

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова».

На правах рукописи



Латкин Томас Борисович

**СКРИНИНГ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АТМОСФЕРНЫХ
ПОЛЮТАНТОВ В АРКТИЧЕСКОМ РЕГИОНЕ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ**

1.4.2 – Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент, Косяков Д.С.

Архангельск

2024

Оглавление

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ АТМОСФЕРНЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ В АРКТИКЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	15
1.1 Общие сведения об органических поллютантах в атмосфере Арктики....	15
1.1.1 Приоритетные поллютанты.....	15
1.1.2 Новые (эмерджентные) поллютанты.....	20
1.1.3 Источники поступления и перенос поллютантов в атмосфере Арктики.....	24
1.2. Методы пробоподготовки при исследовании атмосферного воздуха и снега.....	28
1.2.1. Отбор проб воздуха и снега.....	28
1.2.2. Методы извлечения и концентрирования поллютантов.....	30
1.2.3. Микроэкстракционные методы.....	32
1.3 Методы идентификации и определения полуволетучих органических поллютантов.....	36
1.3.1 Методы хроматографии и масс-спектрометрии.....	36
1.3.2. Методы нецелевого скрининга	39
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1 Оборудование	41
2.2 Реагенты и материалы	42
2.3 Объекты исследования и отбор проб	45
2.3.1 Отбор проб снега.	45
2.3.2 Отбор проб торфа	50
2.4 Жидкость-жидкостная экстракция	51
2.5 Твердофазная экстракция	51
2.6 Твердофазная микроэкстракция с перемешиванием.....	52
2.7 Анализ проб снега методом двумерной газовой хроматографии - масс-спектрометрии высокого разрешения.....	52

2.8	Анализ методом пиролитической газовой хроматографии/масс-спектрометрии	53
2.9	Анализ методом пиролитической двумерной газовой хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения.	55
2.10	Моделирование горения торфа и анализ образующихся продуктов .	56
2.11	Анализ водных образцов методом твердофазной микроэкстракции с перемешиванием – термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения.....	59
3.	НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В АРКТИЧЕСКОМ СНЕГЕ.....	61
3.1.	Компонентный состав поллютантов в пробах снега, отобранных на архипелаге Новая Земля	61
3.1.1	Предварительные эксперименты и обоснование применения двумерной газовой хроматографии.	61
3.1.2	Результаты анализа проб талой воды.....	68
3.2	Компонентный состав поллютантов в пробах снега, отобранных на архипелаге Земля Франца-Иосифа	82
4.	ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ НЕПОЛНОГО ГОРЕНИЯ ТОРФА КАК ИСТОЧНИКА ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ.....	94
4.1	Пиридин в окружающей среде.....	94
4.2	Общая характеристика продуктов сгорания торфа	96
4.3	Анализ продуктов горения торфа.....	98
4.4	Воздействие температуры и кислорода воздуха на образование пиридинов при пиролизе торфа.....	109
4.5	Влияние глубины залегания торфа на образование пиридинов при пиролизе торфа.....	115
5.	ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ – ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ	

ХРОМАТОГРАФИИ – МСВР ДЛЯ ПОИСКА И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В СНЕГЕ	123
5.1 Разработка подхода к определению органических поллютантов в снеге методом SBSE – ТД-ГХ-МСВР	124
5.2 Валидация методики.....	128
5.3 Применение метода на реальном объекте.....	132
ВЫВОДЫ.....	144
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	146

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем текстовом документе применяются следующие определения, обозначения и сокращения:

ПАУ	Полиароматические углеводороды
ПЛОС	Полулетучие органические соединения
ЛОС	Летучие органические соединения
БТЭК	Бензол, толуол, этилбензол, ксилолы (<i>пара</i> -, <i>мета</i> - и <i>орто</i> -изомеры)
ВОЗ	Всемирная организация здравоохранения
СОЗ	Стойкие органические загрязнители
ПДК	Предельно допустимые концентрации
ПБДЭ	Полибромированные дифениловые эфиры
ПФАС	Полифторалкильные соединения
ПХБ	Полихлорированные бифенилы
ГХБ	Гексахлорбензол
ДДТ	Дихлордифенилтрихлорэтан
ЭОП	Эмерджентные органические поллютанты
ОФЭ	Органофосфатные эфиры
ФЭ	Фталатные эфиры
ХП	Хлорированные парафины
РРСР	Фармацевтические препараты и средства личной гигиены
цЛМС	Циклические летучие метилсилоксаны
ЭБАП	Эмерджентные бромированные антипирены
КЦХП	Короткоцепочечные хлорированные парафины
СЦХП	Среднецепочечные хлорированные парафины
ДЦХП	Длинноцепочечные хлорированные парафины
ПХДД/Ф	Полихлорированные дибензо- <i>n</i> -диоксин, дибензофуран

ПХФ	Пентахлорфенол
ДМФА	Диметилформамид
ГХГ	Гексахлорциклогексан
МАУ	Моноароматические углеводороды
ГХ-МС/МС	Газовая хроматография – тандемная масс-спектрометрия
ТФЭ	Твердофазная экстракция
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
МСВР	Масс-спектрометрия высокого разрешения
СВЭЖХ	Сверхвысокоэффективная жидкостная хроматография
ЖЭД	Жидкостная экстракция под давлением
ЖЖЭ	Жидкость-жидкостная экстракция
ТФМЭ	Твердофазная микроэкстракция
ЖФМЭ	Жидкостная микроэкстракция
ГХ	Газовая хроматография
МС	Масс-спектрометрия
СВЭЖХ/МС/МС	Сверхвысокоэффективная жидкостная хроматография – тандемная масс-спектрометрия
ПДМС	Полидиметилсилоксан
ПА	Полиакрилат
ПЭГ	Полиэтиленгликоль
ОКМЭ	Однокапельная микроэкстракция
ДЖЖМЭ	Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция
ЖЖМЭ	Жидкость-жидкостная микроэкстракция
ИЭ	Ионизация электронами

ХИ	Химическая ионизация
ХИАД	Химическая ионизация при атмосферном давлении
ЖХ/МС	Жидкостная хроматография – масс-спектрометрия
ЭРИ	Ионизация электрораспылением
ГХ/МСВР	Газовая хроматография – масс-спектрометрия высокого разрешения
ТД	Термодесорбция
БАК	Бензалконий хлорид
ГХ-ГХ/МСВР	Двумерная газовая хроматография – масс-спектрометрия высокого разрешения
ПО	Предел обнаружения
ПКО	Предел количественного определения
ЗФИ	Земля-Франца Иосифа
SBSE	Твердофазная микроэкстракция с перемешиванием
ТД-ГХ-МСВР	Термодесорбционная газовая хроматография – масс-спектрометрия высокого разрешения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Арктический регион является зоной стратегических интересов Российской Федерации, что связано с наличием в Арктике больших запасов природных ресурсов, а также перспективами развития транспортных коридоров, прежде всего Северного морского пути. С активизацией хозяйственной активности человека в высоких широтах антропогенная нагрузка на хрупкие арктические экосистемы возрастает, что делает актуальной задачу создания и совершенствования эффективной системы аналитического контроля объектов окружающей среды Арктики. Особое внимание должно уделяться вопросам поиска, идентификации и определения приоритетных и новых (эмерджентных) атмосферных поллютантов, поступающих в арктический регион как из локальных антропогенных и природных источников, так и за счет глобальной циркуляции воздушных масс. Холодный климат способствует их накоплению в высоких широтах за счет конденсации (эффект «холодного пальца») и низкой скорости разложения. При этом в качестве уникальной депонирующей матрицы для разнообразных летучих и полуметучих соединений выступает арктический снег, постоянно присутствующий в наиболее высоких широтах и являющийся наиболее доступным объектом исследования для оценки долговременного загрязнения атмосферы.

