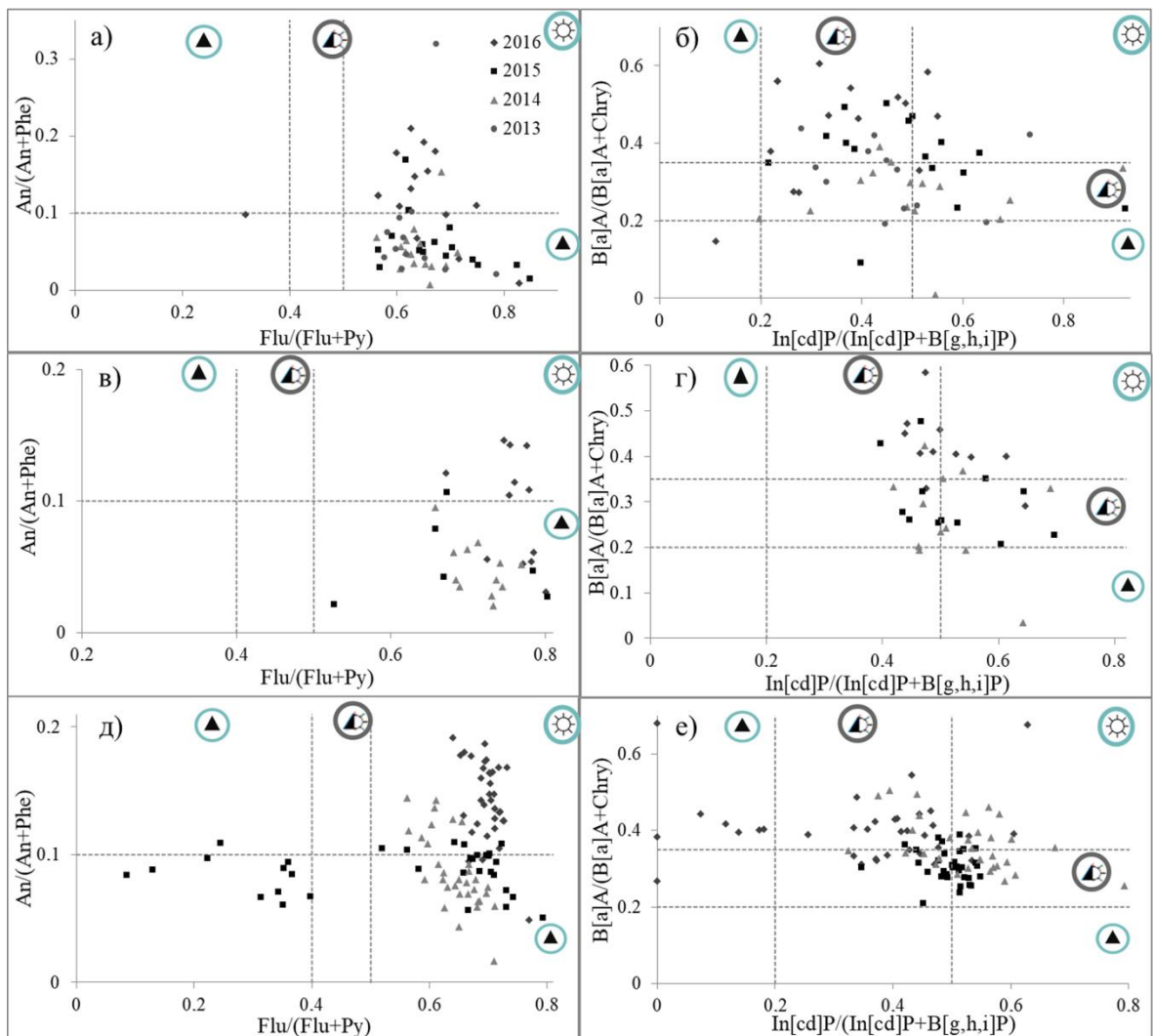


Рисунок 30 – Графики взаимных зависимостей критериев отношений маркерных ПАУ (▲ – петрогенный источник; ▲● – смешанный источник; ☀ – пирогенный источник) для северной части (а, б), Селенгинского мелководья (в, г) и района БЦБК (д, е)

Результаты идентификации источников поступления ПАУ в донные отложения северной части озера Байкал показали, что по критерию $Flu/(Flu+Py)$ (рис. 30а) основная доля точек расположена в зоне пирогенного источника. По критерию $An/(An+Phe)$ (рис. 30а) пробы, отобранные в 2013 г., имеют преимущественно петрогенное происхождение; в 2014 г. бóльшая часть – петрогенное; в 2015 г. бóльшая часть – пирогенное и в 2016 г. – преимущественно пирогенное. По критерию на основе бензо[а]антрацена (рис. 30б) поступление ПАУ в пробы 2014 г. идентифицировано как смешанное, 2015 г. – смешанное и пирогенное и 2016 г. – пирогенное. Оценка по критерию $In[cd]P/(In[cd]P+B[g,h,i]P)$ (рис. 30б) выявила смешанный источник поступления ПАУ в 2013 г. и смешанный и пирогенный во все последующие годы.

Для проб Селенгинского мелководья критерий $Flu/(Flu+Py)$ выявил пирогенное происхождение ПАУ для всех проб (рис. 30в). Подобное распределение проб по источникам получено для критериев на основе содержания антрацена (рис. 30в), бензо[а]антрацена и индено[1,2,3-сd]пирена (рис. 30г): 2014 г. характеризуется петрогенным и смешанным источником поступления; 2015 г. – смешанным и пирогенным; 2016 г. – в основном пирогенным [187].

Установление источников происхождения ПАУ в донных отложениях района бывшего БЦБК показало, что по критерию на основе содержания флуорантена большинство проб имеет преимущественно пирогенную природу. По критерию $An/(An+Phe)$ точки, соответствующие пробам, отобранным в 2014 г., лежат как в зоне пирогенного, так и петрогенного источников; при переходе к 2015 г. бóльшая часть точек смещается в зону петрогенного источника, в 2016 г. в пробах преобладают ПАУ пирогенного происхождения.

Изучение источников происхождения ПАУ в донных отложениях озера Байкал по отношениям маркерных соединений выявило смещение точек (соответствующих пробам) из зоны петрогенного в зону пирогенного источника в 2016 г. по сравнению с 2013 г., что свидетельствует об увеличении поступления и накопления веществ преимущественно пирогенной природы в рассматриваемый период времени. Полученные данные согласуются со сложившейся ситуацией в

районе: ежегодные пожары способны приносить значительное количество ПАУ в окружающую среду.

5.2 Изучение загрязнения углеводородами объектов окружающей среды г. Ростов-на-Дону

5.2.1 Донные отложения устьевой части реки Дон

Для изучения загрязнения ПАУ устьевых участков реки Дон анализировали пробы донных отложений, отобранные из трех рукавов: Мертвый Донец; Песчаный; Переволока. Отбор проводили в апреле, мае, июле и октябре 2016 г. Донные отложения рукавов Мертвого Донца и Переволоки представлены алевритовыми илами (глубины отбора 2-6 м). Донные отложения рукава Песчаного, отобранные в апреле и мае, выражены мелкозернистыми песками с примесью среднезернистых; отобранные в июле и октябре, – мелкозернистыми песками с примесью алевритовых илов (глубина отбора 2-5 м). Схема отбора проб представлена на рисунке 31.



Рисунок 31 – Схема отбора проб донных отложений. Устье реки Дон

Хроматограммы экстрактов донных отложений изучаемых объектов приведены на рисунке 32.

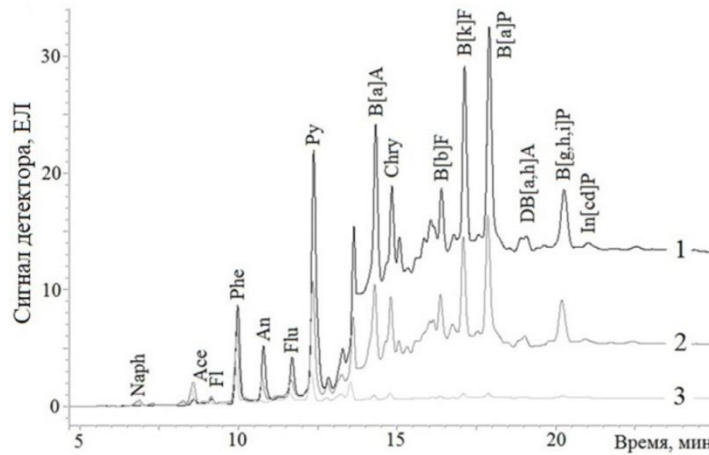


Рисунок 32 – Объединенная хроматограмма экстрактов донных отложений, отобранных из рукавов Мертвый Донец (1), Переволока (2) и Песчаный (3) в апреле 2016 года

Результаты данного исследования показали, что полициклические ароматические углеводороды присутствуют во всех образцах донных отложений изученного участка реки Дон в интервале суммарных содержаний от 13 (Песчаный) до 340 нг/г с.о. (Переволока). На рисунке 33 представлены результаты определения ПАУ в донных отложениях рукавов Мертвый Донец, Переволока и Песчаный [188].

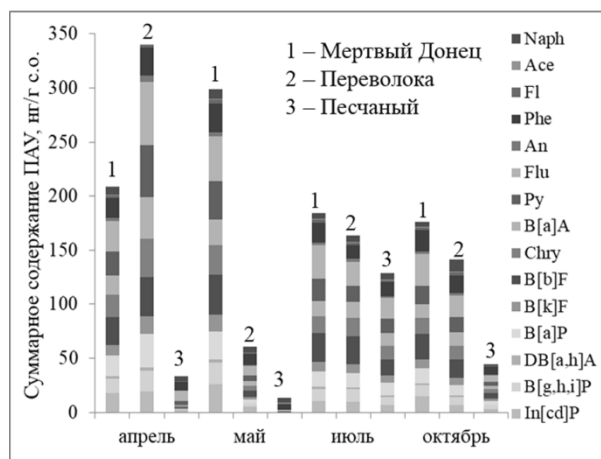


Рисунок 33 – Суммарные массовые доли ПАУ с учетом вклада индивидуальных соединений в донных отложениях устьевого участка р. Дон

Для оценки содержания именно канцерогенных представителей в составе всей группы использовали суммарные концентрации потенциально

канцерогенных ПАУ, которые рассчитывали по формуле (1); для оценки суммарной токсичности рассчитывали значения общей токсичности в бензо[а]пиреновом эквиваленте по формуле (2).

На рисунке 34 представлены результаты оценки содержания суммы канцерогенных ПАУ и общей токсичности в бензо[а]пиреновом эквиваленте для изученных проб донных отложений. Числом на рисунке обозначена доля (в %) канцерогенных ПАУ от общего содержания ПАУ.

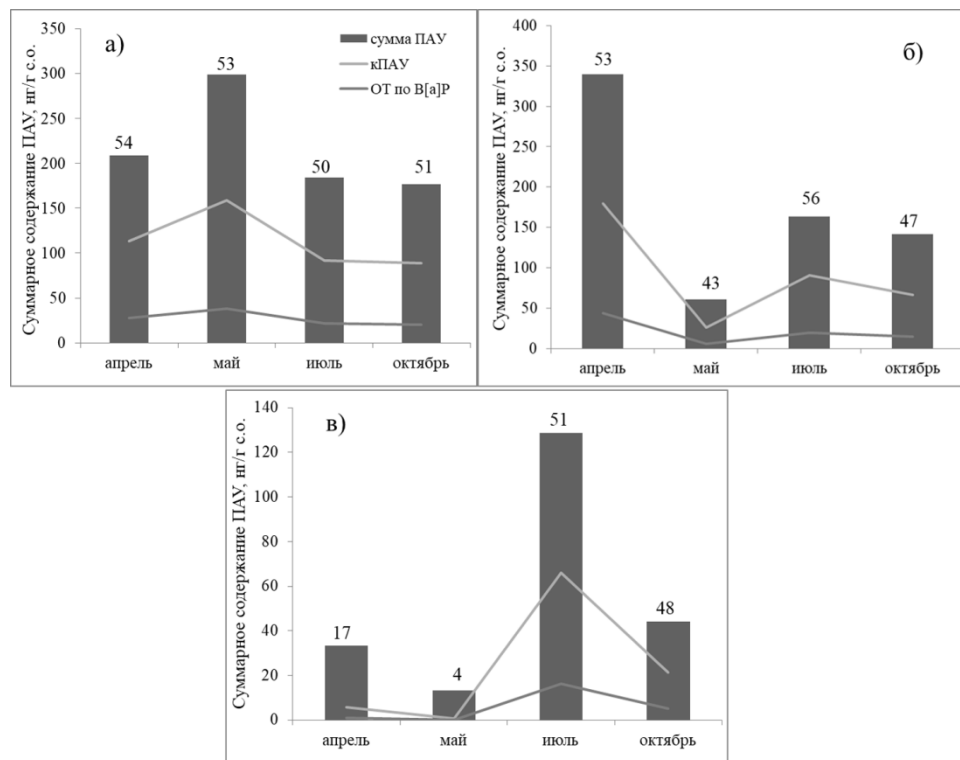


Рисунок 34 – Суммарное содержание ПАУ, канцерогенных ПАУ и общая токсичность в бензо[а]пиреновом эквиваленте в пробах донных отложений рук. Мертвый Донец (а); рук. Переволока (б) и рук. Песчаный (в)

Степень «антропогенности» содержащихся в пробах ПАУ оценивали как отношение низкомолекулярных представителей (2-3 кольца) к высокомолекулярным [72]. Полученные значения, найденные для донных отложений Мертвого Донца и Переволоки, ниже 1 – 0.6-0.7 и 0.6-0.9 соответственно, – что свидетельствует о техногенном их происхождении. Для Песчаного отношения составили 3.3 и 7.5 для апреля и мая; 0.6 и 0.7 для июля и октября.

Аналогичные профили имеют все отобранные пробы из Мертвого Донца и Переволоки (рис. 35а и 35б), профили ПАУ для Песчаного характеризуются преобладанием низкомолекулярных представителей в апреле-мае (рис. 35в).

