

На правах рукописи



Котова Валентина Евгеньевна

**Определение компонентов нефтепродуктов
в донных отложениях
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
со спектрофлуориметрическим детектированием**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в лаборатории методов и технических средств анализа вод
федерального государственного бюджетного учреждения «Гидрохимический институт»
(ФГБУ «ГХИ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Черновьянц Маргарита Сергеевна

Официальные оппоненты: **Паршина Анна Валерьевна**
доктор химических наук,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
доцент

Павленко Лилия Федоровна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Всероссийский научно-исследовательский
институт рыбного хозяйства и океанографии», Азово-
Черноморский филиал, центр рыбохозяйственной
экологии, лаборатория аналитического контроля водных
экосистем, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»,
г. Санкт-Петербург

Защита состоится «13» мая 2020 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета
Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по
адресу: 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 365.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского
государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «18» марта 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Столповская Н.В.

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 pH, 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 растворов 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В первой главе (Общая характеристика компонентов нефтепродуктов, методы определения) представлен обзор литературных данных, посвященных основным свойствам ПАУ (физико-химическим, канцерогенным, мутагенным); особенностям поведения и нормирования содержания компонентов нефтепродуктов в объектах окружающей среды; источникам поступления. Большое внимание уделено способам идентификации природы происхождения углеводородов в пробах разных объектов анализа. В работе подробно проанализированы различные подходы ко всем стадиям подготовки проб и определения нефтепродуктов суммарно, а также отдельных классов, обоснована актуальность темы диссертации и новизна разработанных решений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во второй главе (Объекты и методы исследования) охарактеризованы объекты исследования, а также приборы и оборудование, используемые в работе.

В качестве объектов выбраны 15 приоритетных ПАУ и алифатические углеводороды ($C_{10}H_{22}$ - $C_{30}H_{62}$). В работе применяли образцы индивидуальных ПАУ производства Supelco (США): нафталин (**Naph**), 99.9 %; аценафтен (**Ace**), 99.9 %; флуорен (**Fl**), 99.6 %; фенантрен (**Phe**), 99.1 %; антрацен (**An**), 99.9 %; флуорантен (**Flu**), 99.5 %; пирен (**Py**), 97.5 %; бензо[а]антрацен (**B[a]A**), 99.5 %; хризен (**Chry**), 99.9 %; бензо[б]флуорантен (**B[b]F**), 99.9 %; бензо[к]флуорантен (**B[k]F**), 99.5 %; бензо[а]пирен (**B[a]P**), 98.4 %; дибензо[а, h]антрацен (**DB[a, h]A**), 99.9 %; бензо[g, h, i]перилен (**B[g, h, i]P**), 99.6 %; индено[1, 2, 3-cd]пирен (**In[cd]P**), 99.0 % и тестовую смесь алифатических углеводородов.

Хроматографическое определение ПАУ выполняли на жидкостном хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity (Agilent Technologies, Германия) со спектрофлуориметрическим детектором G1321B с аналитической колонкой ZORBAX Eclipse PAH, алифатических углеводородов – на газовом хроматографе Agilent Technologies 6850 (Agilent Technologies, США) с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 5975C с капиллярной колонкой HP-5MS.

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

Определение влажности выполняли с помощью анализатора влажности ML-50 (A&D, Япония). Лиофилизацию проб проводили с использованием лиофильной сушки Virtis BenchTop (SP Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В третьей главе (Разработка методики определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ) рассмотрено изучение условий каждого этапа подготовки проб с целью выбора оптимального варианта проведения всех стадий процедуры анализа; также описаны условия ГХ-МС регистрации алифатических углеводородов, приготовление аттестованных смесей и построение градуировочных зависимостей изучаемых соединений; приведены требования по отбору и хранению проб и способы определения влажности образцов.

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

В разделе «Условия хроматографического разделения» основное внимание уделяется выбору условий разделения ПАУ методом ВЭЖХ при спектрофлуориметрическом детектировании. Установление длин волн возбуждения/эмиссии (Ex/Em) необходимо для разработки селективного и чувствительного способа регистрации каждого из 15 изучаемых соединений отдельно и с максимальным аналитическим сигналом.

По причине значительного разброса литературных данных по условиям регистрации исследуемых веществ проведены серии экспериментов с целью установления порядка элюирования и времен удерживания ПАУ; длин волн возбуждения/эмиссии и временных интервалов регистрации для каждого вещества отдельно.

Посредством варьирования длин волн возбуждения/эмиссии и изменения временных интервалов регистрации подобраны условия измерения максимального аналитического сигнала для каждого отдельного вещества во время детектирования. На рисунке 1а приведены участки хроматограмм с изменением длин волн возбуждения/эмиссии при регистрации пиков аценафтена и флуорена.

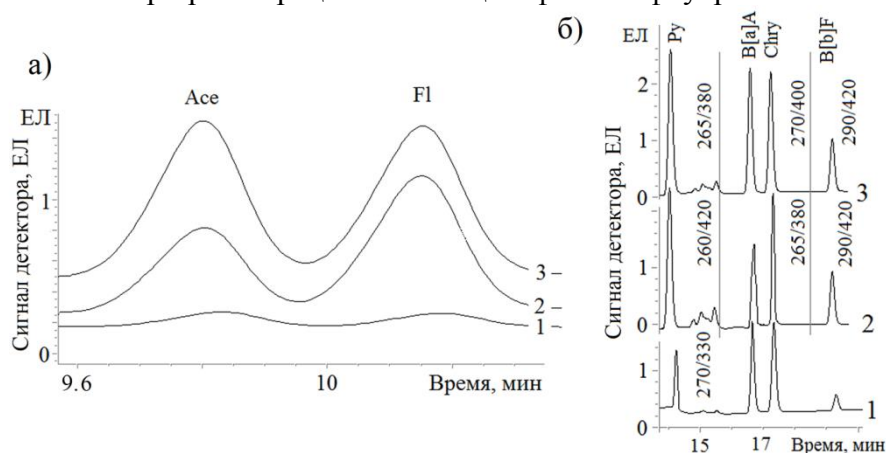


Рисунок 1 – Фрагменты хроматограмм регистрации пиков аценафтена и флуорена (а) при 210/330 нм (1); 280/325 нм (2); 280/330 нм (3) и пирена, бензо[а]антрацена, хризена и бензо[б]флуорантена (б)