Существующая нормативная и методическая база мониторинга загрязнения атмосферного воздуха в высоких широтах не соответствует современному уровню развития инструментального химического анализа и опирается преимущественно на применение методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии низкого разрешения с использованием квадрупольных масс-анализаторов, а также традиционных методов пробоподготовки водных образцов, основанных на применении жидкость-жидкостной экстракции. Это ограничивает возможности нецелевого поиска и идентификации многочисленных поллютантов, присутствующих в следовых количествах, и

позволяет проводить преимущественно целевое определение узкого круга приоритетных соединений.

Преодоление указанных проблем возможно за счет внедрения в аналитическую практику наиболее эффективных методов разделения, основанных на технике двумерной газовой хроматографии, а также масс-спектрометрического детектирования высокого разрешения, обеспечивающего надежную идентификацию аналитов и высокую чувствительность анализа при сканировании широкого диапазона масс. Учитывая низкие концентрации поллютантов в арктическом снеге, особое внимание должно уделяться и разработке специфических подходов к пробоподготовке, позволяющих извлекать и эффективно концентрировать максимально широкий круг химических соединений и минимизировать вероятность контаминации исследуемых образцов за счет отказа от многостадийных процедур и использования больших объемов органических растворителей.

Разработка и совершенствование соответствующей аналитической методологии должны способствовать получению новых знаний о компонентном составе и уровнях органических атмосферных поллютантов в малоизученном российском секторе Арктики. Важным аспектом применения новых подходов к исследованию атмосферных поллютантов является установление важнейших источников загрязнения атмосферы высоких широт и оценка вклада в них лесных и торфяных пожаров, что позволит в перспективе прогнозировать изменение экологической ситуации в регионе.

Цель работы – развитие методологии скрининга и определения атмосферных поллютантов в снеге методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения, как индикаторов оценки загрязнения воздушной среды Арктики.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- Разработка новых подходов к подготовке проб и анализу арктического снега для нецелевого скрининга загрязнителей и определения атмосферных поллютантов различных классов;
- Разработка аналитической схемы и изучение химического состава продуктов неполного сгорания торфа как потенциального источника пиридина и его производных в атмосфере Арктики;
- Апробация разработанных подходов для получения новых знаний о компонентном составе и концентрациях органических атмосферных поллютантов в арктическом снеге.

Научная новизна выполненных исследований:

- Впервые проведен нецелевой скрининг органических соединений в отобранных на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа пробах снега, позволивший идентифицировать новые для Арктики атмосферные поллютанты;
- Методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии установлено, что торфяные пожары являются важным источником поступления пиридина и его производных в атмосферу;
- Разработана аналитическая схема скрининга и определения полувolatile органических загрязнителей в снеге, сочетающая твердофазную микроэкстракцию с перемешиванием и термодесорбционную газовую хроматографию – масс-спектрометрию высокого разрешения.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке подходов к скринингу и определению органических поллютантов в снеге, которые могут найти применение для развития экоаналитического мониторинга загрязнения атмосферы Арктики.

На защиту выносятся следующие положения:

- Подход к нецелевому поиску и определению атмосферных поллютантов в арктическом снеге с применением методов двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения;
- Подход к пробоподготовке образцов снега для идентификации и определения полуволетучих соединений с применением твердофазной микроэкстракции с перемешиванием и последующим анализом методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии;
- Результаты идентификации и определения новых атмосферных поллютантов в образцах снега, отобранных на архипелагах Новая Земля, и Земля Франца-Иосифа.
- Результаты идентификации и определения пиридина и его производных в продуктах горения торфа как важнейшего источника их поступления в атмосферу.

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в WoS и Scopus, а также 11 тезисов докладов:

Lebedev A.T., Mazur D.M., Polyakova O.V., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu., Latkin T.B., Andreeva I.Yu., Artaev V.B. Semi volatile organic compounds in the snow of Russian Arctic islands: Archipelago Novaya Zemlya // *Environmental Pollution*. – 2018. – Vol. 239, – P. 416–427.

Mazur D.M., Latkin T.B., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu., Ul'yanovskii N.V., Kirilov A.G., Lebedev A.T. Arctic snow pollution: A GC-HRMS case study of Franz Joseph Land archipelago // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 265, Part B. – P. 114885.

Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Latkin T.B., Pokryshkin S.A., Berzhonskis V.R., Polyakova O.V., Lebedev A.T. Peat burning – An important source of pyridines in the earth atmosphere // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 266, Part 1. – P. 115109.

Латкин Т.Б., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. Применение твердофазной микроэкстракции с перемешиванием для определения органических поллютантов в снеге методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения // Масс-спектрометрия. – 2023. – Вып.20(3–4). – С. 135–147.

Апробация работы. Результаты работы представлены в виде докладов на научных конференциях:

Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Andreeva Yu I., Artaev V.B., Lebedev A.T. Organic Pollutants in the Snow of Russian Arctic Islands // 18th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC18), Португалия, 26–29 ноября 2017.

Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Andreeva Yu I., Artaev V.B., Lebedev A.T. ORGANIC POLLUTANTS IN THE SNOW OF RUSSIAN ARCTIC ISLANDS: 2016-2017 EXPEDITIONS // XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (Petromass 2018), Словения, 15–18 апреля 2018.

Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Andreeva Yu I., Artaev V.B., Lebedev A.T. Organic Pollutants in the Snow of Russian Arctic Islands: 2016-2017 Expeditions // 66th Conference of the American Society for Mass Spectrometry, США, 3–7 июня 2018.

Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Khoroshev O.Yu, Varakin E.A., Lebedev A.T. Organic Pollutants in the Snow of Franz Joseph Land. Expedition 2017 // 67TH ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, США, 2–6 июня 2019.

Мазур Д.М., **Латкин Т.Б.**, Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Хорошев О.Ю., Варакин Е.А., Лебедев А.Т. Изучение загрязнения атмосферы Арктики: Земля Франца-Иосифа // VIII Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, Россия, 14–18 октября 2019.

Polyakova O.V., Kosyakov D.S., Uljanovskii N., Pokryshkin S.A., **Latkin T.B.**, Berzhonskis V.R., Kozhevnikov A.Yu., Lebedev A.T. Origin of contamination of the Earth atmosphere with pyridines // 20th European Meeting on Environmental Chemistry, Польша, 2–5 декабря 2019.