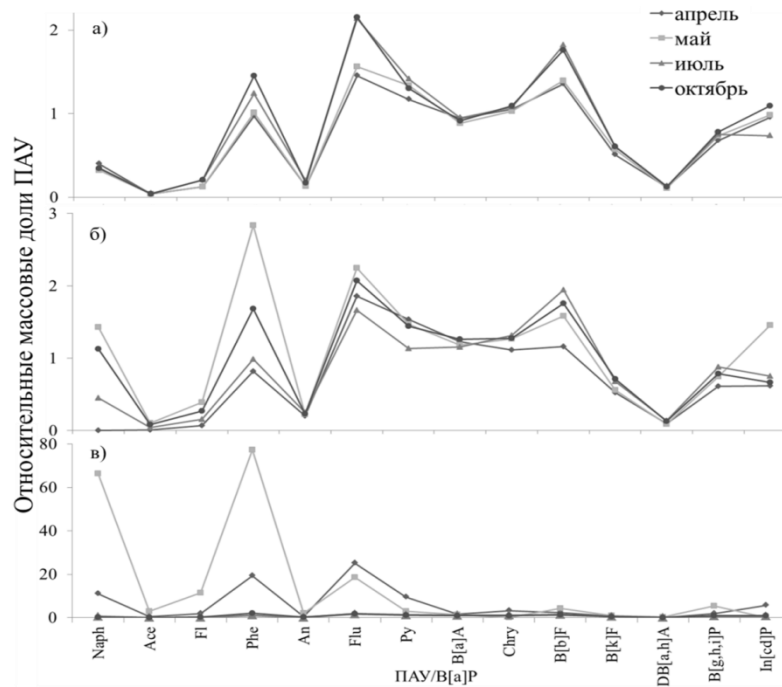


Рисунок 35 – Профили ПАУ в донных отложениях Мертвого Донца (а), Переволоки (б) и Песчаного (в)

Для определения источников поступления ПАУ в донные отложения устьевое участка р. Дон использован способ оценивания отношений индикаторных ПАУ, в том числе суммарный индекс T_{PAH} , критерии которых представлены в таблице 16. По найденным массовым долям рассчитывали значения критериев и представляли в виде графиков взаимной зависимости (рис. 36).

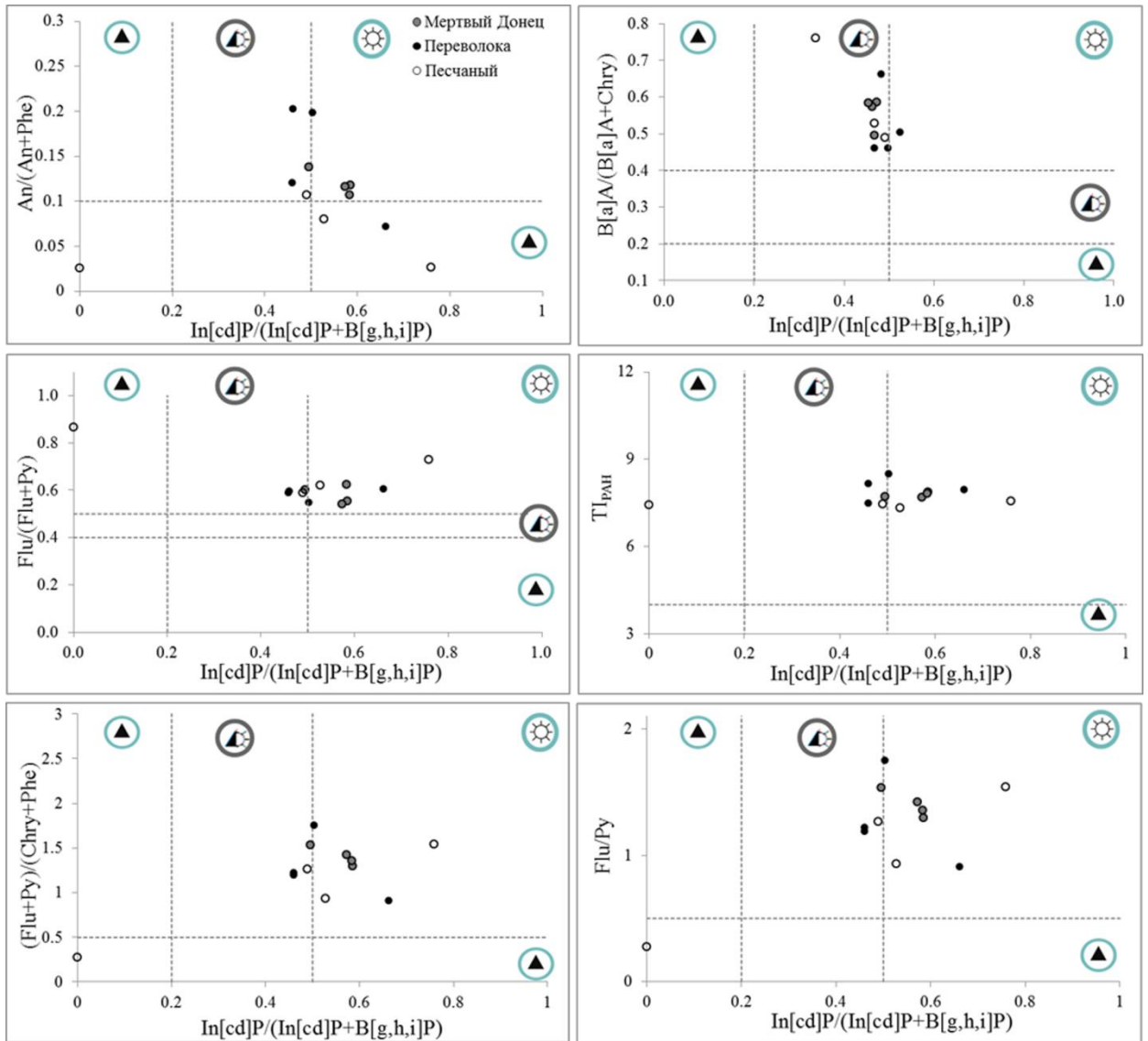


Рисунок 36 – Графики взаимных зависимостей критериев отношений маркерных ПАУ для донных отложений р. Дон

На представленных графиках видно, что основная доля точек, соответствующих пробам донных отложений, расположена в зоне пирогенного и смешанного источников. Такое распределение говорит о накоплении преобладающего количества ПАУ, образованных в результате процессов горения.

5.2.2 Речная вода и снег г. Ростов-на-Дону

В качестве объектов исследования использовали образцы снега (талой воды) и воды рек г. Ростова-на-Дону: Темерник, Мертвый Донец и Дон. Пробы снега и воды отбирали в районах высокой транспортной нагрузки в январе (в

первые (С) и четвертые (С') сутки после выпадения) и марте 2018 соответственно. Образцы воды экстрагировали по способу [189]. Выделение фракций алифатических углеводородов и ПАУ проводили разработанным способом [181]. На рисунке 37 приведена схема отбора проб.

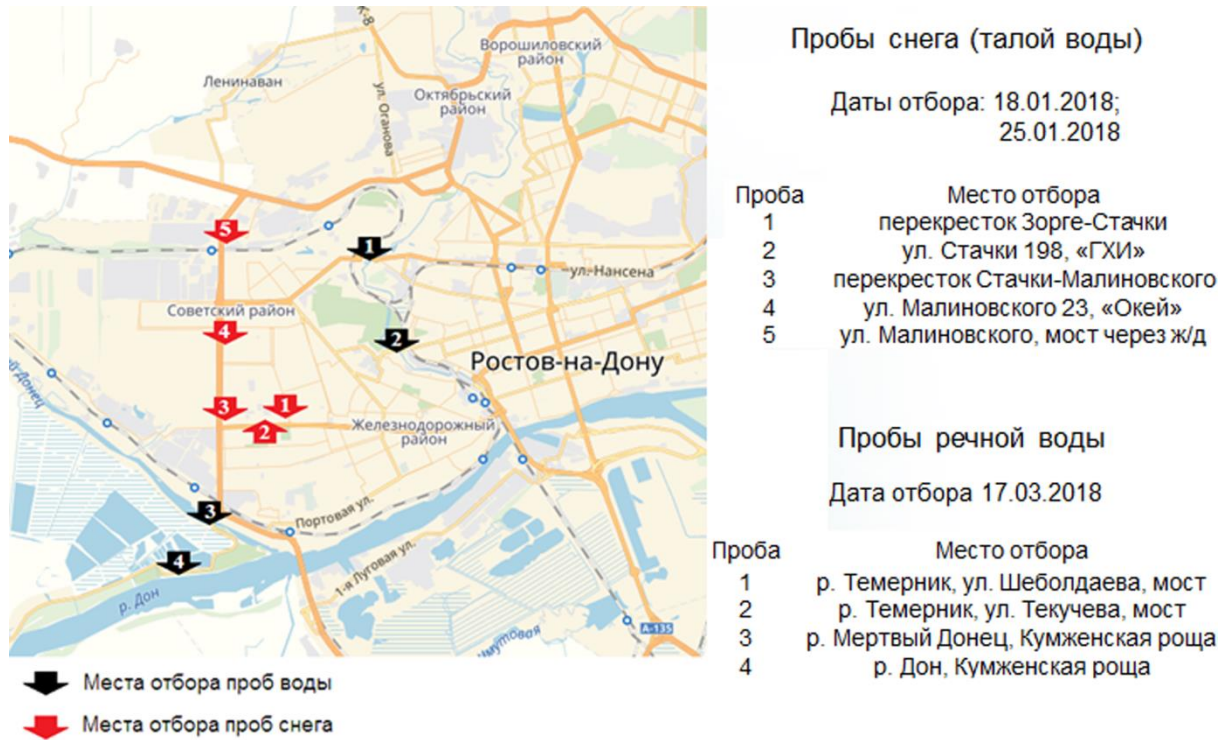


Рисунок 37 – Схема отбора проб речной воды и снега. Город Ростов-на-Дону

На рисунках 38-40 приведены хроматограммы экстрактов снега и речной воды.

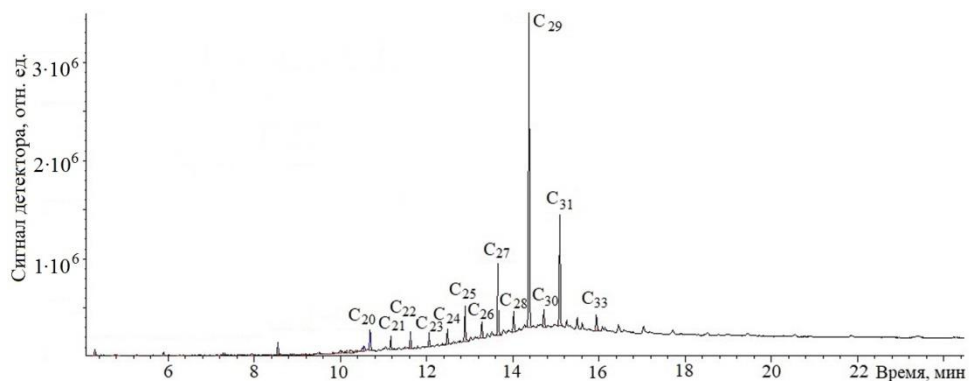


Рисунок 38 – Хроматограмма экстракта снега (отобранного в 1 сутки после выпадения), полученная методом ГХ-МС (фракция 1)

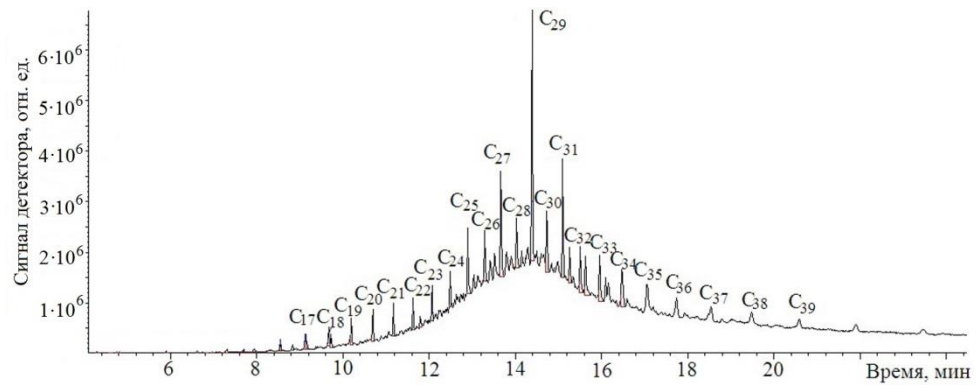


Рисунок 39 – Хроматограмма экстракта снега (отобранного в 4 суток после выпадения), полученная методом ГХ-МС (фракция 1)

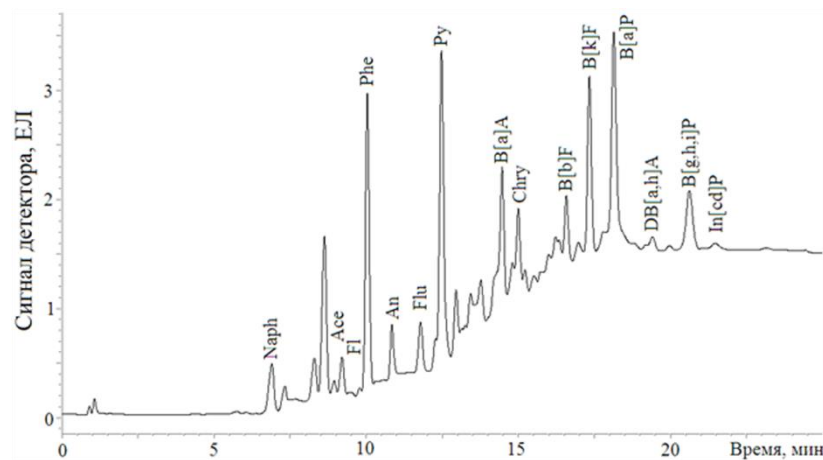


Рисунок 40 – Хроматограмма экстракта речной воды, полученная методом ВЭЖХ (фракция 2)

Результаты определения алифатических углеводородов в пробах природных объектов показали их присутствие во всех проанализированных образцах снега и в пробе речной воды р. Темерник (в остальных пробах концентрации алифатических углеводородов находились на уровне ниже предела обнаружения). В пробах снега (талой воды) обнаружены углеводороды $C_{14}H_{30}$ - $C_{39}H_{80}$, в речной воде – $C_{10}H_{22}$ - $C_{39}H_{80}$. Также выявлено увеличение концентраций аналитов для снега, сорбировавшего в течение 4 суток изучаемые углеводороды (378-642 мкг/дм³), по сравнению с пробами, отобранными в 1 сутки после выпадения (154-366 мкг/дм³).

Данные исследования показали, что полициклические ароматические углеводороды присутствуют во всех изученных образцах снега (талой воды) в

интервале суммарных концентраций от 0.4 до 1.5 мкг/дм³. Содержания канцерогенных ПАУ составляют от 0.2 до 0.8 мкг/дм³; значения показателя общей токсичности в бензо[а]пиреновом эквиваленте – от 0.03 до 0.1 мкг/дм³. Анализ проб речной воды также выявил присутствие полициклических ароматических углеводородов во всех изученных образцах в интервале суммарных концентраций от 25 до 73 нг/дм³. Содержания канцерогенных ПАУ составляют от 6.5 до 23 нг/дм³; значения показателя общей токсичности в бензо[а]пиреновом эквиваленте – от 1.3 до 6.7 нг/дм³. Концентрации бензо[а]пирена в интервале 0.6-5 нг/дм³ и нафталина в интервале 7-10 нг/дм³ в речных водах не превышают установленные ПДК.

Изучение профилей ПАУ проанализированных проб (рис. 41) показало близкое распределение для однотипных проб и схожее для всех проб исследуемых объектов. Для речной воды отмечено большое содержание низкомолекулярных представителей ПАУ.