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

На рисунке 1б в качестве примера представлены части хроматограмм, где, кроме изменения самих длин волн возбуждения/эмиссии при регистрации пиков, варьировали также и временные интервалы регистрации для пирена, бензо[а]антрацена, хризена и бензо[б]флуорантена.

При значительном колебании температуры окружающей среды (более 2 °С) во время записи хроматограммы наблюдалось 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. Посредством увеличения температуры колонки с 25 до 30 °С была повышена стабильность воспроизведения времен удерживания определяемых соединений, что также позволило сократить время разделения ПАУ с 28 до 25 мин и дополнительно уменьшить расход растворителей, входящих в состав подвижной фазы (рис. 2).

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.

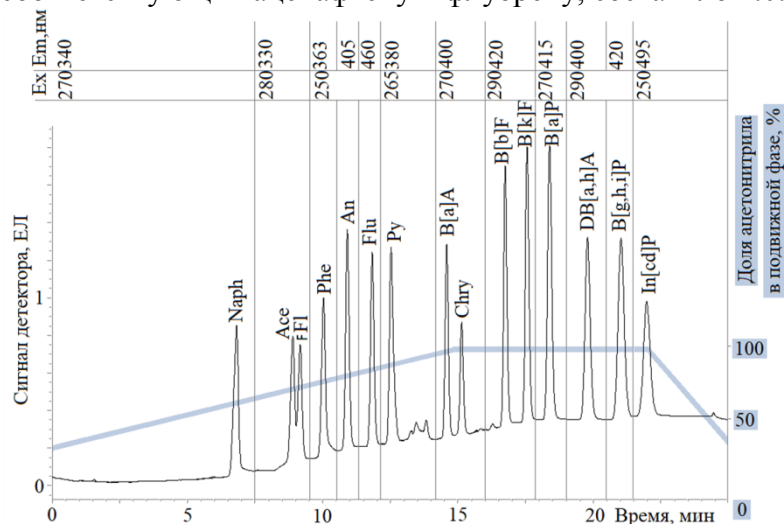


Рисунок 2 – Типичная хроматограмма смеси 15 приоритетных ПАУ, полученная в разработанных условиях

Раздел «Выделение фракции алифатических углеводородов и ПАУ методом колоночной хроматографии» посвящен выбору условий количественного разделения фракций компонентов нефтепродуктов из экстрактов реальных объектов: объемы элюентов, диапазон разделяемых концентраций, масса сорбента.

Изучение проводили на микроколонке, заполненной 1-1.5 г силикагеля, элюирование фракций алифатических углеводородов и ПАУ выполняли гексаном и смесью гексан-метиленхлорид (1:1 по объему) соответственно. Растворы алифатических углеводородов, ПАУ и их смесь помещали в колонку с силикагелем и элюировали порциями по 0.5 см³ сначала гексаном до суммарного объема 5 см³, затем аналогичным образом 5 см³ смеси гексан-метиленхлорид. Отбирали фракции по 0.5 см³, которые анализировали соответствующим группе веществ методом (рис. 3).

Установлено, что группа алифатических углеводородов количественно элюируется 3.5 см³ гексана (фракция 1), а ПАУ – 3.5 см³ смеси гексан-метиленхлорид (фракция 2). Доказано отсутствие «перекрестного» загрязнения получаемых фракций, так как в выбранных условиях группа ПАУ не элюируется гексаном после объема 3.5 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), решено присоединить 0.5 см³ смеси гексан-метиленхлорид к первой фракции.

Для изучения емкости микроколонки представленного варианта разделения изучаемых групп веществ использовали модельные смеси с концентрациями элюируемых алифатических углеводородов на уровне микрограммов в миллилитре, а ПАУ – нанogramмов в миллилитре, которые имитируют экстракты реальных объектов. В результате этого этапа исследования установлено, что при суммарных содержаниях ПАУ до 5 мкг/г сухого остатка (с.о.), что 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 анализов.

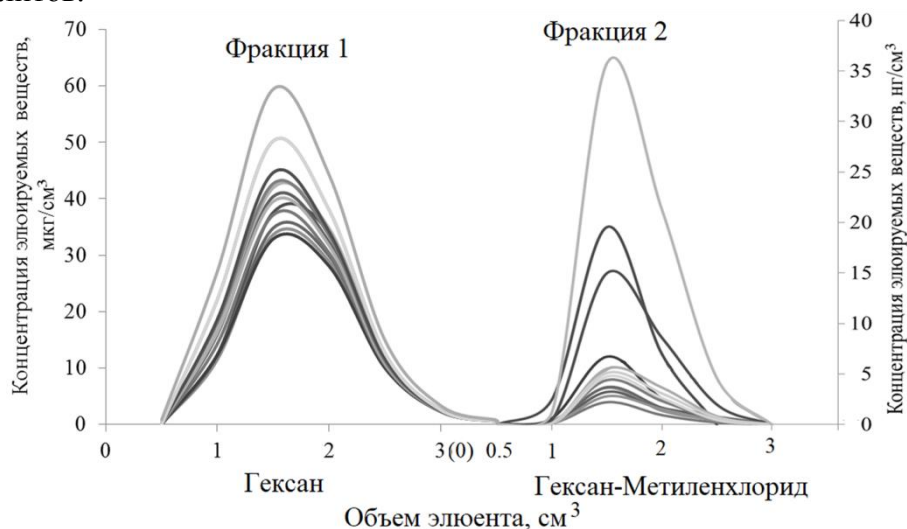


Рисунок 3 – Зависимости концентраций алифатических углеводородов (фракция 1) и ПАУ (фракция 2) от объема элюента

Доля ПАУ после объема элюирования 3.5 см³ составляет не более 4.5 % от суммарного содержания для самой большой из изученных концентраций (рис. 4).