Mazur D.M., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Yu, **Latkin T.B.**, Khoroshev O.Yu, Varakin E.A., Lebedev A.T. ORGANIC POLLUTANTS IN THE SNOW OF FRANZ JOSEPH LAND. EXPEDITION 2017 // 20th European Meeting on Environmental Chemistry, Польша, 2–5 декабря 2019.

Латкин Т.Б., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Лебедев А.Т., Полякова О.В., Покрышкин С.А., Бержонскис В.Р. Применение двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения для изучения азотсодержащих продуктов неполного сгорания торфа // IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием, Краснодар, Россия, 27 сентября – 3 октября 2020.

Мазур Д.М., **Латкин Т.Б.**, Соснова А.А., Полякова О.В., Косяков Д.С., Лебедев А.Т. Анализ осадков как способ изучения загрязнения атмосферы // IX Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, Россия, 18–22 октября 2023.

Mazur D., **Latkin T.**, Polyakova O., Artaev V., Kosyakov D., Lebedev A.T. Estimation of Environmental Pollution Using Precipitation Analysis // 21th European Meeting on Environmental Chemistry, Сербия, 30 ноября – 3 декабря 2021.

Латкин Т.Б., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. Применение твердофазной микроэкстракции с перемешиванием при хроматомасс-спектрометрическом анализе арктического снега // X Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, Россия, 30 октября – 3 ноября 2023.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, общих выводов и списка используемых

источников. Материал изложен на 167 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 22 таблицы, в списке используемых источников 184 источника.

Личный вклад соискателя – обобщены, систематизированы литературные данные по теме диссертации, выполнены экспериментальные и теоретические исследования по нецелевому скринингу и определению атмосферных органических поллютантов в Арктическом снеге методами ГХ-ГХ-МСВР, установлению основных источников поступления пиридинов и его производных в атмосферу Арктики, повышению чувствительности анализа следовых количеств органических поллютантов в снеге с помощью SBSE в сочетании с ТД-ГХ-МСВР, интерпретации полученных результатов, подготовке докладов и выступлений на конференциях. Формулировка целей и задач исследования, а также оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания Лаборатории экоаналитических исследований Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета, проект № FSRU–2024–0003 "Техногенные и природные поллютанты арктической зоны Российской Федерации: уровни загрязнения, миграция и трансформация".

1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ АТМОСФЕРНЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ В АРКТИКЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Общие сведения об органических поллютантах в атмосфере Арктики

Проблемы загрязнения атмосферы в Арктике привлекают внимание исследователей в течение нескольких десятилетий. Несмотря на низкую плотность населения в циркумполярном регионе, отсутствие развитого сельского хозяйства и небольшое количество крупных промышленных объектов, концентрации антропогенных загрязняющих веществ в воздухе, снежном покрове и почве могут быть весьма значительными. Загрязняющие вещества можно поделить на приоритетные загрязняющие вещества, для которых существуют нормативные акты по их контролю и определению в атмосфере, а также эмерджентные (новые) загрязняющие вещества, которые все чаще начинают проявляться при анализе и, для которых пока что нет нормативных актов по их контролю и определению в атмосфере [1].

1.1.1 Приоритетные поллютанты

Приоритетные поллютанты — это химические соединения, которые регулируются различными организациями (например, агентство по охране окружающей среды США) и для которых разработаны методы аналитических исследований. Одним из первых списков приоритетных загрязнителей является список приоритетных загрязнителей агентства по охране окружающей среды США созданный в 1977 году, в рамках закона о чистой воде. Данный список насчитывает 126 соединений различных классов: эфиры фталевой кислоты (фталаты), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), галогенсодержащие органические соединения (хлороформ, гексахлорбензол, бромформ и т.д.), азотсодержащие органические соединения (нитрозодиметиламин, нитрозодифениламин и т.д.), фенолы, а также множество их производных (дихлорбензолы, нитрофенолы и т.д.) [2]. В дальнейшем, на основе данного списка были разработаны методики по поиску

и идентификации полуплетучих (ПЛОС) и летучих органических соединений (ЛОС) [3, 4]. Деление на ЛОС и ПЛОС основывается на температурах кипения достаточно условно, поэтому некоторые соединения в данных группах пересекаются между собой. Среди ЛОС важно отметить небольшую по количеству соединений, но значительную по объему выбросов в атмосферу группу соединений, обозначаемую аббревиатурой БТЭК: бензол, толуол, этилбензол, ксилолы (*пара*-, *мета*- и *орто*-изомеры). Эти соединения встречаются в природе в сырой нефти и могут быть обнаружены вблизи месторождений природного газа и нефти. Другие природные источники БТЭК включают выбросы газов из вулканов и лесные пожары. Основными антропогенными выбросами БТЭК являются выхлопы двигателей автомобилей и самолетов, а также сигаретный дым. Такие соединения производятся в больших масштабах промышленностью и используются при переработке нефтепродуктов, а также для в производстве широкого круга товаров, таких как краски и лаки, разбавители, резиновые изделия, клеи, краски, косметика и фармацевтическая продукция. Хотя толуол, этилбензол и ксилолы не признаны канцерогенными соединениями, бензол является канцерогеном первой группы согласно ВОЗ [5]. ПДК данных соединений в воздухе и воде регулируются большинством стран мира.

Большинство литературных данных, касающихся исследования арктической среды, посвящено целевому определению стойких органических загрязнителей (СОЗ), к которым относятся прежде всего ПАУ и галогенированные органические соединения [6]. Последняя группа включает полихлорированные бифенилы (ПХБ), полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ), антипирены, полифторалкильные соединения (ПФАС) и некоторые органические пестициды [7]. Стойкие органические загрязнители — это органические соединения, которые устойчивы к деградации в окружающей среде в результате химических, биологических и фотолитических процессов. Из-за своей стойкости СОЗ биоаккумулируются,

оказывая потенциальное неблагоприятное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Это послужило основанием для серьезного ограничения их производства международным сообществом в рамках Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях в 2001 г. Многие СОЗ в настоящее время или в прошлом использовались в качестве пестицидов, растворителей, фармацевтических препаратов и промышленных химикатов. Хотя некоторые СОЗ возникают естественным путем (в результате вулканической активности и биосинтеза), большинство из них создаются человеком в результате полного синтеза [8]. Одной из наиболее исследованных групп СОЗ, присутствующих в пробах окружающей среды, являются полихлорированные бифенилы (ПХБ), которые использовались в качестве масел с высокими диэлектрическими характеристиками в электрических трансформаторах и конденсаторах с конца 1920-х годов. Кроме того, ПХБ применялись в качестве гидравлических жидкостей, оконных герметиков, красок, красителей и изоляционных материалов [9]. С 1940-х годов во всем мире было произведено около 1 200 000 тонн ПХБ [10]. В 1960-х годах были представлены доказательства присутствия ПХБ в биологических образцах [11, 12], а в 1970-х г.г. норвежские и канадские исследовательские группы сообщили о присутствии ПХБ в атмосфере Арктики [13, 14]. Высокотоксичные свойства ПХБ и обеспокоенность по поводу их присутствия в окружающей среде привели к тому, что в 1980-х и 1990-х годах впервые были введены национальные, а затем и международные запреты на использование этих химических веществ в качестве промышленных продуктов. В настоящее время программы мониторинга отслеживают (как правило, снижающиеся) уровни таких «традиционных» загрязнителей в атмосфере и вносят вклад в оценку мер регулирования. Даже при 20-летнем непрерывном мониторинге СОЗ в атмосфере Арктики для многих соединений невозможно установить четкую информацию о тенденциях к увеличению или уменьшению их количества [15–18]. Однако в недавнем отчете рабочей группы по реализации программы Арктического мониторинга и оценки (АМАР) отмечается

тенденция к росту концентраций гексахлорбензола (ГХБ), отдельных ПХБ и дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) [15, 19, 20].