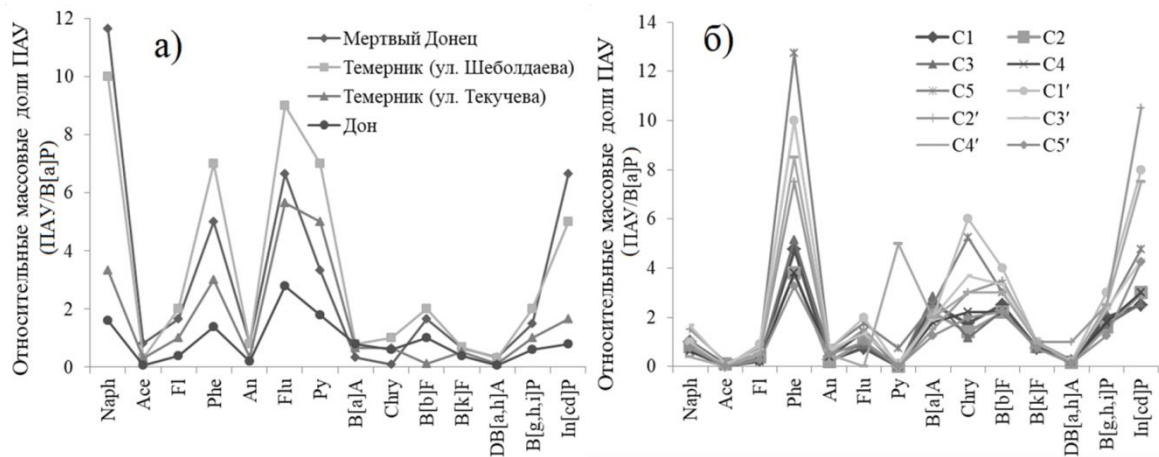


Рисунок 41 – Профили ПАУ в речной воде (а) и снеге (б) г. Ростова-на-Дону

Расчет степени «антропогенности» ПАУ выявил значения, не превышающие 1 (0.4-0.8) для всех проб снега, которые свидетельствуют о техногенном происхождении ПАУ; и значения, превышающие 1 (1.2-2.4) для речных образцов, что, на первый взгляд, указывает на природное происхождение, однако тот факт, что растворимость ряда представителей ПАУ (особенно

тяжелых) в воде очень мала, говорит о необходимости использования совокупности критериев.

Для установления источника происхождения углеводородов в изученных природных объектах рассчитаны индексы нечетности CPI и отношения концентраций $C_{15}H_{32}/C_{16}H_{34}$ (C_{15}/C_{16}) (табл. 15), значения которых представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Характеристики источников углеводородов по представленным критериям для проб снега и речной воды

| Проба | CPI | C_{15}/C_{16} | Проба | CPI | C_{15}/C_{16} |
|-------|-----|-----------------|-------|-----|-----------------|
| C1 | 14 | - | C1' | 2 | 0.8 |
| C2 | 6 | 0.3 | C2' | 2 | 0.8 |
| C3 | 9 | - | C3' | 2 | 0.7 |
| C4 | 6 | - | C4' | 3 | 0.7 |
| C5 | 14 | - | C5' | 5 | - |

Все рассчитанные критерии на основе отношений алифатических углеводородов CPI свидетельствуют о биогенном происхождении углеводородов, в то время как критерии на основе отношения углеводородов $C_{15}H_{32}/C_{16}H_{34}$ указывают на нефтяную природу. Однако стоит заметить, что все значения индексов CPI уменьшились для проб снега, пролежавшего 4 суток по сравнению с пробами, отобранными в 1 сутки после выпадения, т.е. «сдвинулись» в сторону нефтяного происхождения, сопровождающегося увеличением «горба» неразделенных пиков на хроматограмме и появлением более тяжелых представителей алканов. Вследствие неоднозначности выявления источника происхождения углеводородов по критериям на основе отношения алифатических углеводородов, проведена идентификация по фракции ПАУ.

Для определения источников поступления ПАУ в речную воду и снег (талую воду) использован способ оценивания отношений индикаторных ПАУ, в том числе суммарный индекс T_{PAH} , критерии которых представлены в таблице 16. По найденным массовым долям рассчитывали значения критериев и представляли в виде графиков взаимной зависимости (рис. 42).

Оценки по критериям для проб речной воды хорошо согласуются с расчетами, сделанными для донных отложений: точки, соответствующие пробам, на графиках также расположены в зоне пирогенного и смешанного источников.

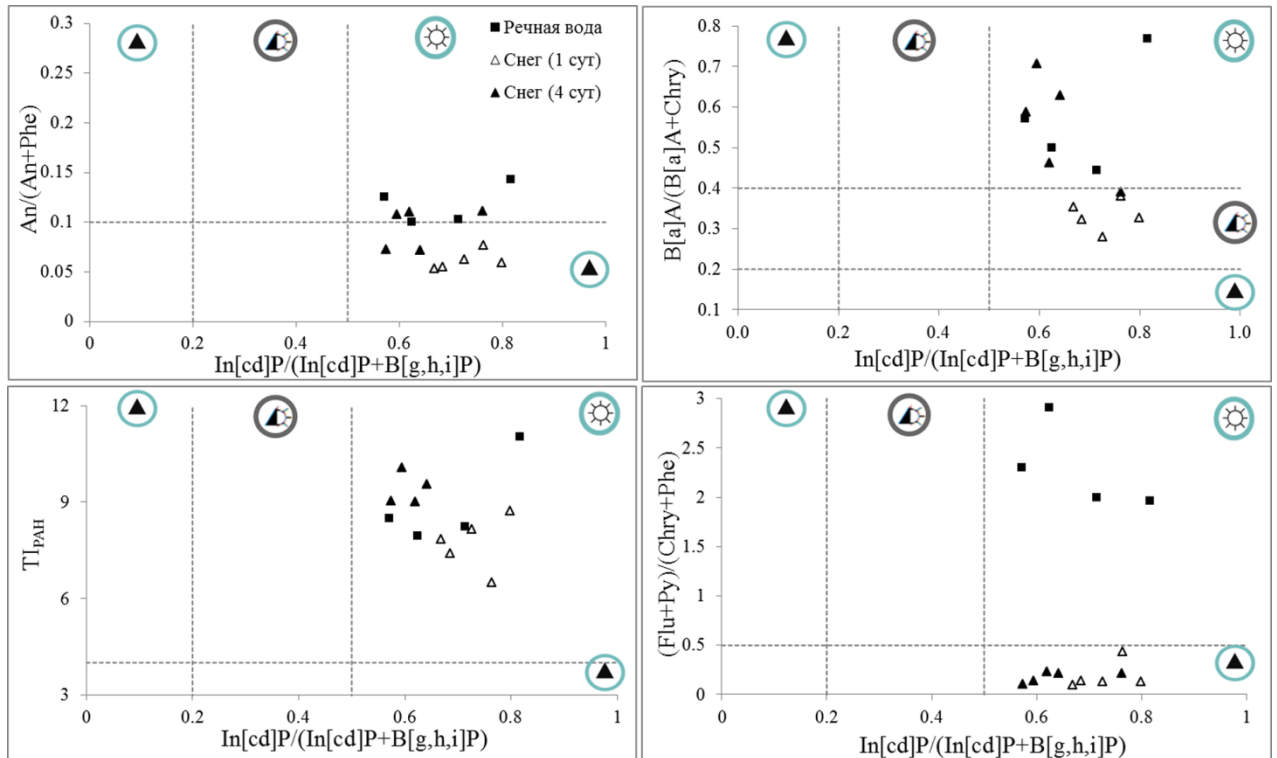


Рисунок 42 – Графики взаимных зависимостей критериев отношений маркерных ПАУ для речной воды и снега

Наиболее интересны результаты идентификации поступления ПАУ в снег. Точки, соответствующие пробам снега, отобранного в 1 сутки после выпадения, в основном расположены в зоне петрогенного и смешанного источников. Значения всех критериев при переходе от проб снега, отобранных в 1 сутки, к пробам снега, пролежавшего 4 суток, увеличиваются, т.е. «сдвигаются» в область пирогенного источника. Таковую ситуацию можно объяснить сорбцией и накоплением снегом ПАУ из выхлопных газов транспорта.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ регистрации и определения приоритетных полициклических ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием, позволяющий измерять каждое из изучаемых соединений отдельно и с максимальным аналитическим сигналом. Достигнуто увеличение стабильности времен удерживания и сокращение времени анализа путем повышения температуры хроматографической колонки от 25 до 30 °С.

2. Изучены различные способы экстракции компонентов нефтепродуктов из донных отложений. Высокие степени извлечения, воспроизводимость, эффективность показал вариант механического перемешивания. Подобраны условия проведения извлечения изучаемых веществ. Обоснован выбор состава экстракционной смеси – при добавлении метилхлорида и изооктана установлено увеличение степеней извлечения. Показана возможность использования одинаковой массы образцов, равной 2 г, для донных отложений разного типа. Найдены значения пределов обнаружения, которые составили 0.1-3 нг/г с.о. для группы ПАУ и 0.4-0.6 мкг/г с.о. для алифатических углеводородов.

3. Показана необходимость и разработана процедура количественного выделения фракций компонентов нефтепродуктов методом колоночной хроматографии. Разработанный способ позволяет разделять представленные группы веществ в широких диапазонах концентраций при тысячекратном избытке содержания алифатических углеводородов по сравнению с ПАУ.

4. Разработана и аттестована методика определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием. Методика позволяет определять массовые доли приоритетных ПАУ в диапазонах: от 5 до 500 нг/г с.о. для нафталина; от 1.0 до 100 нг/г с.о. для аценафтена, флуорена, фенантрена, пирена, бензо[а]антрацена, хризена, бензо[а]пирена, дибензо[а,h]антрацена и бензо[g,h,i]перилена; от 0.6 до 60 нг/г с.о. для антрацена и бензо[k]флуорантена; от 7.0 до 700 нг/г с.о. для флуорантена; от 3.0 до

300 нг/г с.о. для бензо[b]флуорантена; от 10.0 до 1000 нг/г с.о. для индено[1,2,3-cd]пирена. Показатель точности для бензо[a]пирена составил 22 %.

5. Методика применена для анализа донных отложений оз. Байкал и дельты р. Дон. Показана возможность использования процедуры выделения фракций изучаемых веществ из экстрактов речной воды и снега. По результатам исследований проведена идентификация источника поступления компонентов нефтепродуктов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ

Аббревиатуры

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

НП – нефтепродукты

ЕРА – Environmental Protection Agency (агентство по защите окружающей среды)

OT_{B[a]P} – общая токсичность в бензо[а]пиреновом эквиваленте

ПДК – предельно допустимая концентрация

УВ – углеводород

СPI – carbon petroleum index (индекс нечетности)

TI_{PAH} – total PAH index (суммарный индекс ПАУ)

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

УЗ-обработка – ультразвуковая обработка

АС – аттестованная смесь

АР – аттестованный раствор

ОО – образец для оценивания

Обозначения

Naph – нафталин

Chry – хризен

Acе – аценафтен

B[b]F – бензо[b]флуорантен

Fl – флуорен

B[k]F – бензо[k]флуорантен

Phe – фенантрен

B[a]P – бензо[а]пирен

An – антрацен

DB[a,h]A – дибензо[а,h]антрацен

Flu – флуорантен

B[g,h,i]P – бензо[g,h,i]перилен

Pу – пирен

In[cd]P – индено[1,2,3-cd]пирен

B[a]A – бензо[а]антрацен

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Крылов А. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР) / А. Крылов, Е. Лопушанская, А. Александрова, Л. Конопелько // Аналитика. – 2012. – Т. 3. – № 4. – С. 6-16.
- 2 Басова Е.М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов / Е.М. Басова, В.М. Иванов // Вестник Московского Университета. ХИМИЯ. – 2011. – Т. 52. – № 3. – С. 163-174.
- 3 Кузнецов А.Н. Нефтяное загрязнение в водных экосистемах. Закономерности естественной трансформации / А.Н. Кузнецов, Ю.А. Федоров – Саарбрюкен: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. – 196 с.
- 4 Смола В.И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения: в 2 ч. Ч. 1. / В.И. Смола. – М.: Полиграф сервис, 2013. – 384 с.
- 5 Special Publication 922 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index. [Электронный ресурс] URL: <https://www.nist.gov/mml/csd/special-publication-922-polycyclic-aromatic-hydrocarbon-structure-index> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 6 Ноллет Л.М.Л. Анализ воды: справочник / Л.М.Л. Ноллет, Л.С.П. де Гелдер (ред.); пер. с англ. 2-го изд. под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. – СПб: ЦОП «Профессия», 2012. – 920 с.
- 7 Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей: учеб. пособие / В.Н. Майстренко, Н.А. Ключев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 323 с.
- 8 Алексеева Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах: монография / Т.А. Алексеева, Т.А. Теплицкая. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 215 с.
- 9 Канцерогенные вещества: материалы Международного агентства по изучению рака / пер. с англ. А.Ф. Карамышевой под ред. В.С. Трусова. – М.: Медицина, 1987. – 336 с.

- 10 Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ: справочник по химии / Р.А. Кипер. – Хабаровск, 2013. – 1016 с.
- 11 World health organization international agency for research on cancer IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 92. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. Lyon, France, 2010. – 868 p. [Электронный ресурс] URL: <https://monographs.iarc.fr/iarc-monographs-on-the-evaluation-of-carcinogenic-risks-to-humans-29/> (дата обращения 6.11.2018 г.)
- 12 Ровинский Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. – Л: Гидрометеоиздат. – 1988. – 224 с.
- 13 Клар Э. Полициклические углеводороды: в 2 т. пер. с англ. / Э. Клар. – М.: Химия, 1971. – 2 т.
- 14 Суздорф А.Р. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения / А.Р. Суздорф, СВ. Морозов, Л.И. Кузубова, Н.Н. Аншиц, А.Г. Аншиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – № 2. – С. 511-540.
- 15 Schwarzenbach R.P. Environmental organic chemistry. Second edition / R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D.M. Imboden. – New Jersey: John and Wiley sons, Inc, 2003. – 1313 p.
- 16 Walgraeve C. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence / C. Walgraeve, K. Demeestere, J. Dewulf, R. Zimmermann, H.V. Langenhove // Atmos. Environ. – 2010. – V. 44. – P. 1831-1846.
- 17 Пшенин В.Н. Транспорт как источник полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде / В.Н. Пшенин // Транспорт: наука, техника, управление. – 1995. – № 8. – С. 2-19.
- 18 Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Бензо[а]пирен, Центр международных проектов ГКНТ, Москва. – 1983. – 43 с.