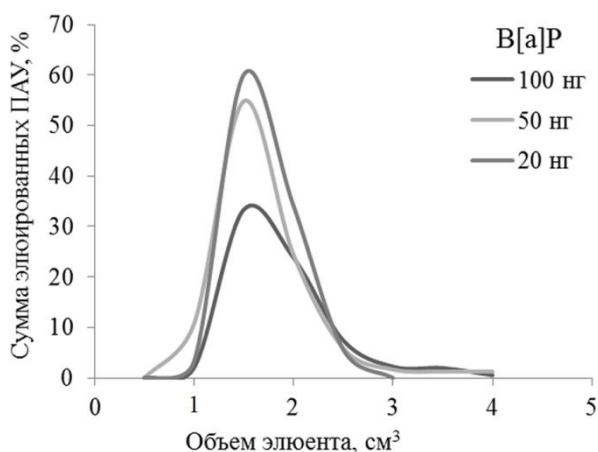


Рисунок 4 – Изучение элюирования приоритетных ПАУ различных концентраций (в легенде приведены концентрации В[а]Р в смеси)

Таким образом, доказана возможность применения разработанной схемы элюирования для количественного разделения широкого диапазона концентраций алифатических и полициклических ароматических углеводородов (от единиц наногرامмов до единиц микрограммов ПАУ при тысячекратном избытке алифатических углеводородов) при небольшом расходе силикагеля и растворителей.

В разделе «Изучение условий извлечения ПАУ из донных отложений» описаны исследования по выбору условий проведения подготовки проб при варьировании следующих факторов: способ и продолжительность извлечения, состав и количество экстрагента, масса анализируемого образца.

При выборе состава экстрагента для извлечения компонентов нефтепродуктов из донных отложений на первом этапе изучена возможность исключения влияния воды на извлечение. Эксперимент по извлечению ПАУ метиленхлоридом из лиофилизированных образцов и проб естественной влажности донных отложений показал необходимость глубокого обезвоживания анализируемого объекта для его анализа – более полное извлечение метиленхлоридом получено для лиофилизированных образцов (рис. 5).

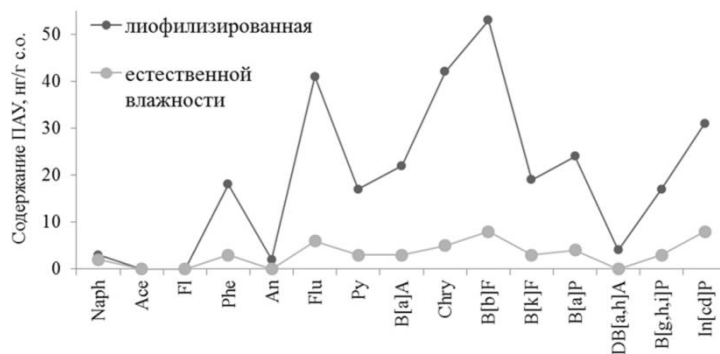


Рисунок 5 – Сравнение результатов определения ПАУ в образцах естественной влажности и лиофилизированных донных отложениях при извлечении метиленхлоридом

По причине дороговизны оборудования и длительности процесса лиофилизация проб далее не применялась как экономически нецелесообразная. Способ высушивания проб донных отложений до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре имеет ограничения использования вследствие высокой летучести легких соединений и возможности их окисления при удалении воды. Для полного обезвоживания проб сульфатом натрия необходимо, чтобы его добавляемое количество в 2-3 раза превышало массу образца, в таком случае для экстракции требуется огромное количество особо чистых и дорогих растворителей (от десятков до сотен миллилитров). 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 наногرامмов аналитов. По выше перечисленным причинам проводили изучение образцов естественной влажности.

В качестве альтернативного водоотнимающего агента использовали ацетон. На данном этапе исследования варьировали количество порций (по 10 см³) ацетона, при этом состав смеси растворителей для извлечения ПАУ оставался постоянным: 2 экстракции порциями гексан-метиленхлорид по 10 см³ (1:1 по объему). Высокие значения массовых долей ПАУ при небольшом разбросе результатов (низкие значения коэффициентов вариации) получены для экстракции по схеме 2 (табл. 1), но для уменьшения количества экстракций решено использовать объем второй порции ацетона в составе последующих смесей.

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

* Схема 1 – 1 порция ацетона; Схема 2 – 2 порции ацетона; Схема 3 – 3 порции ацетона;
 ** здесь и далее в скобках приведены значения коэффициента вариации

Таким образом, разработанная схема 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 методом «Введено-найдено» (табл. 2), комбинируя органические растворители в соответствии с выполняемыми ими функциями.

Таблица 2 – 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 см³ ацетона, 10 см³ смеси ацетон-гексан (1:1 по объему), 10 см³ смеси ацетон-гексан (1:1 по объему);
Система 2: 10 см³ ацетона, 10 см³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему), 10 см³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему);
Система 3: 10 см³ ацетона, 10 см³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид (2:1:1 по объему), 10 см³ смеси ацетон-гексан-метиленхлорид-изооктан (5:2:2:1 по объему).