Полихлорированные бифенилы представляют собой органические соединения хлора с формулой $C_{12}H_{10-x}Cl_x$. Соединения представляют собой бледно-желтые вязкие жидкости. Они являются гидрофобными, с низкой растворимостью в воде: 0,0027–0,42 нг/л, но они имеют высокую растворимость в большинстве органических растворителей. Опасность ПХБ для здоровья человека заключается, прежде всего, в том, что они являются мощными факторами подавления иммунитета («химический» СПИД). Кроме того, поступление ПХБ в организм провоцирует развитие рака, поражений печени, почек, нервной системы, кожи (нейродермиты, экземы, сыпи). Попадая в организм плода и ребёнка, ПХБ способствуют развитию врождённого уродства и детской патологии (отставание в развитии, снижение иммунитета, поражение кроветворения) [9, 10].

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) образуются в процессе неполного сгорания топлива, а также в пиролитических процессах при высоких температурах (например, пожары) [21, 22]. Большая доля ПАУ образуется в температурном диапазоне 300–500 °С, что соответствует примерной температуре сгорания топлива в двигателе [23]. Высокие темпы развития индустриализации в двадцатом веке резко повысили содержание ПАУ в атмосфере, хотя в 1997–2004 годах была замечена тенденция к уменьшению выбросов ПАУ в атмосферу за счет улучшения качества топлива [24, 25]. Основные источники ПАУ – двигатели внутреннего сгорания, выбросы авиационного топлива и табачный дым [9, 21, 23]. ПАУ негативно влияют на здоровье людей и животных, большинство из ПАУ являются потенциально опасными канцерогенами [26–31].

Фенол широко распространен во всем мире, его мировое производство составляет более 8,3 млн т/год. Фенол является токсичным веществом, обладает сильным раздражающим действием на слизистые оболочки глаз,

кожу и дыхательных путей. Выбросы фенола в атмосферу происходят в результате его промышленного производства, автомобильных выхлопов, а также сигаретного дыма и горения биомассы [32].

Хлорированные производные фенола являются еще более токсичными соединениями, чем сам фенол. Хлорфенолы широко используются в качестве пестицидов, гербицидов и дезинфицирующих средств. Также хлорфенолы могут образовываться в процессе дезинфекции воды, путем хлорирования фенола с помощью хлорирующего агента. Хлорфенолы негативно влияют на нервную систему человека, при его высоком воздействии наблюдаются судороги, тремор и угнетение ЦНС. У животных также наблюдались проблемы с нервной системой, повреждение печени. Среди хлорфенолов 2,4,6-трихлорфенол является потенциальным канцерогеном для людей и животных [33].

Изомеры нитрофенола (2-,3-,4-нитрофенолы) в основном используются в качестве промежуточных продуктов для производства красителей, пигментов, фармацевтических препаратов, химикатов для производства каучука и пестицидов, а также фунгицидов и консервантов для пиломатериалов. Население в целом может подвергаться воздействию нитрофенолов при вдыхании атмосферного воздуха. Изомеры нитрофенола (2-, 3- и 4-нитрофенол) ранее были обнаружены в воздухе, воде и почве. Нитрофенолы выделяются из выхлопных газов как бензиновых, так и дизельных двигателей. Люди, которые работают рядом с бензиновыми или дизельными двигателями, могут подвергаться риску более высокого воздействия нитрофенолов [34].

Большинство приоритетных ЛОС и ПЛОС уже обнаруживались в российской части Арктики при исследовании воздуха методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии в рамках экспедиционных исследований в 2020 г. [35]. При этом концентрации перечисленных выше групп поллютантов составляли от нескольких десятков

нг/м³ до нескольких сотен мкг/м³. Обширный набор обнаруживаемых соединений среди ПЛОС и ЛОС относятся к самым разным группам органических загрязняющих веществ, например, ПАУ и их галогенированные производные, ароматические углеводороды (бензол и его производные), хлороалканы, азотсодержащие органические соединения, фенолы и их производные (в том числе галогенированные фенолы), а также фталаты. Хотя данные списки ПЛОС и ЛОС существуют достаточно давно, проведение такого анализа с одновременным обнаружением порядка сотни компонентов было проведено впервые в Арктической зоне [35]. Следовательно, необходимо проводить не только целевой анализ приоритетных органических загрязняющих веществ, но и также нецелевой анализ многих других, ранее неизвестных, так называемых, эмерджентных органических поллютантов.

1.1.2 Новые (эмерджентные) поллютанты

Эмерджентные органические поллютанты (ЭОП) – это разновидность органических поллютантов, которые не имеют стандартов экологического мониторинга или норм выбросов и оказывают негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [36]. Растущая урбанизация и индустриализация привели к увеличению количества разнообразных форм и типов новых загрязнителей, которые трудно обнаружить и охарактеризовать из-за их сложных источников производства. ЭОП включают альтернативные бромированные антипирены, короткоцепочечные поли- и перфторалкильные соединения (ПФАС) и их прекурсоры, органофосфатные эфиры (ОФЭ), фталатные эфиры (ФЭ), хлорированные парафины (ХП), фармацевтические препараты и средства личной гигиены (РРСР), циклические летучие метилсилоксаны (цЛМС), а также продукты их трансформации [37]. Так как группа эмерджентных поллютантов является постоянно меняющейся, множество перечисленных групп соединений постоянно дополняются новыми, ранее не изученными поллютантами, а часть из них переходит в список приоритетных соединений. В качестве примера можно привести

пластификаторы – добавки, используемые для повышения гибкости или пластичности полимеров, такие как бисфенол А или фталаты (рис.1) (например, дибутилфталат, диэтилфталат и т.д.), которые признаны разрушителями эндокринной системы [38].

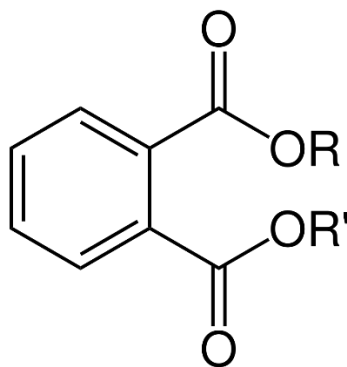


Рисунок 1 – Общая химическая структура ортофталатов (R, R' углеводородные радикалы).