- 19 Sun L. Enhanced arsenic uptake and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-dissipation using *Pteris vittata* L. and a PAH-degrading bacterium / L. Sun, G. Zhu, X. Liao // *Sci. Total Environ.* – 2018. – V. 624. – P. 683-690.
- 20 Segura A. Insights in the regulation of the degradation of PAHs in *Novosphingobium* sp. HR1a and utilization of this regulatory system as a tool for the detection of PAHs / A. Segura, V. Hernández-Sánchez, S. Marqués, L. Molina // *Sci. Total Environ.* – 2017. – V. 590-591. – P. 381-393.
- 21 Wang J. Composite of PAH-degrading endophytic bacteria reduces contamination and health risks caused by PAHs in vegetables / W. Jian, L. Juan, L. Wanting, H. Qingguo, G. Yanzheng // *Sci. Total Environ.* – 2017. – № 598. – P. 471-478.
- 22 IPCS Selected nonheterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Environmental Health Criteria 202. International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva 1998. [Электронный ресурс] URL: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202> (дата обращения 7.11.2018 г.).
- 23 СанПиН 1.2.2353-08 Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011. – 6 с.
- 24 Directive 2006/11/EC [Электронный ресурс] URL: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:064:0052:0059:EN:PDF> (дата обращения 6.11.2018 г.)
- 25 Emergency Planning and Community Right-to-Know Act [Электронный ресурс]. URL: <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/toxicity-data-category-tri-listed-chemicals> (дата обращения 6.11.2018 г.)
- 26 Occupational Safety and Health Administration Управление по охране труда [Электронный ресурс]. URL: <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/tri-basis-osha-carcinogens> (дата обращения 6.11.2018 г.)
- 27 Yu Y. Chemical Analysis of DNA Damage / Yu, Y., Wang P., Cui Y., Wang Y // *Anal. Chem.* – 2018. – V. 90. – № 1. – P. 556-576.
- 28 Tsybalyuk K.K. Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments of the Danube estuarine coast by GC/MS / K.K. Tsybalyuk,

Y.M. Den'ga, N.A. Berlinsky, V.P. Antonovich // *Geo-Eco-Marina*. – 2011. – № 17. – P. 67-72.

29 Savinov V.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia / V.M. Savinov, T.N. Savinova, G.G. Matishov, S. Dahleb, K. Næsc // *Sci. Total Environ.* – 2003. – V. 306. – P. 39-56.

30 Gaspare L. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oysters from the inter-tidal areas of Dar es Salaam, Tanzania / L. Gaspare, J.F. Machiwa, S.J.M. Mdachi, G. Streck, W. Brack // *Environ. Pollut.* – 2009. – № 157. – P. 24-34.

31 Nikolaou A. Determination of PAHs in marine sediments: analytical methods and environmental concerns / A. Nikolaou, M. Kostopoulou, G. Lofrano, S. Meric // *Global NEST Journal*. – 2009. – V. 11. – I. 4. – P. 391-405.

32 Akhbarizadeh R. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons risk assessment in coastal water and sediments of Khark Island, SW Iran / R. Akhbarizadeh, F. Moore, B. Keshavarzi, A. Moeinpour // *Mar. Pollut. Bull.* – 2016. – V. 108. – I. 1-2. – P. 33-45.

33 Региональный Норматив. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга Утвержден центром Государственного комитета санитарно-эпидемиологического надзора Санкт-Петербурга и Государственным комитетом по охране окружающей среды и природных ресурсов Санкт-Петербурга и Ленинградской области. Введен в действие 22 июля 1996 г.

34 Bewertungskriterien für Beurteilung kontaminierter Standorte in Berlin (Berliner Liste). Amtsblatt für Berlin. 40 Jahrgang N 65 28. Dezember 1990 («Берлинские листы») [Электронный ресурс] // Законодательная база Российской Федерации [Официальный сайт] URL: <http://zakonbase.ru/content/part/440713> (дата обращения 6.11.2018 г.).

35 Brandenburgische Liste. Abschlussentwurf 27.7.1990. («Бранденбургские листы») [Электронный ресурс] // Законодательная база Российской Федерации [Официальный сайт] URL: <http://zakonbase.ru/content/part/440713> (дата обращения 6.11.2018 г.).

- 36 Neue Niederlandische Liste. Altlasten Spektrum 3/95 («Голландские листы») [Электронный ресурс] // Законодательная база Российской Федерации [Официальный сайт] URL: <http://zakonbase.ru/content/part/440713> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 37 СанПин 2.1.4.1074-01. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». – Введ. 2002-01-01.
- 38 ГН 2.1.5.1315-03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. В ред. Дополнений и изменений № 1, утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.09.2007г. № 75, Постановления Главного государственного санитарного врача РФ от 28.09.2007 г. № 77, Изменений № 2, утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 16.09.2013 г. № 49, Постановлений Главного государственного санитарного врача РФ от 30.08.2016 г. № 147, от 13.07.2017 г. № 97. Зарегистрировано в Минюсте России 19.05.2003 г. № 4550.
- 39 Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». – М.: ВНИРО, 2017. – 214 с.
- 40 Постановление главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 22 декабря 2017 года № 165 Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.1.6.3492-17 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений» (с изменениями на 31 мая 2018 года) [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru/document/556185926> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 41 Постановление главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 13 февраля 2018 г. № 25 Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru/document/557235236> (дата обращения 6.11.2018 г.).

- 42 ГН 2.1.6.2309-07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест // Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2008. – 105 с. [Электронный ресурс] URL: http://www.standartov.ru/norma_doc/52/52474/index.htm (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 43 Капелькина Л.П. Гармонизация экологических стандартов II (ГЭС II). Промежуточный технический отчет. Нормативы качества окружающей среды. Санкт-Петербург, 2008. – 18 с. [Электронный ресурс] URL: <http://www.libed.ru/knigi-nauka/870198-6-es-rossiya-programma-sotrudnichestva-garmonizaciya-ekologicheskikh-standartov-ges-ii-zaklyuchitelniy-tehnicheskij-ot.php> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 44 ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве // Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2006.
- 45 МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 7 февраля 1999 г.). Дата введения: 5 апреля 1999 г. [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200003852> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 46 Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health [Электронный ресурс] URL: <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 47 Распоряжение мэра Санкт-Петербурга от 30.08.1994 г. № 891-р. «Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами». Утв. Роскомземом 10 ноября 1993 г. и Минприроды РФ 18 ноября 1993 г.
- 48 Распоряжение мэра-председателя Правительства Санкт-Петербурга А.А. Собчака от 30 августа 1994 г. № 891-р. «О введении регионального норматива по охране почв в Санкт-Петербурге». [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru/document/9102762> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 49 Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов: справ. изд. /под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1990. – 732 с.

- 50 Акинин Н.И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения – 2-е изд., испр. и доп. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 312 с.
- 51 ИТС 28-2017. Добыча нефти. М.: Бюро НДТ, 2017. – 273 с.
- 52 ИТС 30-2017. Переработка нефти. М.: Бюро НДТ, 2017. – 635 с.
- 53 Пурмаль А.П. Антропогенная токсикация планеты / А.П. Пурмаль // Соровский образовательный журнал. – 1998. – № 9. – С. 46-51.
- 54 Рабочая группа по воздействию (Двадцать первая сессия, Женева, 28-30 августа 2000 года) Пункт 6 с) предварительной повестки дня «Опасность для здоровья человека со стороны стойких органических загрязнителей, источником которых является трансграничное загрязнение воздуха на большие расстояния» [Электронный ресурс] URL: <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2002/eb/wg1/eb.air.wg.1.2002.11.r.pdf> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 55 Lipiatou E. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhone river input/ E. Lipiatou, J. Albaigés // *Mar. Chem.* – 1994. – V. 46. – I. 1-2. – P. 153-164.
- 56 Немировская И.Н. Углеводороды в океане: научное издание / И.Н. Немировская. – М.: Научный мир, 2004. – 328 с.
- 57 Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
- 58 Traven L. CYP1A induction potential and the concentration of priority pollutants in marine sediment samples – In vitro evaluation using the PLHC-1 fish hepatoma cell line/ L. Traven // *Toxicol. in Vitro.* – 2008. – V. 22. – I. 6. – P. 1648-1656.
- 59 Никаноров А.М. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем: монография / А.М. Никаноров, А.Г. Страдомская. – Ростов-на-Дону: «НОК», 2008. – 222 с.
- 60 Peters K.P. The biomarker guide. Vol. 2. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and Earth history. 2-nd ed. / K.P. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan. – New York: Cambridge University Press, 2005. – 1156 p.

- 61 Бродский Е.С. Идентификация эндогенных и техногенных углеводородов в донных отложениях торфяных озер и оценка их вклада в «углеводородный индекс» / Е.С. Бродский, А.А. Шелепчиков, Е.Я. Мир-Кадырова, Г.А. Калинкевич // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 12. – С. 1117-1125.
- 62 Кленкин А.А. Биогенные углеводороды и их влияние на оценку нефтяного загрязнения Азовского моря / А.А. Кленкин, Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, А.А. Ларин // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37. – № 5. – С. 605-611.
- 63 McCready S. The Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surficial Sediments of Sydney Harbour, Australia / S. McCready, D.J. Slee, G.F. Birch, S.E. Taylor // Mar. Pollut. Bull. – 2000. – V. 40. – № 11. – P. 999-1006.
- 64 Yunker M.B. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition / M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre // Org. Geochem. – 2002. – № 33. – P. 489-515.
- 65 Soclo H.H. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas / H.H. Soclo, P.H. Garrigues, M. Ewald // Mar. Pollut. Bull. – 2000. – V. 40. – № 5. – P. 387-396.
- 66 Vane C.H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. / C.H. Vane, I. Harrison, A.W. Kim // Sci. Total Environ. – 2007. – № 374. – P. 112-126.
- 67 Budzinski H. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary / H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. PiCrard, P. Garrigues // Mar. Chem. – 1997. – V. 58. – P. 85-97.
- 68 Boitsov S. Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea / S. Boitsov, H.K.B. Jensen, J. Klungsoyr // Mar. Environ. Res. – 2009. – V. 68. – P. 236-245.
- 69 Andersson M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from lake Lille Lungegardsvannet in Bergen, western Norway; appraising pollution sources from

the urban history / M. Andersson, M. Klug, O.A. Eggen, R.T. Ottesen // *Sci. Total Environ.* – 2014. – V. 470-471. – P. 1160-1172.

70 Tolosa I. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments / I. Tolosa, S. de Mora, M.R. Sheikholeslami, J.-P. Villeneuve, J. Bartocci, C. Cattini // *Mar. Pollut. Bull.* – 2004. – V. 48. – P. 44-60.

71 Bin J. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of Haihe River, Tianjin, China / J. Bin, Z. Hai-long, H. Guo-qiang, D. Hui, L. Xin-gang, S. Hong-tu, L. Rui // *J. Environ. Sci.* – 2007. – V. 19. – P. 306-311.

72 Magi E. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea / E. Magi, R. Bianco, C. Ianni, M. Di Carro // *Environ. Pollut.* – 2002. – V. 119. – P. 91-98.

73 Петрова Н.В. Содержание и состав полициклических ароматических углеводородов в малых реках водосбора восточной части Финского залива / Н.В. Петрова, Л.О. Хорошко, З.А. Жаковская, И.В. Викторский // *Водные ресурсы.* – 2009. – Т. 36. – № 4. – С. 452-458.

74 Зенин А.А. Гидрохимический словарь / А.А. Зенин, Н.В. Белоусова. – Л.: Гидрометиздат. – 1988. – 238 с.

75 РД 52.24.609-2013. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов. Ростов-на-Дону, 2013. – 39 с.

76 Якушко О.Ф. Белорусское поозерье. Монография / О.Ф. Якушко. – Минск: Вышэйшая школа, 1971. – 335 с.

77 Методическое руководство по составлению и подготовке к изданию листов Государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1:200000 (второго издания). – Санкт-Петербург, 2009. – 231 с.

78 ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. Москва, 1980 (издание 2002). – 5 с.

79 Леоненко И.И. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) / И.И. Леоненко, В.П. Антонович,

А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5. – № 2. – С. 58-72.

80 Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

81 Руководство по методам химического анализа морских вод / под ред. С.Г. Орадовского. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 208 с.

82 Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов / А.А. Родин, Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 270 с.

83 Speight J.G. The chemistry and technology of petroleum. 4th ed. p. cm. / J.G. Speight. – Boca Raton.: CD&W Inc. Laramie, Wyoming CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. – 954 p.

84 РД 52.18.647-2003. Методические указания. Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом. 2003. – 9 с.

85 ПНД Ф 16.1.41-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. Москва, 2004. – 13 с.

86 US EPA Method 9071B. n-Hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment, and solid samples. – 1998. – 13 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9071b.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.)

87 Кленкин А.А. Некоторые методологические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем / А.А. Кленкин, Л.Ф. Павленко, З.А. Темердашев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 2. – С. 31-35.

88 РД 52.24.505-2010. Массовая доля нефтяных компонентов в донных отложениях. Методика выполнения измерений с идентификацией их состава и происхождения ИК-фотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами. Ростов-на-Дону, 2010. – 50 с.

- 89 Al-Lihaibi S.S. Petroleum Hydrocarbons in Offshore Sediments from the Gulf / S.S. Al-Lihaibi, L. Al-Omran // *Mar. Pollut. Bull.* – 1996. – V. 32. – № 1. – P. 65-69.
- 90 ПНД Ф 16.1:2.21-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02». Москва, 1998. – Издание 2007 г. – 26 с.
- 91 Немировская И.А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа / И.А. Немировская, В.В. Аникиев, Н. Теобальд, А. Раве // *Журнал аналитической химии.* – 1997. – Т. 52. – № 4. – С. 392-396.
- 92 РД 52.18.575-96. Методические указания. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектроскопии. Методика выполнения измерений, 1996. – 22 с.
- 93 ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. Москва, 1998. (Издание 2005 г.). – 22 с.
- 94 ГОСТ Р 54039-2010. Качество почв. Экспресс-метод ИК-спектроскопии для определения количества и идентификации загрязнения почв нефтепродуктами. Стандартинформ. Москва, 2011. – 8 с.
- 95 РД 52.10.803-2013. Массовая доля нефтяных углеводородов в пробах морских донных отложений. Методика измерений методом инфракрасной спектроскопии. Москва, 2014. – 28 с.
- 96 Akhbarizadeh R. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons risk assessment in coastal water and sediments of Khark Island, SW Iran / R. Akhbarizadeh, F. Moore, B. Keshavarzi, A. Moeinpour // *Mar. Pollut. Bull.* – 2016. – V. 108. – I. 1-2. – P. 33-45.
- 97 Wang M. Petroleum hydrocarbons in a water-sediment system from Yellow River estuary and adjacent coastal area, China: Distribution pattern, risk assessment and sources / M. Wang, C. Wang, Yu. Li // *Mar. Pollut. Bull.* – 2017. – V. 122. – I. 1-2. – P. 139-148.