В качестве основного экстрагента выбран гексан, предназначенный для извлечения углеводородов и являющийся подходящим для следующего этапа подготовки проб. Однако при извлечении системой 1, состоящей только из гексана и ацетона, получены минимальные степени извлечения.

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 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.

Массовые доли 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.

Немаловажным аспектом при разработке способа определения ПАУ в донных отложениях является выбор необходимой навески, достаточной для получения надежного и достоверного результата. Выбор массы донных отложений для анализа осложнен, с одной стороны, необходимостью достижения высокой чувствительности определения (которая увеличивается пропорционально изменению навески образца), с другой же стороны, ограничен способностью экстрагента связать всю воду и извлечь аналиты из образца. Уменьшение навески образца ведет к возможности полного удаления воды из донных отложений, способствует экономии экстрагентов и реактивов без потери инструментальной чувствительности.

Эксперименты проводили на нескольких навесках донных отложений разных типов с естественной влажностью: мелкоалевритовых илах (далее – илистых донных отложений) и мелкозернистых песках с примесью среднезернистых (далее – песчаных донных отложений) разных водных объектов (р. Дон, Азовское море и оз. Байкал) (табл. 3, рис. 6). Поскольку илистые донные отложения способны сорбировать большее количество органических веществ по сравнению с песчаными, для исследования использовали меньшие навески илистых (проба 1) и большие песчаных (проба 2) донных отложений.

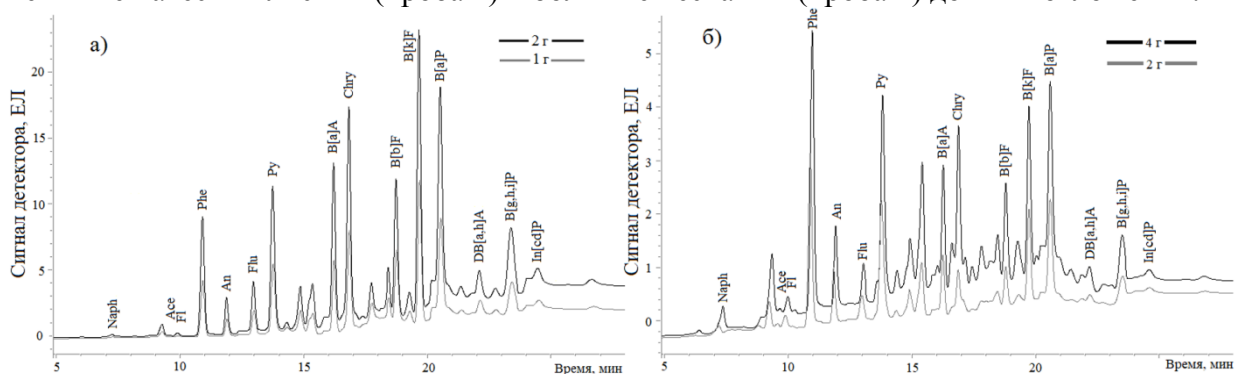


Рисунок 6 – Объединенные хроматограммы экстрактов, полученных из разных масс илистых (а) и песчаных (б) донных отложений

Таблица 3 – Результаты определения ПАУ, нг/г с.о., 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 (влажность 72 %)		Проба 2 (влажность 64 %)	
	1 г	2 г	2 г	4 г
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)

Результаты, полученные при анализе всех навесок илистых и песчаных донных отложений, укладываются в интервалы градуировочных зависимостей. Однако, 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) решено использовать для анализа образцы массой 2 г.

При выборе способа проведения экстракции ПАУ из донных отложений сравнивали извлечение при помощи механического перемешивания, ультразвуковой обработки, экстракции в аппарате Сокслета. Для этого влажные донные отложения массой 2 г экстрагировали выбранной смесью растворителей. Суспендированные частицы донных отложений удаляли центрифугированием или фильтрацией. Объединенный экстракт очищали водой в делительных воронках, органическую фазу при необходимости отделяли центрифугированием и осушали, водную фазу повторно экстрагировали гексаном, окончательный объем концентрировали в ротационном испарителе. Полученный экстракт разделяли на фракции методом колоночной хроматографии. Сконцентрированные фракции, содержащие алифатические углеводороды, анализировали методом ГХ-МС; фракции ПАУ – методом ВЭЖХ.

Извлечение проводили: а) трижды по 10 мин в условиях механического перемешивания; б) трижды по 3 мин в ультразвуковой ванне согласно стандартной методике EPA 3550С (табл. 4).

Таблица 4 – 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)

С целью сокращения общего времени анализа и числа этапов подготовки проб предприняли попытку исключить стадию очистки экстракта водой. 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, осушали и выделяли фракцию ПАУ методом колоночной хроматографии (табл. 4).

Извлечение ПАУ 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. Данный недостаток полностью устраняется заменой всех растворителей на неполярный (гексан) на стадии очистки экстрактов водой, что не влияет на разделение колоночной хроматографией и позволяет количественно получить обе группы аналитов.

Далее сравнивали извлечение ПАУ из донных отложений при экстракции с помощью механического перемешивания и ультразвуковой обработки в одинаковых временных условиях (3 раза по 10 мин), а также в аппарате Сокслета в течение 6 ч со скоростью 10 циклов/ч (табл. 5). В качестве экстрагента в последнем случае использовали суммарную смесь всех растворителей, применяемых для извлечения при механическом перемешивании или ультразвуковой обработке.

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 коэффициента вариации. 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 доступным для практической реализации и не требует применения специализированного дополнительного оборудования.

Таблица 5 – 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)

Для апробации разработанной схемы подготовки проб проводили изучение методом «Введено-найдено» при разных внесенных массах ПАУ (от 36 до 3644 нг – суммарная масса 15 ПАУ, с содержанием от 1.1 до 108 нг бензо[а]пирена соответственно).