Антипирены – химические вещества используемые для снижения воспламеняемости различных потребительских товаров, таких как мебель, текстиль, электроника и т.д. [39]. Для замены полибромированных дифениловых эфиров (ПБДЭ), гексабромциклододекана и гексабромдифенила, стали применяться новые антипирены, так называемые эмерджентные бромированные антипирены (ЭБАП) и органофосфатные эфиры (ОФЭ), последние еще используются в качестве пластификаторов [40]. Помимо того, что они являются антипиренами, они химически не связаны с продуктом, для защиты которого они предназначены, и легко выделяются из обработанных продуктов в окружающую среду [41]. ЭБАП и ОФЭ оказались не лучшей альтернативой «классическим» антипиренам ввиду их токсичности и накоплению в окружающей среде [42, 43]. Их повсеместное присутствие, включая отдаленные районы Арктики, указывает на их стойкость и способность к переносу на большие расстояния [44-46]. Исследования *in vitro* на клетках и экспериментальные исследования *in vivo* на беспозвоночных, рыбах, птицах и грызунах показали, что ЭБАП могут вызывать эндокринные нарушения, генетические мутации и модификацию поведения [47].

Аналогичным образом, экспериментальные и эпидемиологические исследования на людях показывают, что ОФЭ также обладают нейротоксичностью, кардиотоксичностью, гепатотоксичностью и вызывают эндокринные нарушения, а также проявляют токсичность по отношению к репродуктивной системе [43, 48]. На сегодняшний день, ЭБАП и ОФЭ контролируются лишь частично в Европе и США [42]. Например, среди представителей ОФЭ, трис(2-хлорэтил)фосфат (рис. 2) внесен в список приоритетных загрязнителей агентства по охране окружающей среды США [49] и вызывает серьезную озабоченность в исследователей. Недавние исследования ЭБАП в пробах воздуха и почвы, отобранных на архипелаге Шпицберген, показали наличие 9 новых ранее не обнаруженных ЭБАП как в пробах воздуха, так и в пробах почвы [50].

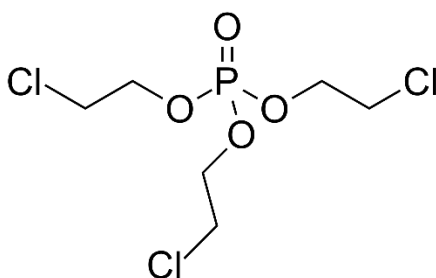


Рисунок 2 – Структурная формула трис(2-хлорэтил)фосфата.

Хлорированные парафины (ХП) представляют собой сложные смеси полихлорированных *n*-алканов (парафиновый воск). Степень хлорирования ХП может варьироваться от 30 до 70 %. ХП подразделяются в зависимости от длины углеродной цепи на соединения с короткой цепью (КЦХП, C₁₀₋₁₃) (рис. 3), средней длиной цепи (СЦХП, C₁₄₋₁₇) и с длинной цепью (ДЦХП, C > 17). В зависимости от длины цепи и содержания хлора ХП представляют собой бесцветные или желтоватые жидкости или твердые вещества [51]. КЦХП считаются токсичными для водных организмов и являются опасными канцерогенами, поэтому в 2017 году было принято решение о глобальном запрете использования КЦХП в соответствии со Стокгольмской конвенцией о

стойких органических загрязнителях с декабря 2018 г. Однако, использование СЦХП, которые обладают похожими свойствами и токсичностью, приведет к тому, что их сначала будут использовать как замену КЦХП, а в дальнейшем на них будет обращено пристальное внимание и последующий запрет [52, 53].

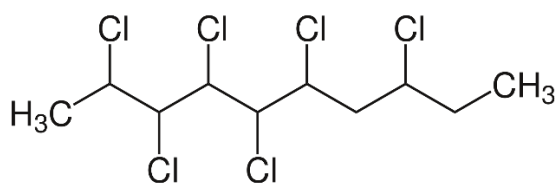


Рисунок 3 – Структурная формула 2,3,4,5,6,8-гексахлордекана (КЦХП с массовой долей хлора 61 %).

Стоит отметить, что большинство литературных данных по загрязнению Арктики такими соединениями относится к КЦХП [54] и СЦХП [55], тогда как публикаций по обнаружению ДЦХП в Арктике не представлено [53].

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины, дибензофураны (ПХДД/Ф) (рис. 4) и их предшественники – пентахлорфенол (ПХФ) и триклозан составляют группу стойких, высокотоксичных загрязнителей, легко переносимых атмосферным воздухом на большие расстояния, что представляет особую опасность для полярных районов. Широкое распространение ПХДД/Ф представляет собой важную экологическую проблему даже в глобальном масштабе. Они производятся как побочные продукты ряда промышленных процессов, таких как производство хлорорганических пестицидов и галогенированных пластиков [56].

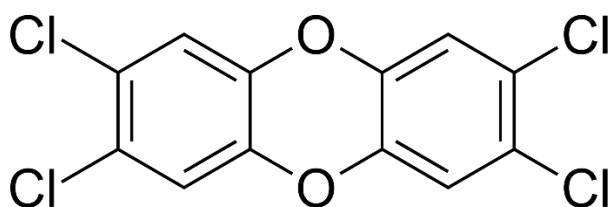


Рисунок 4 – Структурная формула 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*пара*-диоксина.

Еще одной до сих пор недооцененной группой поллютантов в Арктике являются азотсодержащие органические поллютанты, к которым относятся

самые разнообразные соединения, включая пиридин (входит в список приоритетных поллютантов) и его производные. Например, распространенным загрязняющим веществом является диметилформаид (рис. 5) – бесцветная довольно вязкая жидкость со слабым специфическим «рыбным» запахом из-за наличия продукта разложения — диметиламина. Основное использование ДМФА – в качестве растворителя с низкой скоростью испарения. ДМФА используется в производстве акриловых волокон и пластмасс, а также при производстве клеев, волокон, пленок, фармацевтических препаратов и пестицидов [57]. ДМФА негативно воздействует на нервную систему, при длительном воздействии повреждает печень и почки [58], поэтому находится под пристальным вниманием различных экологических служб.

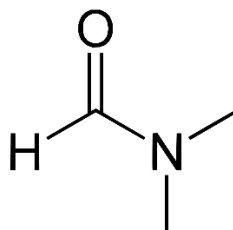


Рисунок 5 – Структурная формула диметилформаида.

Пиридин представляет собой гетероциклическое органическое соединение. Это легко воспламеняющаяся, слабощелочная, смешивающаяся с водой жидкость с характерным неприятным рыбным запахом. Используется как растворитель и реагент в различных производствах. При длительном воздействии приводит к поражению почек, печени и сердца. Его производные обладают не менее токсичными свойствами [59].

1.1.3 Источники поступления и перенос поллютантов в атмосфере Арктики.