- 98 Другов Ю.С. Анализ загрязненной воды: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 678 с.
- 99 Росстандарт. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. [Электронный ресурс] URL: <http://fundmetrology.ru> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 100 Другов Ю.С. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. 3-е изд. доп. и перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 855 с.
- 101 US EPA Method 8100. Polynuclear aromatic hydrocarbons. – 1986. – 10 p. [Электронный ресурс] URL: <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/8100.pdf> (дата обращения 6.11.2018 г.).
- 102 Biache C. Fast method to quantify PAHs in contaminated soils by direct thermodesorption using analytical pyrolysis / C. Biache, C. Lorgeoux, A. Saada, S. Colombano, P. Faure // *Talanta*. – 2017. – V. 166. – P. 241-248.
- 103 Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ, 2009. – 855 с.
- 104 Auer W. Determination of trace amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil / W. Auer, H. Malissa, Jr. // *Anal. Chim. Acta*. – 1990. – V. 231. – P. 451-457.
- 105 Brion D. Modelling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments / D. Brion // *Chemosphere*. – 2005. – V. 61. – P. 867-876.
- 106 Ericsson M. Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with solid-phase extraction: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and soil / M. Ericsson, A. Colmsjö // *J. Chromatogr.* – 2002. – V. 964. – P. 11-20.
- 107 US EPA Method 8270E. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry. – 2018. – 64 p. [Электронный ресурс] URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-04/documents/method_8260d_update_vi_final_03-13-2017_0.pdf (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 108 Faure P. Rapid contamination screening of river sediments by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS) and thermodesorption GC-MS (TdGC-MS) / P. Faure, P. Landais // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2000. – V. 57. – P. 187-202.

- 109 Бандман А.Л. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов / А.Л. Бандман, Г.А. Войтенко, Н.В. Волкова. – Л.: Химия. – 1990. – 732 с.
- 110 Wołejko E. The effect of sewage sludge fertilization on the concentration of PAHs in urban soils / E. Wołejko, U. Wydro, A. Jabłonska-Trypuc, A. Butarewicz, T. Łoboda // *Environ. Pollut.* – 2018. V. 232. – P. 347-357.
- 111 Filipkowska A. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment/ A. Filipkowska, L. Lubecki, G. Kowalewska // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 547. – I. 2. – P. 243-254.
- 112 Berg B.E. Routine analysis of hydrocarbons, PCB and PAH in marine sediments using supercritical CO₂ extraction / B.E. Berg, H.S. Lund, A. Kringstad, A.L. Kvernheim // *Chemosphere.* – 1999. – V. 38. – № 3. – P. 587-599.
- 113 Banjoo D.R. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments / D.R. Banjoo, P.K. Nelson // *J. Chromatogr. A.* – 2005. – V. 1066. – P. 9-18.
- 114 Witt G. Matrix solid-phase microextraction for measuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAHs in sediment cores from the western Baltic Sea / G. Witt, G.A. Liehr, D. Borck, P. Mayer // *Chemosphere.* – 2009. – V. 74. – P. 522-529.
- 115 Amador-Munoz O. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons based on comprehensive two-dimensional gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry / O. Amador-Munoz, R. Villalobos-Pietrini, A. Aragyn-Pina, T.C. Tran, P. Morrison, P.J. Marriott // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1201. – P. 161-168.
- 116 Цымбалюк К.К. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор) / К.К. Цымбалюк, Ю.М. Деньга, В.П. Антонович // *Методы и объекты химического анализа* – 2013. – Т. 8. – № 2. – С. 52-62.
- 117 Gfrerer M. Validation of a fluidized-bed extraction method for solid materials for the determination of PAHs and PCBs using certified reference materials / M. Gfrerer, B.M. Gawlik, E. Lankmayr // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 527. – P. 53-60.

118 Wang Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: Concentration, distribution, source, and risk assessment / Y. Wang, Zh. Tian, H. Zhu, Zh. Cheng, M. Kang, C. Luo, J. Li, G. Zhang // *Sci. Total Environ.* – 2012. – V. 439. – P. 187-193.

119 Brulik J. A new liquid chromatography-tandem mass spectrometry method using atmospheric pressure photo ionization for the simultaneous determination of azaarenes and azaarones in Dutch river sediments / J. Brulik, Z. Simek, P. de Voogt // *J. Chromatogr. A.* – 2013. – V. 1294. – P. 33-40.

120 Gimeno R.A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles by high-performance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detection in seawater and sediment samples / R.A. Gimeno, A.F.M. Altelaar, R.M. Marce, F. Borrull // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 958. – P. 141-148.

121 Leite N.F. Multifactorial optimization approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography–quadrupole ion trap selected ion storage mass spectrometry / N.F. Leite, P. Peralta-Zamora, M.T. Grassi // *J. Chromatogr. A.* – 2008 – V. 1192. – I. 2. – P. 273-281.

122 Филимонов В.Д. Определение полициклических ароматических углеводородов в почвах с использованием газовой хроматографии-масс-спектрометрии / В.Д. Филимонов, Г.Б. Слепченко, М.Л. Белянин, А.С. Нартов // *Аналитика и контроль.* – 2015. – Т. 19. – № 4. – С. 310-315.

123 Shang D. Rapid and sensitive method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils using pseudo multiple reaction monitoring gas chromatography/tandem mass spectrometry / D. Shang, M. Kim, M. Haberl // *J. Chromatogr. A.* – 2014. – V. 1334. – P. 118-125.

124 Rosenbauer R.J. Petroleum hydrocarbons in sediment from the Northern Gulf of Mexico Shoreline, Texas to Florida. A preliminary report to the U.S. Coast Guard. Part 2. / R.J., Rosenbauer, P.L. Campbell, A. Lam, T.D. Lorenson, F.D. Hostettler, B. Thomas, F.L. Wong. – 2011. – 7 p.

- 125 Shu Y.Y. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction / Y.Y. Shu, R.C. Lao, C.H. Chiu, R.Turle // *Chemosphere*. – 2000. – V. 41. – P. 1709-1716.
- 126 Itoh N. Alkaline extraction in combination with microwave-assisted extraction followed by solid-phase extraction treatment for polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment sample / N. Itoh, M. Numata, T. Yarita // *Anal. Chim. Acta*. – 2008. – V. 615. – P. 47-53.
- 127 Richter B.E. Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction / B.E Richter // *J. Chromatogr. A*. – 2000. – V. 874. – I. 2. – P. 217-224.
- 128 Biache C. Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability / C. Biache, L. Mansuy-Huault, P. Faure, C. Munier-Lamy, C. Leyval // *Environ. Pollut.* – 2008. – V. 156. – I. 3. – P. 671-677.
- 129 Qiao M. Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography–mass spectrometry / M. Qiao, W. Qia, H. Liua, J. Qua // *J. Chromatogr. A*. – 2013. – V. 1291. – P. 129-136.
- 130 Kronholm J. Pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation in remediation of sand and soil containing PAHs / J. Kronholm, J. Kalpala, K. Hartonen, M.-L. Riekkola // *J. Supercrit. Fluids*. – 2002. – V. 23. – P. 123-134.
- 131 Pino V. Micellar microwave-assisted extraction combined with solid-phase microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified marine sediment / V. Pino, J.H. Ayala, A.M. Afonso, V. González // *Anal. Chim. Acta*. – 2003. – V. 477. – I. 1. – P. 81-91.
- 132 Kicinski H.G. Trace enrichment and HPLC analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, using solid phase extraction in connection with UV/VIS diode-array and fluorescence detection / H.G. Kicinski, S. Adamek, A. Kettrup // *Chromatogr.* – 1989. – № 34. – V. 28. – P. 203-208.

- 133 Huang Yu. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors / Yu. Huang, J. Wei, J. Song, M. Chen, Y. Luo // *Chemosphere*. – 2013. – V. 92. – P. 1010-1016.
- 134 Santos J.L. A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination / J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso // *Anal. Chim. Acta*. – 2007. – V. 605. – P. 102-109.
- 135 Delgado B. An in-situ extraction-preconcentration method using ionic liquid-based surfactants for the determination of organic contaminants contained in marine sediments / B. Delgado, V. Pino, J.L. Anderson, J.H. Ayala, A.M. Afonso, V. González // *Talanta*. – 2012. – V. 99. – P. 972-983.
- 136 US EPA Method 8310 Polynuclear aromatic hydrocarbons. – 1986. – 13 p. URL: www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/8310.pdf (дата обращения 25.03.2018 г.)
- 137 Domine D. Chemometrical evaluation of the PAH contamination in the sediments of the Gulf of Lion (France) / D. Domine, J. Devillers, P. Garrigues, H. Budzinski, M. Chastrette, W. Karcher // *Sci. Total Environ.* – 1994. – № 155. – P. 9-24.
- 138 Baran S. Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Sewage Sludge Soil, and Sewage Sludge-Amended Soils / S. Baran, P. Oleszczuk // *Polish J. Environ. Studies*. – 2002. – V. 11. – № 6. – P. 609-615.
- 139 Islam M.N. Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water / M.N. Islam, Y.-T. Jo, J.-H. Park // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2012. – V. 18. – P. 1689-1693.
- 140 Pino V. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-performance liquid chromatography after microwave-assisted extraction with micellar media/ V. Pino, J.H. Ayala, A.M. Afonso, V. González // *J. Chromatogr. A*. – 2000. – V. 869. – I. 1-2. – P. 515-522.
- 141 Pino V. Ultrasonic micellar extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments / V. Pino, J.H. Ayala, A.M. Afonso, V. Gonzalez // *Talanta* – 2001. – № 54. – P. 15-23.

- 142 Pino V. The ionic liquid 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide as novel extracting system for polycyclic aromatic hydrocarbons contained in sediments using focused microwave-assisted extraction / V. Pino, J.L. Anderson, J.H. Ayala, V. González, A.M. Afonso // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1182. – I. 2. – P. 145-152.
- 143 Bourdat-Deschamps M. An experimental design approach to optimise the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from rainfall water using stir bar sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection / M. Bourdat-Deschamps, J.-J. Daudin, E. Barriuso // *J. Chromatogr. A.* – 2007. – V. 1167. – P. 143-153.
- 144 Ferrer R. Use of cloud point extraction methodology for the determination of PAHs priority pollutants in water samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and wavelength programming/ R. Ferrer, J.L. Beltran, J. Guiteras // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – V. 330. – P. 199-206.
- 145 Hu C. Sorptive extraction using polydimethylsiloxane/metal-organic framework coated stir bars coupled with high performance liquid chromatography-fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples / C. Hu, M. He, B. Chen, C. Zhong, B. Hu // *J. Chromatogr. A.* – 2014. – V. 1356. – P. 45-53.
- 146 Williamson K.S. HPLC-PFD determination of priority pollutant PAHs in water, sediment, and semipermeable membrane devices / K.S. Williamson, J.D. Petty, J.N. Huckins, J.A. Lebo, E.M. Kaiser // *Chemosphere.* – 2002. – V. 49. – P. 703-715.
- 147 Maita M. Report of the Sendai Municipal Institute of Public Health / M. Maita, T. Toba, K. Yamada, N. Yamada, T. Kanno, T. Osawa, T. Ishii, K. Tamakawa // *Rep. Sendai Munic Inst. Public Health.* – 2005. – V. 35. – P. 129. [Электронный ресурс] URL: https://gcmd.nasa.gov/records/GCMD_ACIDRAINSENDAI.html (дата обращения: 20.11.2018 г.)
- 148 Henderson J.W.Jr. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) separation using ZORBAX Eclipse PAH columns – analysis from six to 24 PAHs / J.W.Jr. Henderson, W. Biazzo, W. Long. – 2008. – 7 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-7968EN.pdf> (дата обращения: 20.11.2018 г.).

- 149 Díaz Ramos M.C. Determination of 24 PAHs in drinking water/ M.C. Díaz Ramos, A. Suárez, A. Rúbies, R. Companyó. – 2012. – 5 p. [Офиц. сайт] URL: www.agilent.com/chem (дата обращения: 20.11.2018 г.).
- 150 Fu R. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in water with ZORBAX Eclipse PAH column /R. Fu, Yu. Zou. – 2008. – 7 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-7953EN.pdf> (дата обращения: 20.11.2018 г.).
- 151 ПНД Ф 14.1:2:4.70-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод хроматографическим методом ВЭЖХ. Москва, 1999 (Издание 2012). – 29 с.
- 152 Hii T.M. Commercial polymeric fiber as sorbent for solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water / T.M. Hii, C. Basheer, H.K. Lee // J. Chromatogr. A. – 2009. – V. 1216. – P. 7520-7526.
- 153 Беккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза: учебное пособие / Ю. Беккер; пер. с нем. В.С. Куровой под ред. А.А. Курганова. – М.: Техносфера, 2009. – 472 с.
- 154 US EPA Method 8275A. Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS). – 1996. – 23 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8275a.pdf> (дата обращения 9.04.2018 г.).
- 155 US EPA Method 8410. Gas chromatography/fourier transform infrared spectrometry for semivolatile organics: capillary column. – 2014. – 21 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8410.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 156 Disdier B. Analysis by GC-MS of monocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in thermolysed waste products / B. Disdier, C. Arfi, J. Pastor, A.M. Pauli, H. Portugal // Analysis. – 1999. – V. 27. – № 3. – P. 235-241.

- 157 Kim M. Source characterization using compound composition and stable carbon isotope ratio of PAHs in sediments from lakes, harbor, and shipping waterway / M. Kim, M.C. Kennicutt, Y. Qian // *Sci. Total Environ.* – 2008. – V. 389. – P. 367-377.
- 158 Kim A.W. PAH, PCB, TPH and mercury in surface sediments of the Delaware River Estuary and Delmarva Peninsula, USA / A.W. Kim, C.H. Vane, V. Moss-Hayes, S.E. Engelhart, A.C. Kemp // *Mar. Pollut. Bull.* – 2018. – V. 129. – I. 2. – P. 835-845.
- 159 Araghi P.E. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of Gorgan Bay, Caspian Sea / P.E. Araghi, K.D. Bastami, S. Rahmanpoor // *Mar. Pollut. Bull.* – 2014. – V. 89. – I. 1-2. – P. 494-498.
- 160 Xiang N. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater, sediments and corals from Hainan Island, China / N. Xiang, C. Jiang, T. Yang, P. Li, H. Wang, Ya. Xie, S. Li, H. Zhou, X. Diao // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2018. – V. 152. – P. 8-15.
- 161 НДИ 05.12-2007. Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов. – Ростов-на-Дону, 2007. – 13 с.
- 162 ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.39-03. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов, донных отложений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». Москва, 2003 (Издание 2007 г.). – 27 с.
- 163 РД 52.24.513-2014. Массовая доля 4-7-ядерных полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерений люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии. Ростов-на-Дону, 2014. – 19 с.
- 164 Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в почвах, грунтах и осадках сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [Электронный ресурс] URL: <http://www.prochrom.ru/ru/?idp=met&id=8> (дата обращения 20.11.2018 г.).

- 165 Васяров Г.Г. Методика выполнения измерений массовой доли бенз[а]пирена в продовольственном сырье, пищевых продуктах и почве методом ВЭЖХ / БСГ-МВИ. – 2002.
- 166 US EPA Method 3540C. Soxhlet extraction. – 1996. – 8 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3540c.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 167 US EPA Method 3541. Automated Soxhlet extraction. – 1994. – 10 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3541.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 168 US EPA Method 3550C. Ultrasonic extraction. – 2007. – 17 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3550c.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 169 US EPA Method 3546. Microwave extraction. – 2007. – 13 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3546.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 170 US EPA Method 3545A. Pressurized fluid extraction (PFE). – 2007. – 16 p. [Электронный ресурс] URL: <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/8100.pdf> (дата обращения 9.04.2018 г.).
- 171 US EPA Method 3560. Supercritical fluid extraction of total recoverable petroleum hydrocarbons. – 1996. – 8 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3560.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 172 US EPA Method 3561. Supercritical fluid extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons. – 1996. – 14 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3561.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 173 US EPA Method 3630C. Silica gel cleanup. – 1996. – 15 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3630c.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 174 US EPA Method 3611B. Alumina column cleanup and separation of petroleum wastes. – 1996. – 7 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3611b.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).