Результаты данного этапа исследования показали близкие значения степеней извлечения для разных добавок каждого ПАУ. Также отмечена тенденция уменьшения значений коэффициентов вариации при переходе от низких концентраций добавок к высоким. Для метрологической аттестации методики определения использовали средние (по всему диапазону концентраций) значения степеней извлечения. Более низкие – 31-53 % (по сравнению с другими веществами группы – 72-87 %) 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, что согласуется со стандартами ЕРА 8270D. Степени извлечения алифатических углеводородов составили 70 % и более.

По результатам исследования разработана схема подготовки проб донных отложений для определения алифатических углеводородов и ПАУ, которая представлена на рисунке 7.

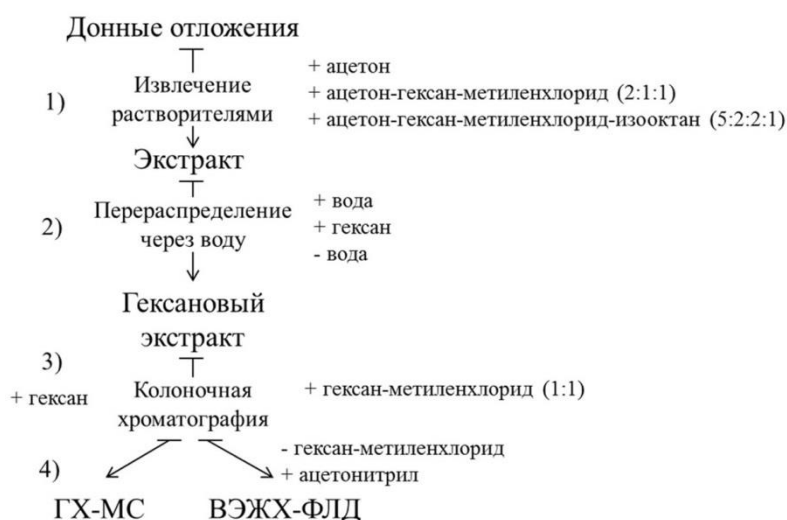


Рисунок 7 – Общая схема анализа донных отложений («+» означает добавление, «-» означает удаление)

Значения пределов обнаружения разработанной методики составили: 0.1 нг/г с.о. для антрацена; 0.2 нг/г с.о. для бензо[а]антрацена, бензо[а]пирена и дибензо[а, h]антрацена; 0.3 нг/г с.о. для аценафтена, фенантрена, бензо[к]флуорантена и бензо[g, h, i]перилена; 0.4 нг/г с.о. для хризена; 0.5 нг/г с.о. для флуорена; 0.6 нг/г с.о. для пирена и бензо[б]флуорантена; 1 нг/г с.о. для индено[1,2,3-сd]пирена; 2 нг/г с.о. для флуорантена; 3 нг/г с.о. для нафталина. Пределы обнаружения алифатических углеводородов: 0.6 мкг/г с.о. для C₁₀H₂₂-C₁₃H₂₈ и C₂₄H₅₀-C₃₀H₆₂; 0.5 мкг/г с.о. для C₁₄H₃₀-C₁₈H₃₈; 0.4 мкг/г с.о. для C₁₉H₄₀-C₂₃H₄₈.

Четвертая глава («Метрологическая аттестация методики определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ») описывает процедуру установления метрологических характеристик.

Разработку методики проводили согласно ГОСТ 8.563-2009. Для разработанной методики устанавливали метрологические характеристики согласно рекомендациям по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010.

Для проведения метрологической аттестации готовили 5 серий концентраций, рабочий диапазон составил 2 порядка, начиная с минимально определяемой, рассчитанной из значений ПО. Для каждой концентрации проводили измерения 16 образцов (по 2 параллельные пробы для каждого образца). Эксперимент выполняли на прокаленных донных отложениях, не содержащих ПАУ (что было установлено предварительным исследованием). На рисунке 8 приведены типичные хроматограммы приготовленных образцов для оценивания.

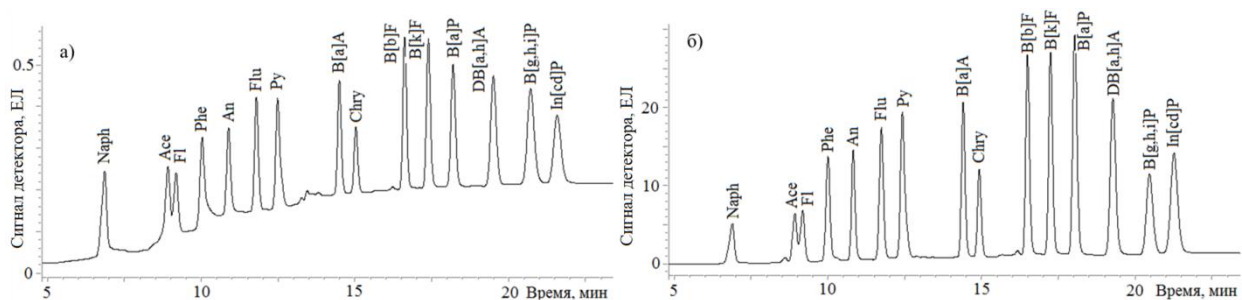


Рисунок 8 – Хроматограммы образцов для оценивания № 1 (а) и № 5 (б)

По рассчитанным величинам показателей качества методики измерений для каждого образца устанавливали функциональные зависимости характеристик от массовой доли для каждого вещества: $\sigma_r = f(C)$ для повторяемости; $\sigma_R = f(C)$ для воспроизводимости; $\Delta_c = f(C)$ для правильности и $\Delta = f(C)$ для точности, которые аппроксимировали для всего диапазона измеряемых массовых долей.