Обилие органических поллютантов в Арктике может объясняться несколькими причинами. Одной из важнейших является способность Арктики выступать в качестве глобального накопителя различных соединений ввиду холодного климата, способствующего конденсации летучих соединений из

атмосферы (эффект «холодного пальца») и предотвращающего их деградацию. Кроме того, большую роль играет транспорт органических поллютантов в арктический регион с морскими течениями и за счет глобальной циркуляции воздушных масс. Поэтому Арктический регион является всемирным маркером загрязнения атмосферы, наблюдения за которым имеют большое значение для понимания экологической ситуации на планете. Мониторинг СОЗ в атмосфере Арктики на станции Цеппелин (Нью-Олесунн, Шпицберген) выявил постоянное локально ограниченное увеличение гексахлорбензола (ГХБ) с 2004 года. Эта тенденция может быть результатом увеличения испарения с поверхностей морской воды из-за увеличения притока «теплой» североатлантической поверхностной морской воды в пролив Фрама, что приводит к появлению свободных ото льда фьордов вдоль западного побережья Шпицбергена [15]. Однако причины такого устойчивого роста все еще обсуждаются в научном сообществе. На основании этой информации (данные долгосрочного мониторинга СОЗ со станции Цеппелин) было проведено комплексное исследование моделирования других соединений СОЗ, которое выявило сходные тенденции также для гексахлорциклогексанов (ГХГ) и летучих ПХБ [19]. Таким образом, научная ценность данных мониторинга значительно возрастает с продолжительностью периода времени для этих программ мониторинга.

Ранее хлорорганические пестициды (например, ДДТ, ГХГ) использовались в качестве средств защиты растений (например, пестицидов) в Северной Америке, Европе или развивающихся странах в Африке и Азии. При применении многие из этих стойких химических веществ транспортируются через несколько климатических зон в арктические районы. Процессы накопления в региональных пищевых сетях оказали значительное влияние на здоровье и благосостояние коренных народов Севера. В принципе, подобные пути можно ожидать в южном полушарии. До настоящего времени программы краткосрочного мониторинга, проводимые в антарктических регионах,

подтвердили аналогичные схемы атмосферного переноса на большие расстояния, которые уже были описаны для северного полушария. Однако уровни концентрации, о которых сообщается, значительно ниже по сравнению с СОЗ в образцах арктической атмосферы из-за незначительных количеств применения (то есть использования в сельском хозяйстве и промышленных производствах) в южном полушарии [18, 20].

Недавнее исследование распределения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и моноароматических углеводородов (МАУ), содержащих нитро- или гидроксильные группы, а также замещенных моноароматических углеводородов с помощью метода газовой хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (ГХ-МС/МС) выявило несколько соединений данных классов (нитронафталины, 2-нитрофлуорантен, 9-нитроантрацен, 9-флуоренон, нитросалициловые кислоты, нитрокатехолы, 4-нитрогваякол др.) в Арктической зоне [60]. Концентрация таких ПАУ и МАУ составляли на уровне 0,32–375,4 нг/л, 3,5–276,6 нг/л, соответственно. Эти соединения могут образовываться в ходе самых разных процессов горения и окисления и, вероятно, обладают более высокой мутагенной и канцерогенной активностью, чем родственные незамещенные ПАУ. Недавняя публикация 30-летних данных о повторяемости переноса воздушных масс из Северного полушария на арктические архипелаги Земля Франца-Иосифа и Северная Земля и остров Врангеля демонстрирует атмосферные концентрации антропогенных тяжелых металлов, приносимых воздушными массами. Сезонные вариации элементного состава объясняются вариациями скорости осаждения тяжелых металлов на поверхность при их дальнем переносе [61].

Дальний перенос воздуха может рационализировать появление самых различных классов органических соединений, а не только пестицидов. Вследствие того, что эти загрязняющие вещества улавливаются при низких температурах, они могут просачиваться вглубь или испаряться, когда атмосфера становится теплее. Некоторые исследования воды в

незамерзающих водосборах Арктики с режимом вечной мерзлоты были направлены на выявление изменений некоторых параметров (рН, удельная электролитическая проводимость) и содержания органического вещества в ручьях и реках путем анализа нескольких заранее выбранных компонентов (растворенного органического вещества, формальдегида и суммы фенолов). Средней температуры воздуха 4,6 °С было достаточно для повышения концентрации растворенного органического углерода, в том числе формальдегида, в водах арктического ручья [62]. Помимо упомянутого выше дальнего переноса по воздуху, вклад в загрязнение северных территорий соединениями, захваченными во время зимовки, могут вносить и перелетные птицы [63].

Ввиду того, что многие загрязняющие вещества попадают в атмосферу путем переноса воздуха, то стоит отметить большую роль лесных и торфяных пожаров в Арктической и Субарктической зонах. Лесные пожары можно разделить на два типа: пылающие и тлеющие, в зависимости от преобладающих процессов горения. Оба типа присутствуют в большинстве лесных пожаров, и несмотря на то, что они принципиально различаются в химическом и физическом отношении, один переходит в другой [64, 65]. Под влиянием антропогенного воздействия и изменения климата торфяные пожары все чаще возникают во всех регионах, где встречаются гистозоли, от тропических водно-болотных угодий до Арктики. Торфяные пожары могут достигать очень больших размеров и сжигать огромное количество топлива во много раз больше, чем пылающие пожары. В целом тлеющие лесные пожары становятся глобальной научной и общественной проблемой из-за их влияния на состояние воздушной среды, огромных выбросов углерода, сложности тушения и вклада в изменение климата [66].

1.2. Методы пробоподготовки при исследовании атмосферного воздуха и снега

1.2.1. Отбор проб воздуха и снега

Снег является хорошей депонирующей матрицей и позволяет накапливать в себе загрязнители как во время снегопада, так и после его выпадения на землю. Таким образом, исследователи могут получить очень полезную информацию об окружающей среде и использовать данные анализа снега в качестве важного индикатора загрязнения атмосферы в регионах с холодным климатом [67, 1, 60, 68, 69]. Отбор проб снега для анализа органических поллютантов при этом можно осуществлять либо послойно, либо на всю глубину с помощью керна (зависит от целей анализа). Отобранный снег помещают зачастую в полиэтиленовые мешки, либо же в стеклянные банки. При этом стеклянная тара по сравнению с пластиковой обладает рядом преимуществ, так как стекло не выделяет пластификаторов, при этом стеклянную тару возможно начисто промыть и использовать повторно, однако стекло не лишено недостатков, а именно начиная от хрупкости материала по сравнению с полиэтиленовыми мешками и заканчивая адсорбцией некоторых классов органических загрязнителей в виду их низкой концентрации и свойств. Тенденция отбора проб снега в пластиковые мешки или стеклянные банки остается неизменной и по сегодняшний день [60, 68, 70].

Пробы воздуха обычно отбираются с использованием различных коммерческих и самодельных пробоотборников с фильтрами и сорбирующими материалами, например, такими как пенополиуретан. Ввиду различных условий эксплуатации и целей анализа можно выделить несколько типов пробоотборников.

При отборе проб воздуха используют различные подходы. Наиболее простым является заполнение вакуумированной емкости (канистры), изготовленные из стекла или нержавеющей стали. Иногда в качестве альтернативы контейнер можно заполнить водой, а затем использовать в

качестве коллектора, просто сливая воду, которая заменяется пробой воздуха. Без использования вакуума воздух может быть отобран в специальные полиэтиленовые (тедларовые) мешки с установленным клапаном. Одним из распространенных в настоящее время способов является абсорбция газообразных поллютантов в жидкой среде, где воздух пропускается через жидкость, которая насыщается газом (данный метод используется чаще всего для целевого поиска определенных легколетучих веществ). Еще одним способом отбора проб воздуха является вымораживание в криоловушках, которые используются для конденсации загрязнителей из воздуха, которые в дальнейшем можно термодесорбировать напрямую в газохроматографическую систему. Однако, наиболее распространенным в определении органических поллютантов на сегодняшний день является способ, основанный на сорбции поллютантов из воздуха на различные твердые сорбенты. Примером является сорбция аналитов на диски из пенополиуретана для определения СОЗ (в частности ПХБ). В качестве адсорбентов для определения широкого круга органических поллютантов используют Chromosorb, Tenax, Florisil, смолы XAD [71] или Porapak.