- 175 US EPA Method 3640A. Gel-permeation cleanup. – 1994. – 24 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3640a.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 176 ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. Введ. 1998-07-01. – М.: Стандартиформ, 2001. – 18 с.
- 177 ГОСТ 29227-91. Посуда лабораторная. Пипетки градуированные – Часть 1. Введ. 1994-01-01. – М.: Стандартиформ, 2008. – 10 с.
- 178 ГОСТ 29169-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой. Введ. 1994-01-01. – М.: Стандартиформ, 2008. – 8 с.
- 179 Henderson J.W.Jr. Robustness of Eclipse PAH column for HPLC analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons / J.W.Jr. Henderson, C. Woodward // 2008. – 5 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-7828EN.pdf> (дата обращения 20.11.2018 г.).
- 180 Котова В.Е. Хроматографическое изучение компонентного состава нефтепродуктов в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 6. – С. 885-892.
- 181 Патент 2646402 РФ. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев; заявитель и патентообладатель ФГБУ «Гидрохимический институт». – № 2017106715 от 28.02.2017; опубл. 05.03.2018.
- 182 Котова В.Е. Хроматографические методы идентификации и определения компонентов нефтепродуктов в донных отложениях озера Байкал / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной памяти проф. М.С. Вигдергауза «Теория и практика хроматографии». 24-30 мая 2015 г., Самара. С. 52.
- 183 Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies. № 20, UNEP 1992. [Электронный ресурс] Режим доступа:

<http://iwlearn.net/publications/regional-seas-reports/reference-methods-for-marine-pollution-studies-no.20> (дата обращения 6.12.2018).

184 Котова В.Е. Сравнительное исследование способов пробоподготовки для ВЭЖХ определения приоритетных ПАУ в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Тезисы докладов «Третьего съезда аналитиков России», Москва, 8-13 октября 2017 г. <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf>. 2017. Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. – С. 330.

185 ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200077909> (дата обращения 6.12.2018).

186 РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М., Стандартинформ, 2012. – 58 с.

187 Котова В.Е. Идентификация источников поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения озера Байкал/ В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц// Вода: химия и экология. – 2017. – № 4. – С. 71-76.

188 Котова В.Е. Исследование источников поступления компонентов нефтепродуктов в объекты окружающей среды г. Ростов-на-дону / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев // Материалы V Всероссийской научной конференции и школы для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности» (с международным участием), г. Таганрог, 5-6 октября 2018 г. Таганрог: ЮФУ, 2018. – С. 131-133.

189 US EPA Method 3500C. Organic extraction and sample preparation. – 2007. – 19 p. [Электронный ресурс] URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3500c.pdf> (дата обращения 7.12.2018 г.).

Приложение А

Времена удерживания определяемых веществ

Таблица А.1 – Времена удерживания алифатических углеводородов при ГХ-МС анализе

| Вещество | Время удерживания, мин | Вещество | Время удерживания, мин |
|----------------|------------------------|----------------|------------------------|
| $C_{10}H_{22}$ | 4.30 | $C_{21}H_{44}$ | 11.16 |
| $C_{11}H_{24}$ | 5.10 | $C_{22}H_{46}$ | 11.62 |
| $C_{12}H_{26}$ | 5.89 | $C_{23}H_{48}$ | 12.06 |
| $C_{13}H_{28}$ | 6.59 | $C_{24}H_{50}$ | 12.48 |
| $C_{14}H_{30}$ | 7.29 | $C_{25}H_{52}$ | 12.89 |
| $C_{15}H_{32}$ | 7.94 | $C_{26}H_{54}$ | 13.28 |
| $C_{16}H_{34}$ | 8.54 | $C_{27}H_{56}$ | 13.65 |
| $C_{17}H_{36}$ | 9.11 | $C_{28}H_{58}$ | 14.02 |
| $C_{18}H_{38}$ | 9.66 | $C_{29}H_{60}$ | 14.36 |
| $C_{19}H_{40}$ | 10.19 | $C_{30}H_{62}$ | 14.71 |
| $C_{20}H_{42}$ | 10.68 | | |

Таблица А.2 – Времена удерживания ПАУ при ВЭЖХ анализе

| Вещество | Время удерживания, мин |
|-----------------------|------------------------|
| Нафталин | 6.86 |
| Аценафтен | 8.90 |
| Флуорен | 9.15 |
| Фенантрен | 9.97 |
| Антрацен | 10.78 |
| Флуорантен | 11.70 |
| Пирен | 12.39 |
| Бензо[а]антрацен | 14.37 |
| Хризен | 14.88 |
| Бензо[б]флуорантен | 16.45 |
| Бензо[к]флуорантен | 17.20 |
| Бензо[а]пирен | 17.98 |
| Дибензо[а,h]антрацен | 19.21 |
| Бензо[g,h,i]перилен | 20.37 |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | 21.14 |

Приложение Б

Приготовление аттестованных смесей и растворов

Таблица Б.1 – Концентрации и погрешности приготовления растворов индивидуальных ПАУ

| Вещество | μ, % | m, г | C, мкг/см ³ | ±Δ, мкг/см ³ | ±Δ%, % |
|-----------------------|------|--------|------------------------|-------------------------|--------|
| Нафталин | 99.9 | 0.0505 | 505.0 | 2.3 | 0.5 |
| Аценафтен | 99.1 | 0.0525 | 525.0 | 2.3 | 0.4 |
| Флуорен | 99 | 0.0508 | 508.0 | 5.1 | 1.0 |
| Фенантрен | 99.4 | 0.0510 | 510.0 | 5.6 | 1.1 |
| Антрацен | 98.6 | 0.0507 | 507.0 | 3.8 | 0.7 |
| Флуорантен | 97.5 | 0.0500 | 500.0 | 7.4 | 1.5 |
| Пирен | 98.8 | 0.0501 | 501 | 13 | 2.6 |
| Бензо[а]антрацен | 99.9 | 0.0502 | 502.0 | 6.5 | 1.3 |
| Хризен | 97.3 | 0.0500 | 500.0 | 2.3 | 0.5 |
| Бензо[б]флуорантен | 99.9 | 0.0500 | 500 | 14 | 2.8 |
| Бензо[к]флуорантен | 98.6 | 0.0500 | 500.0 | 2.3 | 0.5 |
| Бензо[а]пирен | 99.6 | 0.0538 | 538.0 | 8.0 | 1.5 |
| Дибензо[а,h]антрацен | 99.3 | 0.0506 | 506.0 | 3.0 | 0.6 |
| Бензо[g,h,i]перилен | 98.8 | 0.0501 | 501.0 | 4.2 | 0.8 |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | 99.9 | 0.0500 | 500.0 | 6.5 | 1.3 |

Таблица Б.2 – Состав, концентрации ПАУ, погрешности приготовления АС-ПАУ, АР-ПАУ-1 и АР-ПАУ-2

| Вещество | АС-ПАУ | | | АР-ПАУ-1 | | | АР-ПАУ-2 | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| | C_1 , мкг/см ³ | $\pm\Delta$, мкг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % | C_2 , нг/см ³ | $\pm\Delta$, нг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % | C_3 , нг/см ³ | $\pm\Delta$, нг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % |
| Нафталин | 5.050 | 0.057 | 1.1 | 1010 | 13 | 1.3 | 505.0 | 6.5 | 1.3 |
| Аценафтен | 1.050 | 0.012 | 1.1 | 210.0 | 3 | 1.3 | 105.0 | 1.4 | 1.3 |
| Флуорен | 1.016 | 0.015 | 1.4 | 203.2 | 3 | 1.6 | 101.6 | 1.6 | 1.6 |
| Фенантрен | 1.020 | 0.015 | 1.5 | 204.0 | 3 | 1.7 | 102.0 | 1.7 | 1.6 |
| Антрацен | 0.608 | 0.011 | 1.8 | 121.7 | 2 | 2.0 | 60.8 | 1.2 | 2.0 |
| Флуорантен | 7.00 | 0.15 | 2.1 | 1400 | 31 | 2.2 | 700 | 15 | 2.2 |
| Пирен | 1.002 | 0.028 | 2.8 | 200.4 | 6 | 2.9 | 100.2 | 2.9 | 2.9 |
| Бензо[а]антрацен | 1.004 | 0.017 | 1.7 | 200.8 | 4 | 1.8 | 100.4 | 1.8 | 1.8 |
| Хризен | 1.000 | 0.011 | 1.1 | 200.0 | 3 | 1.3 | 100.0 | 1.3 | 1.3 |
| Бензо[б]флуорантен | 3.40 | 0.11 | 3.2 | 680 | 22 | 3.3 | 340 | 11 | 3.2 |
| Бензо[к]флуорантен | 0.600 | 0.010 | 1.7 | 120.0 | 2 | 1.9 | 60.0 | 1.1 | 1.9 |
| Бензо[а]пирен | 1.076 | 0.019 | 1.8 | 215.2 | 4 | 1.9 | 107.6 | 2.1 | 1.9 |
| Дибензо[а,h]антрацен | 1.012 | 0.012 | 1.2 | 202.4 | 3 | 1.4 | 101.2 | 1.4 | 1.4 |
| Бензо[g,h,i]перилен | 1.603 | 0.017 | 1.1 | 321 | 4 | 1.3 | 160.3 | 2.0 | 1.2 |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | 10.00 | 0.17 | 1.7 | 2000 | 36 | 1.8 | 1000 | 18 | 1.8 |

Таблица Б.3 – Состав, концентрации ПАУ, погрешности приготовления АР-ПАУ-3, АР-ПАУ-4 и АР-ПАУ-5

| Вещество | АР-ПАУ-3 | | | АР-ПАУ-4 | | | АР-ПАУ-5 | | |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| | C_4 , нг/см ³ | $\pm\Delta$, нг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % | C_5 , нг/см ³ | $\pm\Delta$, нг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % | C_6 , нг/см ³ | $\pm\Delta$, нг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % |
| Нафталин | 252.5 | 3.3 | 1.3 | 101.0 | 1.5 | 1.5 | 50.50 | 0.74 | 1.5 |
| Аценафтен | 52.50 | 0.67 | 1.3 | 21.00 | 0.31 | 1.5 | 10.50 | 0.15 | 1.5 |
| Флуорен | 50.80 | 0.80 | 1.6 | 20.32 | 0.35 | 1.7 | 10.16 | 0.17 | 1.7 |
| Фенантрен | 51.00 | 0.83 | 1.6 | 20.40 | 0.36 | 1.8 | 10.20 | 0.18 | 1.8 |
| Антрацен | 30.42 | 0.59 | 1.9 | 12.17 | 0.25 | 2.1 | 6.08 | 0.13 | 2.1 |
| Флуорантен | 350.0 | 7.6 | 2.2 | 140.0 | 3.2 | 2.3 | 70.0 | 1.6 | 2.3 |
| Пирен | 50.1 | 1.4 | 2.9 | 20.04 | 0.59 | 3.0 | 10.02 | 0.30 | 2.9 |
| Бензо[а]антрацен | 50.20 | 0.89 | 1.8 | 20.08 | 0.38 | 1.9 | 10.04 | 0.19 | 1.9 |
| Хризен | 50.00 | 0.65 | 1.3 | 20.00 | 0.29 | 1.5 | 10.00 | 0.15 | 1.5 |
| Бензо[б]флуорантен | 170.0 | 5.5 | 3.2 | 68.0 | 2.3 | 3.3 | 34.0 | 1.1 | 3.3 |
| Бензо[к]флуорантен | 30.00 | 0.56 | 1.9 | 12.00 | 0.24 | 2.0 | 6.00 | 0.12 | 2.0 |
| Бензо[а]пирен | 53.8 | 1.0 | 1.9 | 21.52 | 0.44 | 2.0 | 10.76 | 0.22 | 2.0 |
| Дибензо[а,h]антрацен | 50.60 | 0.68 | 1.3 | 20.24 | 0.31 | 1.5 | 10.12 | 0.15 | 1.5 |
| Бензо[g,h,i]перилен | 80.2 | 1.0 | 1.2 | 32.1 | 0.5 | 1.4 | 16.03 | 0.23 | 1.4 |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | 500.0 | 8.8 | 1.8 | 200.0 | 3.8 | 1.9 | 100.0 | 1.9 | 1.9 |

Таблица Б.4 – Состав, концентрации ПАУ, погрешности приготовления АР-ПАУ-6, АР-ПАУ-7 и АР-ПАУ-8

| Вещество | АР-ПАУ-6 | | | АР-ПАУ-7 | | | АР-ПАУ-8 | | |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| | C_7 , нг/см ³ | $\pm\Delta$, нг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % | C_8 , нг/см ³ | $\pm\Delta$, нг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % | C_9 , нг/см ³ | $\pm\Delta$, нг/см ³ | $\pm\Delta\%$, % |
| Нафталин | 25.25 | 0.36 | 1.4 | 5.05 | 0.10 | 2.0 | 1.0100 | 0.0186 | 1.8 |
| Аценафтен | 5.250 | 0.076 | 1.4 | 1.050 | 0.021 | 2.0 | 0.2100 | 0.0039 | 1.8 |
| Флуорен | 5.080 | 0.086 | 1.7 | 1.016 | 0.022 | 2.2 | 0.2032 | 0.0042 | 2.1 |
| Фенантрен | 5.100 | 0.090 | 1.8 | 1.020 | 0.023 | 2.2 | 0.2040 | 0.0043 | 2.1 |
| Антрацен | 3.042 | 0.062 | 2.1 | 0.608 | 0.015 | 2.5 | 0.1217 | 0.0029 | 2.4 |
| Флуорантен | 35.00 | 0.79 | 2.3 | 7.00 | 0.19 | 2.6 | 1.400 | 0.036 | 2.5 |
| Пирен | 5.01 | 0.15 | 2.9 | 1.002 | 0.033 | 3.2 | 0.2004 | 0.0063 | 3.2 |
| Бензо[а]антрацен | 5.020 | 0.095 | 1.9 | 1.004 | 0.023 | 2.3 | 0.2008 | 0.0044 | 2.2 |
| Хризен | 5.000 | 0.072 | 1.4 | 1.000 | 0.020 | 2.0 | 0.2000 | 0.0037 | 1.8 |
| Бензо[б]флуорантен | 17.00 | 0.56 | 3.3 | 3.40 | 0.12 | 3.6 | 0.680 | 0.024 | 3.5 |
| Бензо[к]флуорантен | 3.000 | 0.059 | 2.0 | 0.600 | 0.014 | 2.4 | 0.1200 | 0.0027 | 2.3 |
| Бензо[а]пирен | 5.38 | 0.11 | 2.0 | 1.076 | 0.026 | 2.4 | 0.2152 | 0.0050 | 2.3 |
| Дибензо[а,h]антрацен | 5.060 | 0.076 | 1.5 | 1.012 | 0.021 | 2.0 | 0.2024 | 0.0038 | 1.9 |
| Бензо[g,h,i]перилен | 8.02 | 0.11 | 1.4 | 1.603 | 0.031 | 2.0 | 0.321 | 0.006 | 1.8 |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | 50.00 | 0.94 | 1.9 | 10.00 | 0.23 | 2.3 | 2.000 | 0.044 | 2.2 |