Рассчитанные характеристики погрешности в относительном выражении приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Наименование ПАУ, диапазон измерений, показатели точности при принятой вероятности $P=0.95$

ПАУ	Диапазон измерений массовых долей ПАУ, нг/г с.о.	Показатель точности, %	ПАУ	Диапазон измерений массовых долей ПАУ, нг/г с.о.	Показатель точности, %
Naph	От 5 до 500 включ.	80	Chry	От 1.0 до 100 включ.	41
Ace	От 1.0 до 100 включ.	80	B[b]F	От 3.0 до 300 включ.	29
Fl	От 1.0 до 100 включ.	72	B[k]F	От 0.6 до 60 включ.	19
Phe	от 1.0 до 100 включ.	33	B[a]P	От 1.0 до 100 включ.	22
An	От 0.6 до 60.0 включ.	18	DB[a,h]A	От 1.0 до 100 включ.	16
Flu	От 7.0 до 700 включ.	16	B[g,h,i]P	От 1.0 до 100 включ.	25
Py	От 1.0 до 100 включ.	21	In[cd]P	От 10.0 до 1000 включ.	25
B[a]A	От 1.0 до 100 включ.	31			

Пятая глава (Анализ реальных объектов. Идентификация источников поступления углеводородов) посвящена определению компонентов нефтепродуктов в объектах окружающей среды. В качестве объектов исследования использовали реальные пробы донных отложений, отобранные из разных районов озера Байкал и устьевой части реки Дон.

Для изучения загрязнения ПАУ устьевого участка реки Дон анализировали пробы донных отложений, отобранные из трех рукавов: Мертвый Донец, Песчаный, Переволока (табл. 7, рис. 9). Отбор проводили в 2016 г.

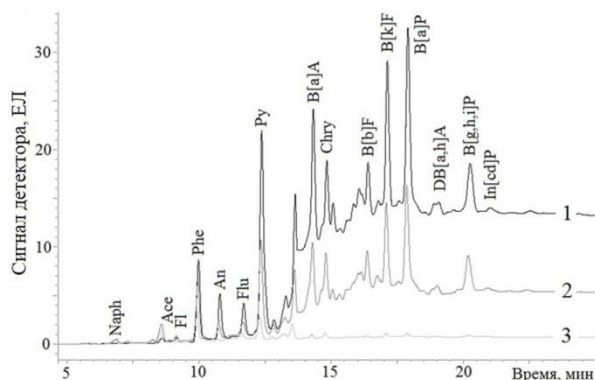


Рисунок 9 – Объединенная хроматограмма экстрактов донных отложений, отобранных из рукавов Мертвый Донец (1), Переволока (2) и Песчаный (3) в апреле 2016 года

Таблица 7 – Результаты определения ПАУ, нг/г с.о., в донных отложениях

Район	Месяц	Сумма ПАУ	В[а]Р
Мертвый Донец	апрель	209	19
	май	299	27
	июль	184	15
	октябрь	176	14
Переволока	апрель	340	31
	май	61	3.7
	июль	164	13
	октябрь	141	9.8
Песчаный	апрель	33	0.4
	май	13	0.3
	июль	129	11
	октябрь	44	3.5

Изучение загрязнения углеводородами озера Байкал проводили в трех районах озера: северная часть озера – зона влияния Байкало-Амурской магистрали; устье реки Селенга – Селенгинское мелководье; район бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). Отбор проб проводился в рамках государственного экологического мониторинга в 2013-2016 гг. (табл. 8, рис. 10).

Таблица 8 – 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
Район БЦБК	2014	32	7.6-490	1.2-26
	2015	33	57-883	1.0-35
	2016	35	17-910	0.3-33
Устье реки Селенга	2014	12	11-316	0.4-9.8
	2015	12	59-334	0.3-9.5
	2016	12	25-232	0.3-6.2
Северная часть	2013	12	5.4-206	0.3-7.5
	2014	15	10-115	0.3-3.8
	2015	17	77-562	0.3-25
	2016	17	20-379	0.3-9.2

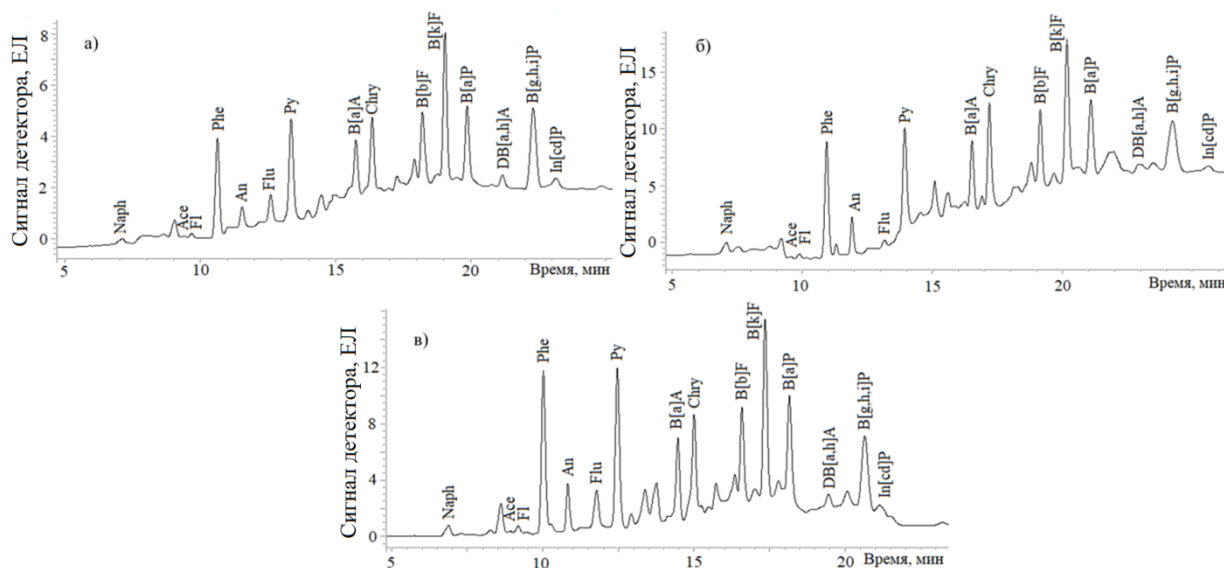


Рисунок 10 – Хроматограммы экстрактов донных отложений, отобранных из района бывшего БЦБК в 2014-2016 гг. (а-в)