Отбор проб воздуха в ходе Арктических экспедиций достаточно ограничен по времени и используемому оборудованию ввиду того, что высадки на открытую арктическую местность проводятся в среднем не более 8 ч, а исследователь не может брать с собой большое количество громоздкого оборудования в виде канистр и больших насосов для прокачивания воздуха. Поэтому отбор проб с использованием небольших портативных насосов, с помощью которых можно прокачивать несколько литров воздуха в течение часа на сорбционные трубки с разными видами сорбентов, остается одним из самых передовых способов отбора проб воздуха для проведения нецелевого и целевого анализов органических поллютантов различных классов [35].

1.2.2. Методы извлечения и концентрирования поллютантов

Для анализа отобранных проб воздуха применяют самые разные методы, начиная от прямого ввода пробы в газохроматографическую систему, заканчивая многоступенчатой экстракцией сорбционных дисков с помощью аппарата Сокслета. Например, в работе [72] применили неселективную экстракцию с использованием микроволновой экстракции с этилацетатом для извлечения частиц размером 10 мкм с фильтров из кварцевого волокна без какой-либо дополнительной процедуры очистки для нецелевого скрининга пестицидов. В результате были найдены и идентифицированы новые пестициды, метаболиты и антипирены в дополнение к заранее определенным пестицидам. Этот же метод использовали в работе [73] для поиска и идентификации известных метаболитов пестицидов в окружающем воздухе, проводя дополнительно нецелевой скрининг других неизвестных метаболитов.

Применяя более продвинутые методы анализа, в работе [74] проводили экстракцию ПФАС из переносимых по воздуху твердых частиц с использованием ультразвуковой экстракции метанолом с последующей очисткой с помощью твердофазной экстракции (ТФЭ) Supelclean Envi-carb и последующим скринингом веществ с использованием ВЭЖХ-МСВР. Немного модифицированная система пробоотборника наночастиц в сочетании с криогенным пробоотборником влаги с последующей микроволновой экстракцией с метанолом в работе [75] позволила авторам идентифицировать 38 классов гомологов ПФАС с использованием нецелевого анализа с помощью сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии СВЭЖХ. В исследовании [76] авторы проводили нецелевой скрининг ПАУ, в том числе азотсодержащих и кислородсодержащих ПАУ, в пробах городского воздуха. Они экстрагировали фильтры, используя ультразвуковую экстракцию метанолом и проанализировали экстракты, используя МСВР с фотоионизацией при атмосферном давлении. В работах [77, 78] использовали

экстракцию под давлением (ЖЭД) с метанолом для нецелевого скрининга ПАУ в частицах древесного дыма и пробах воздуха. Также в работе [79] использовали экстракцию под давлением (ЖЭД) в сочетании с ТФЭ при анализе ПХБ и ПБДЭ в пробах воздуха отобранных в Антарктике. В работе [80] исследователи провели экстракцию в аппарате Сокслета бумажных фильтров используемых для сбора твердых частиц из воздуха, по результатам данного анализа было обнаружено большое количество различных фталатов, ПАУ, ПХБ и т.д. Однако, как уже говорилось в разделе 1.2.1, прямая термодесорбция загрязняющих веществ с сорбционных трубок, через которые прокачивалось несколько литров воздуха, остается одним из самых быстрых, эффективных и дешевых способов для нецелевой и целевой поиска, идентификации и определения органических поллютантов в пробах арктического воздуха [35].

Концентрация загрязнителей в снеге достаточно мала, поэтому для идентификации и количественного определения органических загрязнителей применяют методы концентрирования. В качестве таких методов обычно используются жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) [4, 81], твердофазная экстракция (ТФЭ) с помощью сорбционных картриджей [70, 82], а также твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), реализуемая с помощью волокна или стержня, который покрыт полимерным сорбентом различных видов [83].

Большинство методик, посвященных нецелевому определению органических поллютантов в пробах снега основано именно на жидкость-жидкостной экстракции и твердофазной экстракции, так как в ходе данных процедур происходит наиболее полное извлечение аналитов ввиду экстракции из разных сред раствора (в кислой и щелочной средах). При этом в обоих случаях конечные экстракты объединяют и концентрируют с помощью упаривания, что в итоге повышает чувствительность анализа до ультраследовых значений концентраций [70, 81, 82].

Агентство по охране окружающей среды США разработало методику по определению ПЛОС в пробах снега с помощью ЖЖЭ дихлорметаном [4].

Данная методика предполагает извлечение аналитов из 1 л талой воды сначала из кислой среды при рН 2 тремя порциями дихлорметана по 60 мл каждая, а затем из щелочной среды при рН 11, также тремя порциями дихлорметана по 60 мл каждая. Полученные экстракты объединяются и высушиваются с помощью безводного сульфата натрия и далее концентрируются до 1 мл. Данная методика обладает рядом преимуществ (в том числе перед твердофазной экстракцией), а именно за счет последовательного извлечения аналитов из разных сред водного раствора, возможно извлечение более широкого круга поллютантов, при этом большое количество растворителя позволяет проводить извлечение с высокими степенями извлечения. Также итоговое концентрирование объединенного экстракта в несколько сотен раз повышает чувствительность анализа многократно. Данная методика уже успешно применялась для анализа проб московского снега, дождевой воды и облаков [68, 84, 85].

1.2.3. Микроэкстракционные методы

Хотя классические методы пробоподготовки, такие как жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) и твердофазная экстракция (ТФЭ), достаточно эффективно проявляют себя в целевом и нецелевом анализе органических поллютантов, они обладают рядом недостатков, поскольку включают сложные, трудоемкие этапы, требующие больших объемов образцов и большого количества токсичного органического растворителя. В результате они постепенно заменяются миниатюрными, экологически безопасными микроэкстракционными методами, зачастую относящиеся к методам зеленой химии [86]. Микроэкстракция определяется как метод экстракции, при котором объем экстрагирующей фазы очень мал по отношению к объему образца, а экстракция аналитов не является исчерпывающей. Данные методы можно подразделить на твердофазную микроэкстракцию (ТФМЭ) и жидкофазную микроэкстракцию (ЖФМЭ). Существует несколько вариантов