Приложение В

Градуировочные зависимости

Таблица В.1 – Градуировочные зависимости для ПАУ при анализе методом ВЭЖХ

| Вещество | Диапазон линейной зависимости, нг/см ³ | Градуировочная зависимость (коэффициент корреляции) |
|-----------|---|---|
| Naph | 1-1010 | $y = 0.4777 \cdot x + 0.7033$ (R = 0.9999) |
| Ace | 0.2-210 | $y = 1.5348 \cdot x + 0.5651$ (R = 1) |
| Fl | 0.2-203 | $y = 1.5178 \cdot x - 0.172$ (R = 1) |
| Phe | 0.2-204 | $y = 1.9763 \cdot x + 0.4955$ (R = 1) |
| An | 0.1-122 | $y = 3.811 \cdot x + 2.3267$ (R = 0.9995) |
| Flu | 1.4-1400 | $y = 0.351 \cdot x + 0.4098$ (R = 1) |
| Py | 0.2-200 | $y = 2.8529 \cdot x + 0.0196$ (R = 0.9999) |
| B[a]A | 0.2-201 | $y = 2.283 \cdot x + 0.394$ (R = 1) |
| Chry | 0.2-200 | $y = 1.3257 \cdot x + 0.3781$ (R = 0.9997) |
| B[b]F | 0.7-680 | $y = 0.8643 \cdot x - 0.2426$ (R = 1) |
| B[k]F | 0.1-120 | $y = 5.0763 \cdot x + 0.0337$ (R = 1) |
| B[a]P | 0.2-215 | $y = 3.7511 \cdot x + 0.2523$ (R = 1) |
| DB[a,h]A | 0.2-202 | $y = 3.1531 \cdot x + 0.0501$ (R = 1) |
| B[g,h,i]P | 0.3-321 | $y = 2.5393 \cdot x + 0.6065$ (R = 1) |
| In[cd]P | 2-2000 | $y = 0.2835 \cdot x - 1.4778$ (R = 0.9999) |

Таблица В.2 – Градуировочные зависимости алифатических углеводородов при анализе методом ГХ-МС в диапазоне концентраций (1-20 мкг/см³)

| Вещество | Градуировочная зависимость (коэффициент корреляции) | Вещество | Градуировочная зависимость (коэффициент корреляции) |
|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| C ₁₀ H ₂₂ | $y = 6225.5 \cdot x + 35848$ (R = 0.9977) | C ₂₁ H ₄₄ | $y = 7895.4 \cdot x + 48680$ (R = 0.9991) |
| C ₁₁ H ₂₄ | $y = 6891.9 \cdot x + 38525$ (R = 0.9974) | C ₂₂ H ₄₆ | $y = 6225.5 \cdot x + 35848$ (R = 0.9977) |
| C ₁₂ H ₂₆ | $y = 7309.1 \cdot x + 40089$ (R = 0.9973) | C ₂₃ H ₄₈ | $y = 7787 \cdot x + 46810$ (R = 0.9985) |
| C ₁₃ H ₂₈ | $y = 6242.2 \cdot x + 46558$ (R = 1) | C ₂₄ H ₅₀ | $y = 7310.3 \cdot x + 41956$ (R = 0.9990) |
| C ₁₄ H ₃₀ | $y = 7166.7 \cdot x + 48023$ (R = 0.9998) | C ₂₅ H ₅₂ | $y = 7512 \cdot x + 44215$ (R = 0.9983) |
| C ₁₅ H ₃₂ | $y = 7265.7 \cdot x + 49653$ (R = 1) | C ₂₆ H ₅₄ | $y = 7617.1 \cdot x + 46951$ (R = 1) |
| C ₁₆ H ₃₄ | $y = 7094.5 \cdot x + 51209$ (R = 1) | C ₂₇ H ₅₆ | $y = 7612.1 \cdot x + 46959$ (R = 1) |
| C ₁₇ H ₃₆ | $y = 9230 \cdot x + 24289$ (R = 0.9718) | C ₂₈ H ₅₈ | $y = 7612 \cdot x + 46960$ (R = 1) |
| C ₁₈ H ₃₈ | $y = 7291.4 \cdot x + 49265$ (R = 1) | C ₂₉ H ₆₀ | $y = 7676.9 \cdot x + 46495$ (R = 1) |
| C ₁₉ H ₄₀ | $y = 7823.4 \cdot x + 48713$ (R = 0.9995) | C ₃₀ H ₆₂ | $y = 7588.7 \cdot x + 47183$ (R = 1) |
| C ₂₀ H ₄₂ | $y = 7704 \cdot x + 48948$ (R = 0.9990) | | |

Приложение Г
Степени извлечения

Таблица Г.1 – Степени извлечения ПАУ (n = 25, P = 0.95)

| Вещество | Степень извлечения, % |
|--|-----------------------|
| Нафталин | 31 (0.3)* |
| Аценафтен | 45 (0.08) |
| Флуорен | 53 (0.09) |
| Фенантрен | 86 (0.1) |
| Антрацен | 54 (0.07) |
| Флуорантен | 72 (0.04) |
| Пирен | 76 (0.08) |
| Бензо[а]антрацен | 76 (0.1) |
| Хризен | 76 (0.08) |
| Бензо[б]флуорантен | 81 (0.09) |
| Бензо[к]флуорантен | 85 (0.05) |
| Бензо[а]пирен | 75 (0.09) |
| Дибензо[а,h]антрацен | 86 (0.06) |
| Бензо[g,h,i]перилен | 81 (0.08) |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | 87 (0.09) |
| * в скобках приведены значения коэффициента вариации | |

Таблица Г.2 – Степени извлечения алифатических углеводородов

| Вещество | Степень извлечения, % |
|-----------------------------|-----------------------|
| $C_{10}H_{22}-C_{11}H_{24}$ | 60 |
| $C_{12}H_{26}-C_{14}H_{30}$ | 70 |
| $C_{15}H_{32}-C_{17}H_{36}$ | 80 |
| $C_{18}H_{38}-C_{20}H_{42}$ | 90 |
| $C_{21}H_{44}-C_{23}H_{48}$ | 95 |
| $C_{24}H_{50}-C_{30}H_{62}$ | 100 |

Приложение Д

Массовые доли и погрешности приготовления образцов для оценивания

Таблица Д.1 Массовые доли и погрешности приготовления образцов № 1-5

| Вещество | ОО-1 | | ОО-2 | | ОО-3 | | ОО-4 | | ОО-5 | |
|-----------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| | C ₁₀ , нг/г с.о. | ±Δ, нг/г с.о. | C ₁₁ , нг/г с.о. | ±Δ, нг/г с.о. | C ₁₂ , нг/г с.о. | ±Δ, нг/г с.о. | C ₁₃ , нг/г с.о. | ±Δ, нг/г с.о. | C ₁₄ , нг/г с.о. | ±Δ, нг/г с.о. |
| Naph | 5.05 | 0.14 | 25.25 | 0.60 | 50.5 | 1.2 | 252.5 | 5.8 | 505 | 12 |
| Ace | 1.050 | 0.029 | 5.25 | 0.12 | 10.50 | 0.25 | 52.5 | 1.2 | 105.0 | 2.4 |
| Fl | 1.016 | 0.029 | 5.08 | 0.13 | 10.16 | 0.26 | 50.8 | 1.2 | 101.6 | 2.5 |
| Phe | 1.020 | 0.030 | 5.10 | 0.13 | 10.20 | 0.26 | 51.0 | 1.3 | 102.0 | 2.5 |
| An | 0.608 | 0.019 | 3.042 | 0.080 | 6.08 | 0.17 | 30.40 | 0.83 | 60.8 | 1.7 |
| Flu | 7.00 | 0.23 | 35.0 | 1.0 | 70.0 | 2.0 | 350 | 10 | 700 | 20 |
| Py | 1.002 | 0.038 | 5.01 | 0.18 | 10.02 | 0.35 | 50.1 | 1.7 | 100.2 | 3.5 |
| B[a]A | 1.004 | 0.030 | 5.02 | 0.13 | 10.04 | 0.27 | 50.2 | 1.3 | 100.4 | 2.6 |
| Chry | 1.000 | 0.027 | 5.00 | 0.12 | 10.00 | 0.24 | 50.0 | 1.1 | 100.0 | 2.3 |
| B[b]F | 3.40 | 0.14 | 17.00 | 0.65 | 34.0 | 1.3 | 170.0 | 6.4 | 340 | 13 |
| B[k]F | 0.600 | 0.018 | 3.00 | 0.08 | 6.00 | 0.16 | 30.00 | 0.79 | 60.0 | 1.6 |
| B[a]P | 1.076 | 0.033 | 5.38 | 0.15 | 10.76 | 0.30 | 53.8 | 1.4 | 107.6 | 2.9 |
| DB[a,h]A | 1.012 | 0.028 | 5.06 | 0.12 | 10.12 | 0.25 | 50.6 | 1.2 | 101.2 | 2.4 |
| B[g,h,i]P | 1.603 | 0.066 | 8.02 | 0.31 | 16.03 | 0.62 | 80.2 | 3.1 | 160.3 | 6.1 |
| In[cd]P | 10.00 | 0.30 | 50.0 | 1.3 | 100.0 | 2.7 | 500 | 13 | 1000 | 26 |

Приложение Е

Данные для расчета и метрологические характеристики

Таблица Е.1 – Данные для расчета и метрологические характеристики, нг/г с.о.

| ПАУ | ОО | \bar{X} | G_{\max} | GR_{\max} | GR_{\min} | Θ | S_r | S_R | t | Δ_c | Δ_o |
|------|----|-----------|------------|-------------|-------------|----------|-------|-------|-------|------------|------------|
| Naph | 1 | 4.0 | 0.451 | 1.616 | 1.283 | 1.1 | 1.3 | 1.5 | 2.84 | 1.9 | 4.1 |
| | 2 | 36 | 0.192 | 2.147 | 1.324 | -11 | 2.7 | 4.0 | 10.09 | 13 | 19 |
| | 3 | 66 | 0.290 | 1.274 | 2.115 | 35 | 2.1 | 4.0 | 26.18 | 37 | 43 |
| | 4 | 266 | 0.387 | 1.825 | 1.146 | -13 | 16 | 22 | 1.86 | 14 | 45 |
| | 5 | 507 | 0.397 | 1.025 | 1.996 | -2 | 29 | 39 | 0.12 | 25 | 80 |
| Ace | 1 | 1.1 | 0.234 | 1.964 | 1.136 | -0.1 | 0.16 | 0.16 | 1.97 | 0.086 | 0.33 |
| | 2 | 5.5 | 0.394 | 1.844 | 1.340 | -3.2 | 0.32 | 0.47 | 22.30 | 3.5 | 4.2 |
| | 3 | 9.9 | 0.256 | 1.828 | 1.635 | 0.6 | 0.40 | 0.47 | 2.70 | 1.0 | 1.6 |
| | 4 | 48 | 0.259 | 1.633 | 1.772 | 4 | 2.8 | 3.2 | 3.44 | 6.4 | 11 |
| | 5 | 101 | 0.219 | 1.679 | 1.908 | 4 | 3.3 | 4.2 | 1.96 | 3.9 | 9.2 |
| Fl | 1 | 1.2 | 0.241 | 2.409 | 1.317 | -0.2 | 0.17 | 0.25 | 3.59 | 0.36 | 0.73 |
| | 2 | 5.1 | 0.263 | 1.923 | 1.447 | 0 | 0.37 | 0.39 | 0.21 | 0.25 | 0.80 |
| | 3 | 9.9 | 0.123 | 1.458 | 1.619 | 0.2 | 0.41 | 0.61 | 1.03 | 0.46 | 1.3 |
| | 4 | 44 | 0.275 | 1.783 | 1.230 | 7 | 2.2 | 3.0 | 6.01 | 8.8 | 13 |
| | 5 | 94 | 0.397 | 1.351 | 2.060 | 8 | 2.5 | 3.4 | 4.30 | 12 | 16 |
| Phe | 1 | 1.1 | 0.370 | 1.570 | 2.282 | -0.1 | 0.15 | 0.17 | 1.20 | 0.088 | 0.34 |
| | 2 | 4.9 | 0.373 | 1.979 | 1.513 | 0.2 | 0.52 | 0.66 | 0.86 | 0.37 | 1.3 |
| | 3 | 12 | 0.266 | 2.181 | 1.946 | -1 | 1.1 | 1.0 | 3.88 | 1.8 | 3.3 |
| | 4 | 50 | 0.349 | 2.165 | 1.412 | -1 | 3.3 | 4.0 | 1.54 | 2.5 | 8.3 |
| | 5 | 87 | 0.292 | 1.612 | 1.332 | 15 | 2.3 | 4.7 | 5.48 | 15 | 21 |
| An | 1 | 0.61 | 0.211 | 1.921 | 2.332 | 0 | 0.049 | 0.052 | 0.23 | 0.034 | 0.11 |
| | 2 | 3.1 | 0.215 | 1.701 | 1.474 | -0.1 | 0.23 | 0.23 | 0.94 | 0.18 | 0.49 |
| | 3 | 5.8 | 0.246 | 2.027 | 1.590 | 0.3 | 0.32 | 0.43 | 2.03 | 0.30 | 0.89 |
| | 4 | 31 | 0.276 | 2.355 | 1.484 | -1 | 1.5 | 1.6 | 1.14 | 1.6 | 3.5 |
| | 5 | 60 | 0.425 | 1.008 | 1.668 | 1 | 3.1 | 4.7 | 0.51 | 3.5 | 9.8 |
| Flu | 1 | 7.1 | 0.295 | 1.301 | 1.762 | -0.1 | 0.31 | 0.51 | 0.59 | 0.39 | 1.1 |
| | 2 | 34 | 0.251 | 2.208 | 1.397 | 1 | 1.7 | 1.7 | 1.47 | 1.7 | 3.7 |
| | 3 | 70 | 0.192 | 1.782 | 2.034 | 0 | 3.7 | 3.8 | 0.06 | 3.0 | 8.1 |
| | 4 | 341 | 0.270 | 1.750 | 1.421 | 9 | 5.7 | 7.7 | 1.18 | 14 | 21 |
| | 5 | 728 | 0.308 | 1.604 | 1.219 | -28 | 10 | 19 | 1.82 | 30 | 47 |