Классический способ идентификации источника происхождения углеводородов заключается в использовании индексов нечетности алифатических углеводородов (carbon petroleum indexes – CPI) – отношений содержаний четных и нечетных углеводородов. По результатам определений алифатических углеводородов как компонентов нефтепродуктов в донных отложениях (рис. 11) рассчитаны индексы нечетности. Значение $CPI = 5.493$ указывает на преимущественный вклад биогенных углеводородов ($CPI > 1$, рис. 11а), а значение $CPI = 1.048$ – на больший вклад нефтяных углеводородов ($CPI \approx 1$, рис. 11б).

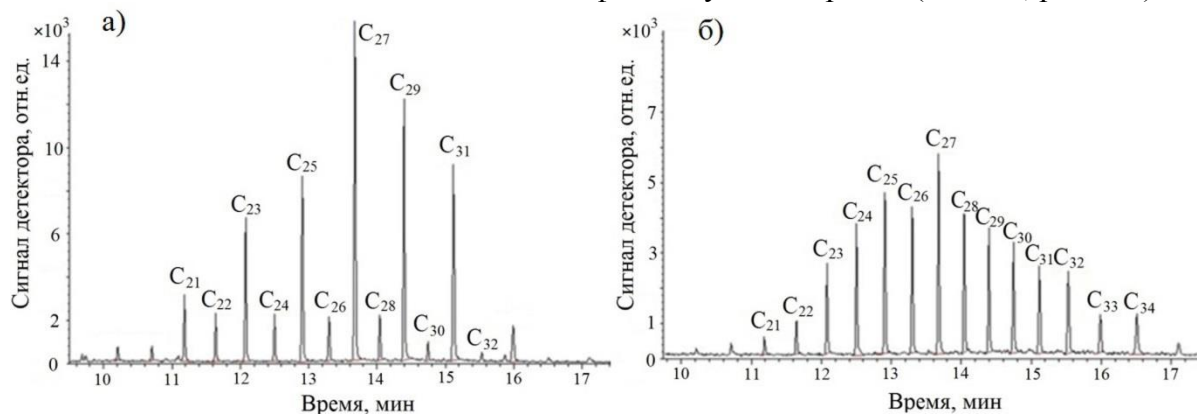


Рисунок 11 – Примеры хроматограмм алифатических углеводородов, выделенных из донных отложений

Разработанная методика анализа позволяет использовать кроме классических подходов для идентификации компонентов нефтепродуктов, также и альтернативные, более детальные, варианты дифференциации углеводородов по источникам их происхождения с применением результатов измерений массовых долей ПАУ в исследуемых образцах.

Найденные массовые доли ПАУ были использованы для идентификации источников происхождения углеводородов. Для этого рассчитывали отношения «маркерных» соединений (например, $An/(An+Phe)$, $Flu/(Flu+Py)$, $In[cd]P/(In[cd]P+B[g,h,i]P)$, $B[a]A/(B[a]A+Chry)$ и др.), по значениям которых и судят о природе поступления углеводородов в природные объекты. Результаты данного исследования показали согласованность выбранных критериев, которые указывали на пирогенное происхождение ПАУ в донные отложения озера Байкал и устья реки Дон.

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. Найденны 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[а]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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **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.

2. **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.

3. **Котова В.Е.** Сравнительное исследование способов подготовки проб донных отложений при определении компонентов нефтепродуктов хроматографическими методами / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 8. – С. 595-605.

4. **Котова В.Е.** Изучение условий извлечения ПАУ из донных отложений при определении методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – № 4. – С. 401-417.

5. **Котова В.Е.,** Андреев Ю.А. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях Патент 2646402 РФ; опубл. 05.03.2018.

6. **Котова В.Е.** Хроматографические методы идентификации и определения нефтепродуктов в донных отложения озера Байкал / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» с международным участием, г. Самара, 24-30 мая 2015 г. – Самара: ООО «Порто-Принт», 2015. – С. 52.

7. **Котова В.Е.** Методы подготовки и анализа проб донных отложений при определении полициклических ароматических углеводородов / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев // Материалы научной конференции (с международным участием) «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». Часть 2. г. Ростов-на-Дону, 8-10 сентября 2015 г. – С. 33-37.

8. **Котова В.Е.** Методы подготовки и анализа проб воды и донных отложений при определении полициклических ароматических углеводородов // Материалы конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения», г. Ростов-на-Дону, 6 октября, 2015 г. – С. 25.

9. **Котова В.Е.** Определение нефтепродуктов хроматографическими методами в донных отложениях/ В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Сборник научных статей по материалам I региональной студенческой научно-практической конференции «Химия: достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 15-16 апреля, 2016 г. – С. 87-89.

10. **Котова В.Е.** Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях хроматографическими методами / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // тезисы докладов X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016», г. Углич, 26 июня – 2 июля 2016 г. – С. 82.