Продолжение таблицы Е.1

| ПАУ | ОО | \bar{X} | G_{\max} | GR_{\max} | GR_{\min} | Θ | S_T | S_R | t | Δ_c | Δ_o |
|-----------|----|-----------|------------|-------------|-------------|----------|-------|-------|------|------------|------------|
| Py | 1 | 0.99 | 0.171 | 1.904 | 1.647 | 0.01 | 0.068 | 0.099 | 0.21 | 0.066 | 0.20 |
| | 2 | 5.2 | 0.391 | 1.738 | 1.106 | -0.2 | 0.22 | 0.34 | 1.49 | 0.27 | 0.73 |
| | 3 | 9.9 | 0.212 | 1.321 | 2.013 | 0.1 | 0.42 | 0.50 | 0.40 | 0.43 | 1.1 |
| | 4 | 49 | 0.382 | 1.943 | 1.561 | 2 | 0.84 | 0.84 | 1.42 | 2.1 | 2.6 |
| | 5 | 103 | 0.440 | 1.119 | 1.514 | -3 | 2.5 | 4.6 | 1.08 | 4.6 | 10 |
| B[a]A | 1 | 0.83 | 0.182 | 2.026 | 1.200 | 0.18 | 0.049 | 0.061 | 6.41 | 0.23 | 0.31 |
| | 2 | 4.9 | 0.237 | 1.362 | 1.602 | 0.1 | 0.21 | 0.23 | 1.05 | 0.24 | 0.52 |
| | 3 | 11 | 0.198 | 1.924 | 1.389 | 0 | 0.41 | 0.50 | 2.24 | 0.92 | 1.6 |
| | 4 | 54 | 0.194 | 1.892 | 1.971 | -3 | 1.9 | 1.7 | 3.03 | 5.6 | 7.5 |
| | 5 | 109 | 0.228 | 1.074 | 1.533 | -9 | 3.5 | 6.8 | 3.32 | 14 | 23 |
| Chry | 1 | 0.92 | 0.432 | 1.588 | 1.536 | 0.08 | 0.15 | 0.20 | 1.47 | 0.10 | 0.41 |
| | 2 | 4.4 | 0.263 | 1.969 | 2.045 | 0.6 | 0.24 | 0.28 | 5.07 | 0.78 | 1.1 |
| | 3 | 10 | 0.265 | 1.542 | 1.578 | 0 | 0.52 | 0.60 | 0.20 | 0.45 | 1.3 |
| | 4 | 53 | 0.218 | 1.672 | 2.036 | -3 | 2.1 | 1.8 | 3.33 | 4.9 | 7.1 |
| | 5 | 114 | 0.322 | 1.297 | 1.512 | -14 | 4.4 | 6.7 | 6.14 | 19 | 28 |
| B[b]F | 1 | 3.1 | 0.308 | 1.882 | 1.491 | 0.3 | 0.16 | 0.32 | 2.44 | 0.52 | 0.95 |
| | 2 | 16 | 0.377 | 1.999 | 1.731 | 1 | 0.94 | 0.89 | 1.24 | 0.94 | 2.0 |
| | 3 | 35 | 0.175 | 2.110 | 1.154 | -1 | 1.7 | 1.9 | 1.62 | 1.5 | 4.0 |
| | 4 | 172 | 0.175 | 2.048 | 1.302 | -2 | 5.9 | 6.0 | 0.43 | 8.9 | 15 |
| | 5 | 355 | 0.176 | 1.509 | 1.498 | -15 | 11 | 22 | 1.45 | 20 | 48 |
| B[k]F | 1 | 0.62 | 0.397 | 2.008 | 1.398 | -0.02 | 0.023 | 0.052 | 1.26 | 0.034 | 0.11 |
| | 2 | 2.9 | 0.400 | 1.749 | 1.460 | 0.1 | 0.17 | 0.16 | 1.15 | 0.16 | 0.36 |
| | 3 | 6.1 | 0.205 | 2.192 | 1.180 | -0.1 | 0.27 | 0.30 | 0.40 | 0.25 | 0.63 |
| | 4 | 29 | 0.205 | 2.009 | 1.501 | 1 | 0.98 | 1.0 | 0.99 | 1.4 | 2.4 |
| | 5 | 60 | 0.229 | 1.117 | 1.600 | 0 | 1.4 | 3.2 | 0.27 | 3.0 | 6.9 |
| B[a]P | 1 | 1.0 | 0.441 | 1.694 | 1.894 | 0.1 | 0.050 | 0.092 | 1.57 | 0.064 | 0.19 |
| | 2 | 5.1 | 0.292 | 1.858 | 1.382 | 0.3 | 0.30 | 0.45 | 2.03 | 0.31 | 0.94 |
| | 3 | 11 | 0.210 | 1.431 | 2.518 | 0 | 0.55 | 0.62 | 0.66 | 0.48 | 1.3 |
| | 4 | 54 | 0.314 | 1.455 | 1.784 | 0 | 1.7 | 3.2 | 0.21 | 2.6 | 6.7 |
| | 5 | 115 | 0.314 | 0.888 | 2.061 | -8 | 3.9 | 7.7 | 2.60 | 13 | 24 |
| DB[a,h]A | 1 | 1.0 | 0.286 | 1.947 | 1.731 | 0 | 0.044 | 0.076 | 0.55 | 0.050 | 0.16 |
| | 2 | 4.9 | 0.330 | 1.358 | 1.396 | 0.1 | 0.20 | 0.21 | 1.52 | 0.20 | 0.46 |
| | 3 | 10 | 0.237 | 1.930 | 1.413 | 0 | 0.42 | 0.45 | 1.04 | 0.41 | 0.97 |
| | 4 | 50 | 0.196 | 1.623 | 1.665 | 1 | 1.6 | 1.9 | 0.70 | 1.8 | 4.1 |
| | 5 | 104 | 0.221 | 1.170 | 1.694 | -3 | 3.2 | 5.9 | 1.33 | 4.4 | 12 |
| B[g,h,i]P | 1 | 1.5 | 0.200 | 1.517 | 1.211 | 0.1 | 0.23 | 0.19 | 1.52 | 0.12 | 0.40 |
| | 2 | 7.7 | 0.150 | 1.908 | 1.438 | 0.3 | 0.55 | 0.46 | 1.44 | 0.45 | 1.0 |
| | 3 | 16 | 0.155 | 1.379 | 2.250 | 0 | 0.65 | 0.67 | 1.05 | 0.64 | 1.5 |
| | 4 | 80 | 0.192 | 1.337 | 1.584 | 0 | 1.4 | 2.1 | 0.22 | 4.0 | 5.7 |
| | 5 | 169 | 0.187 | 1.239 | 1.436 | -9 | 1.9 | 6.4 | 2.16 | 17 | 24 |
| In[cd]P | 1 | 12 | 0.363 | 1.500 | 1.729 | -2 | 0.47 | 0.43 | 6.53 | 2.0 | 2.5 |
| | 2 | 50 | 0.207 | 2.496 | 1.440 | 0 | 3.3 | 3.7 | 0.02 | 2.6 | 7.7 |
| | 3 | 97 | 0.321 | 1.879 | 1.286 | 3 | 4.1 | 4.6 | 1.43 | 4.1 | 9.9 |
| | 4 | 458 | 0.290 | 1.848 | 1.680 | 42 | 9.1 | 11 | 4.33 | 61 | 71 |
| | 5 | 953 | 0.303 | 1.559 | 1.654 | 47 | 35 | 41 | 2.13 | 43 | 92 |

Приложение Ж

Технический отчет о метрологической аттестации методики измерений массовой доли ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ

Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ"

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора ФГБУ «ГХИ»
по научной работе



П.И. Минина

_____ 2017 г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о метрологической аттестации методики измерений массовой доли
полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях методом
высокоэффективной жидкостной хроматографии
со спектрофлуориметрическим детектированием

Зав. лаб. стандартизации
и метрологии

А.А. Назарова

Зав. лаб. методов и технических
средств анализа вод

Ю.А. Андреев

Ростов-на-Дону
2017

Приложение И
Свидетельство об аттестации методики

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: info@gidrohim.com

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 537.RA.RU.311345-2017

Методика измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону

и регламентированная РД 52.24.537-_____ «Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием» на 45 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости и точности приведены в приложении на 2 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор

М.М. Трофимчук

Главный метролог

А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 14.12.2017.



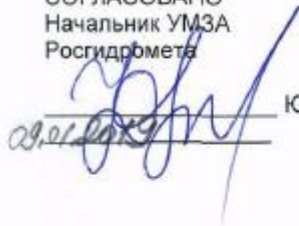
Приложение К

Лист утверждения методики измерений РД 52.24.537-2019

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

СОГЛАСОВАНО
Начальник УМЗА
Росгидромета


Ю.В. Пешков

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Росгидромета


М.Е. Яковенко

Дата введения - 2019-11-01

ЛИСТ УТВЕРЖДЕНИЯ

Руководящий документ

**МАССОВАЯ ДОЛЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ**
Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной
хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием

РД 52.24. 537 - _____

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГБУ «НПО «Тайфун»


В.М. Шершаков



Руководитель организации-разработчика
Директор ФГБУ «ГХИ»


М.М. Трофимчук

Руководитель службы стандартизации
Заведующий лабораторией стандартизации
и метрологии


А.А. Назарова

Руководитель разработки
Заведующий лабораторией методов и
технических средств анализа вод


Ю.А. Андреев

Нормоконтролер
Науч. сотр. лаборатории стандартизации и
метрологии


Е.Л. Селютина



Приложение Л

Приказ о внедрении методики измерений РД 52.24.537-2019



МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

ПРИКАЗ

22.03.2019

Москва

№ *128*

**О введении в действие руководящего документа РД 52.24.537-2019
«Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в
донных отложениях. Методика измерений методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим
детектированием»**

В целях совершенствования организации и проведения режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши, осуществляемых наблюдательной сетью Росгидромета, п р и к а з ы в а ю:

1. Ввести в действие с 1 ноября 2019 года руководящий документ РД 52.24.537-2019 «Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием», утвержденный руководителем Росгидромета М.Е. Яковенко 10 января 2019 года.

2. Руководителям учреждений Росгидромета, осуществляющих режимные наблюдения за загрязнением поверхностных вод суши, принять к руководству и исполнению руководящий документ РД 52.24.537-2019 «Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием».

3. ФГБУ «ГХИ» (М.М. Трофимчук) осуществлять методическую помощь учреждениям Росгидромета в применении руководящего документа РД 52.24.537-2019 «Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием».

4. Контроль за исполнением настоящего приказа возложить на начальника УМЗА Росгидромета Ю.В. Пешкова.

Руководитель Росгидромета



М.Е. Яковенко

Приложение М
Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2646402

**Способ подготовки проб для определения алифатических
и полициклических ароматических углеводов в донных
отложениях**

Патентообладатель: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение "Гидрохимический институт" (ФГБУ "ГХИ")
(RU)**

Авторы: **Котова Валентина Евгеньевна (RU),
Андреев Юрий Александрович (RU)**

Заявка № 2017106715

Приоритет изобретения 28 февраля 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений


Российской Федерации 05 марта 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 28 февраля 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев

Приложение Н

Акт о внедрении патента на изобретение

УТВЕРЖДАЮ



Директор
ФГБУ «ГХИ»
(руководитель учреждения)

М.М. Трофимчук
(Ф.И.О.)

(подпись)

« 04 » 09 2017 г.

Акт внедрения результата интеллектуальной деятельности

Настоящий акт составлен комиссией в составе:

1. Минина Л.И. – председатель комиссии
2. Андреев Ю.А.
(руководитель подразделения, в котором будет использоваться результат интеллектуальной деятельности)
3. Предеина Л.М.

Комиссия, оценив сущность, назначение, описание, технические и иные характеристики результата интеллектуальной деятельности Способ подготовки проб
для определения алифатических и полициклических
ароматических углеводородов в донных отложениях,
(вид и наименование результата)

полученного в ходе выполнения работ по теме 1.4.2.5 «Развитие и
усовершенствование нормативно-методического обеспечения мониторинга
загрязнения поверхностных водных объектов»
плана НИОКР Росгидромета за 2016 г.
(Т.К. договор, тема Плана НИОКР Росгидромета, иные основания к проведению работ)

следующими авторами В.Е. Котова, Ю.А. Андреев,
 приняла заключение о его внедрении и будущем использовании в деятельности лаборатории методов и технических средств анализа вод
(указать, в каком подразделении будет использоваться)

Областью использования (внедрения) вышеназванного результата является:
при выполнении работ по разработке РД «Массовая доля полициклических
ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерений
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со
спектрофлуориметрическим детектированием»
(указать один или несколько следующих вариантов при выполнении работ, при оказании услуг, для управленческих нужд)

Началом использования следует считать « 5 » 09 2017 г.

Исключительное право на вышеназванный результат интеллектуальной деятельности принадлежит **ФГБУ «Гидрохимический институт».**

Заместитель директора
 ФГБУ «ГХИ» по научной работе
(должность председателя комиссии)

Минина
(подпись)

Л.И. Минина

(расшифровка подписи)

Зав. лабораторией
(должность руководителя подразделения)

Андреев
(подпись)

Ю.А. Андреев

(расшифровка подписи)

Учёный секретарь
(должность ответственного лица по вопросам РИД)

Предеина
(подпись)

Л.М. Предеина

(расшифровка подписи)

Авторы:

Зав. лабораторией
(должность руководителя подразделения)

Андреев
(подпись)

Ю.А. Андреев

(расшифровка подписи)

Младший научный сотрудник
(должность)

Котова
(подпись)

В.Е. Котова

(расшифровка подписи)

Приложение П

Аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений

| | | |
|---|---|--|
|  <p>РОСАККРЕДИТАЦИЯ</p> | ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО АККРЕДИТАЦИИ | № 0003217 |
| АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ | | |
| № RA.RU.311345 выдан 28 сентября 2015 г. <small>номер аттестата аккредитации и дата выдачи</small> | | |
| Настоящий аттестат выдан | Федеральному государственному бюджетному учреждению | |
| | <small>наименование и ИНН (СНИЛС) заявителя</small> «Гидрохимический институт»; ИНН: 6168000749 | |
| | 344090, Россия, Ростовская обл, г. Ростов-на-Дону, Стачки пр-кт, 198 | |
| | <small>место нахождения (место жительства) заявителя</small> | |
| и удостоверяет, что | Федеральное государственное бюджетное учреждение «Гидрохимический институт» | |
| | <small>наименование</small> 344090, Россия, Ростовская обл, г. Ростов-на-Дону, Стачки пр-кт, 198 | |
| | <small>адрес места (мест) осуществления деятельности</small> | |
| соответствует требованиям Приказа Минэкономразвития РФ №326 от 30.05.2014 г. в области обеспечения единства измерений аккредитован(о) для выполнения работ и (или) оказания услуг по аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизе. в соответствии с областью аккредитации, область аккредитации определена в приложении к настоящему аттестату и является неотъемлемой частью аттестата. | | |
| | Дата внесения сведений в реестр аккредитованных лиц 30 апреля 2015 г. | |
|  | Руководитель (заместитель Руководителя) Федеральной службы по аккредитации |  <small>подпись</small> |
| | | М.А. Якутова <small>инициалы, фамилия</small> |