11. Дубинина М.Н. Нефтезагрязнение почвенного покрова в условиях города / М.Н. Дубинина, Ю.А. Андреев, С.Н. Горбов, О.С. Безуглова, **В.Е. Котова**, С.С. Карташев // Материалы докладов VII съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева и Всероссийской с международным участием научной конференции «Почвоведение – продовольственной и экологической безопасности страны», г. Белгород, 15-22 августа 2016 г. Часть 2. – С. 78-79.

12. **Котова В.Е.** Определение ПАУ в донных отложениях озера Байкал для установления возможного источника их поступления / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Сборник трудов II научной

конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Актуальные проблемы наук о Земле», г. Ростов-на-Дону, 27 октября 2016 г. – С. 376-379.

13. **Котова В.Е.** Выявление источника поступления ПАУ в донные отложения озера Байкал / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды. Основные результаты и пути развития», г. Москва, 20-22 марта 2017 г. / Отв. сост. А.А. Трунов, П.Д. Полумиева, А.А. Романовская. – М.: ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН», 2017. – С. 495-497.

14. **Котова В.Е.** Применение принципов «зеленой химии» для оценки способа определения ПАУ в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Сборник научных статей II региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа «Химия: достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 14-15 апреля 2017 г. Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2017. – С. 150-151.

15. **Котова В.Е.** Хроматографическое определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Сборник научных статей II региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа «Химия: достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 14-15 апреля 2017 г. Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2017. – С. 152-153.

16. **Котова В.Е.** Определение ПАУ в малых количествах донных отложений хроматографическими методами / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», г. Краснодар, 21-27 мая 2017 г. Краснодар: ООО «Актив-Юг», 2017. – С. 202.

17. **Котова В.Е.** Применение метода ВЭЖХ для определения маркеров индикаторных отношений источников поступления ПАУ / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее», БП и СОТ «Витязь» – БП и СОТ «Лиманчик», 8-11 сентября 2017 г. Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2017. – С. 221-225.

18. **Котова В.Е.** Исследование источников поступления компонентов нефтепродуктов в донные отложения реки Дон / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Материалы IV Всероссийской научной конференции и школы для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности» (с международным участием), г. Таганрог, Россия, 11-15 сентября 2017 г. Таганрог: ЮФУ, 2017. – С. 174-176.

19. **Котова В.Е.** Идентификация источников поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения устьевого участка реки Дон / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Труды III международной конференции «Окружающая среда и устойчивое развитие регионов: экологические вызовы XXI века», г. Казань, 27-29 сентября 2017 г. Под ред. С.Ю. Селивановской и М.В. Кожевниковой. Казань: Изд-во АН РТ, 2017. – С. 379-382.

20. Андреев Ю.А. Сравнительное исследование способов пробоподготовки для ВЭЖХ определения приоритетных ПАУ в донных отложениях / **В.Е. Котова**, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // «Третий съезд аналитиков России», г. Москва, 8-13 октября 2017 г. Москва: ГЕОХИ РАН, 2017. – С. 330.

21. **Котова В.Е.** Метод ВЭЖХ в изучении содержания и источников поступления ПАУ в донные отложения озера Байкал / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // «Третий съезд аналитиков России», г. Москва, 8-13 октября 2017 г. Москва: ГЕОХИ РАН, 2017. – С. 331.

22. **Котова В.Е.** Изучение маркерных отношений ПАУ с целью установления источников поступления компонентов нефтепродуктов в донные отложения озера Байкал / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Проблемы социально-экономической географии и природопользования», г. Ростов-на-Дону, 1 декабря 2017 г. Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2017. – С. 205-209.

23. **Котова В.Е.** Хроматографические методы определения содержания и источников поступления компонентов нефтепродуктов в донные отложения озера Байкал / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции и перспективы развития гидрометеорологии в России», г. Иркутск, 21-23 марта 2018 г. – С. 272-279.

24. **Котова В.Е.** Изучение маркерных отношений ПАУ с целью установления источников поступления компонентов нефтепродуктов в донные отложения устьевого участка реки Дон / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев // Материалы международной молодежной научной конференции «Дельты рек России. Закономерности формирования, биоресурсный потенциал, рациональное хозяйствование и прогнозы развития», г. Ростов-на-Дону, 4-6 октября 2018 г. – С. 255-261.

25. Андреев Ю.А. Идентификация источников поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения авандельты реки Селенга озера Байкал / **В.Е. Котова**, Ю.А. Андреев // Материалы международной молодежной научной конференции «Дельты рек России.

Закономерности формирования, биоресурсный потенциал, рациональное хозяйствование и прогнозы развития», г. Ростов-на-Дону, 4-6 октября 2018 г. – С. 229-234.

26. **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.

27. **Котова В.Е.** Определение и идентификация источников поступления компонентов нефтепродуктов в объекты окружающей среды г. Ростова-на-Дону / В.Е. Котова, Ю.А. Андреев // Сборник научных трудов по материалам 9-й Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов», г. Саратов, 10-12 апреля 2019 г. Саратов: СГТУ, 2019. – С. 161-164.

28. **Котова В.Е.** Сравнительный анализ содержания ПАУ в донных отложениях водных объектов и оценка возможных источников их поступления/ В.Е. Котова, Ю.А. Андреев // Материалы II Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции и перспективы развития гидрометеорологии в России», г. Иркутск, 5-7 июня 2019 г. – С. 191-202.

Работы № 1-4 опубликованы в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных изданиях.

*Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю доктору химических наук профессору **Черновьянц Маргарите Сергеевне** и заведующему лабораторией методов и технических средств анализа вод, кандидату химических наук **Андрееву Юрию Александровичу** за консультирование и содействие при выполнении работы;*

*а также сотрудникам ФГБУ «Гидрохимический институт» **Тамбиевой Наталье Сергеевне** и кандидату химических наук **Предеиной Людмиле Михайловне** за постоянную поддержку на протяжении всего периода работы над диссертацией.*