ТФМЭ, но все они включают адсорбцию или абсорбцию аналитов на твердые или пленочные сорбенты. Методы ЖФМЭ, в свою очередь, также делятся на несколько категорий, и все они включают распределение аналитов между жидкими фазами. Имеется большое количество разновидностей микроэкстракционных методов, поэтому рассмотрим более подробно те, которые наиболее актуальны для настоящего исследования. Твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) – это один из первых и наиболее важных методов микроэкстракции. В ТФМЭ разделение происходит между жидкой или газообразной фазой и адсорбентом или абсорбентом, связанным с волокном внутри иглы шприца. После сорбции аналитов на сорбент возможно проводить прямую термодесорбцию в инжектор хроматографа для дальнейшего анализа, либо же производить смыв аналитов с сорбента с помощью органических растворителей или же на входе жидкостного хроматографа с хроматографическим растворителем. Чувствительность метода зависит от чувствительности типичного современного аналитического оборудования (ГХ, ГХ/МС, ГХ-ГХ/МСВР, ВЭЖХ, СВЭЖХ/МС/МС), поскольку общее количество аналитов, которые могут связываться с тонкой пленкой на поверхности волокна, довольно низкое. ТФМЭ можно использовать в режиме прямого погружения в водные пробы или в режиме парофазного анализа для летучих аналитов. Популярные типы покрытий волокон – полидиметилсилоксан (ПДМС), полиакрилат (ПА), полиэтилентленгликоль (ПЭГ) и т.д. Основными недостатками метода являются: ограниченное количество аналита, которое может связываться с волокном (низкая сорбционная емкость); хрупкость волокон плавленного кварца; термическая деструкция покрытия волокна; и загрязнение волокна материалами, которые не могут быть термически десорбированы [87]. Одной из разновидностей ТФМЭ считается ТФМЭ с перемешиванием. В данной технике экстракции используется магнит, покрытый полимерным сорбентом, который в свою очередь, помещается в исследуемый раствор, далее емкость с раствором и магнитом помещается на магнитную мешалку, где при включении последней, магнит перемешивает

пробу сорбируя аналиты из среды раствора на твердый полимер. Коммерчески доступными являются сорбенты на основе полимера ПДМС и его смеси с ПЭГ. ПДМС, ввиду своих свойств предназначен для сорбции неполярных аналитов, ПЭГ, в свою очередь, предназначен для извлечения более полярных соединений [88]. Методы ЖФМЭ в свою очередь, также делятся на несколько категорий, и все они включают разделение аналитов в жидкость. Одним из первых методов ЖФМЭ является однокапельная микроэкстракция (ОКМЭ). Она используется в двух режимах: парофазный анализ (для газов, жидкостей, твердых веществ), прямое погружение (для жидкостей). В его простейшей форме требуется только стандартный шприц на 10 мкл, 1–5 мкл подходящего растворителя и обычно 1–10 мл жидкого образца. Основным недостатком этого метода является нестабильность микрокапли экстракционного растворителя на кончике шприца, особенно в режиме прямого погружения-ОКМЭ, что является меньшей проблемой в режиме парофазного анализа-ОКМЭ. Еще одним недостатком является растворители (1-октанол, толуол и т. д.), которые имеют ограниченный объем капель (1–3 мкл) из-за их низкого поверхностного натяжения и вязкости. ОКМЭ, как и большинство методов микроэкстракции, представляет собой равновесный процесс экстракции, требующий тщательного контроля всех стадий экстракции (время экстракции, размер капель, перемешивание, содержание соли, температура) [89-91]. Стоит отметить еще один популярный вид ЖФМЭ – дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ). Первоначальный способ ДЖЖМЭ, включал растворение нерастворимого в воде растворителя в смешиваемом с водой растворителе (например, метаноле) и быстрым введением раствора в водный образец с получением дисперсии нерастворимого в воде растворителя в образце. Преимущество ДЖЖМЭ в том, что происходит быстрое извлечение почти всех аналитов из образца. Это связано с огромной площадью поверхности растворителя, доступной для разделения в результате образования дисперсии. Первоначально хлорированные растворители высокой плотности, такие как четыреххлористый углерод использовались для

облегчения извлечения экстрагента после центрифугирования для разрушения дисперсии. Использование дисперсионного растворителя приводит к частичному растворению экстракционного растворителя в воде, поэтому были разработаны методы создания эмульсии без соразтворителя. К ним относятся ультразвуковая ЖЖМЭ, вихревая ЖЖМЭ и др. [92-94].

В условиях Арктических экспедиций, как уже отмечалось в разделе 1.2.2, имеется ограниченное количество времени и оборудования для отбора проб снега. Поэтому, отбирая пробы снега необходимо учитывать необходимое количество для проведения анализа, включая параллельные определения. Микроэкстракционные методы предполагают использование небольших объемов проб (до 100 мл) для проведения анализа, по сравнению с классическими методами ЖЖЭ или ТФЭ, что является одним из преимуществ при работе с ограниченным количеством пробы. Среди перечисленных выше методов одним из самых подходящих можно назвать ТФМЭ с перемешиванием, так как при проведении пробоподготовки данным методом погрешность оператора минимальна, ввиду простоты всей процедуры пробоподготовки. Необходимо поместить магнит, покрытый сорбентом в стеклянную емкость с талой водой и включить магнитную мешалку для перемешивания раствора и одновременной сорбции аналитов из водной среды на сорбент. Таким образом, нет необходимости использовать токсичные растворители, которые содержат различные примеси. При этом в данном методе не используется большое количество посуды и реагентов при использовании которых также могут вноситься различные загрязнители из лаборатории. Однако, самым важным преимуществом является то, что при проведении такого рода экстракции и концентрирования аналитов из водной среды на сорбент, последний помещается в чистую стеклянную трубку и производится термодесорбция всей пробы, что повышает чувствительность метода так как проба целиком вводится в хроматомасс-спектрометрическую систему, чем при проведении классической ЖЖЭ и последующим вводом

лишь 1/1000 части полученного экстракта. Таким образом, использование ТФМЭ с перемешиванием в качестве метода пробоподготовки позволяет решить проблему эффективного извлечения и концентрирования аналитов при проведении поиска, идентификации и определения органических загрязняющих веществ в снеге.

1.3 Методы идентификации и определения полуволетучих органических поллютантов

Инструментарий методов анализа получил бурное развитие в последние десятилетия, что позволило поднять чувствительность до возможности обнаружения ультраследовых количеств. Прежде всего, такой прогресс обусловлен внедрением в аналитическую практику масс-спектрометрических методов, основанных на использовании масс-спектрометров высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки и времяпролетных масс-анализаторов. Естественно, в подавляющем большинстве случаев масс-спектрометрия используется в сочетании с хроматографическим разделением в вариантах газовой (в том числе двумерной) и жидкостной хроматографии.

1.3.1 Методы хроматографии и масс-спектрометрии

Хроматографические методы анализа основаны на разделении вещества между подвижной и неподвижной фазами. Основными методами анализа полуволетучих органических соединений являются газовая хроматография (подвижная фаза – газ) и реже жидкостная хроматография (подвижная фаза – жидкость).

В случае жидкостной хроматографии основные определяемые группы веществ среди полуволетучих органических поллютантов «тяжелые», полярные или термолабильные соединения – пестициды, азотсодержащие органические поллютанты и т.д. [70, 72, 95, 96, 97].

Газовая хроматография доминирует в анализе полуплетучих органических поллютантов, где подвижная фаза – газ (водород, азот, чаще – гелий). Неполлярные и среднеполярные вещества с невысокой температурой кипения и молекулярной массой до 500-600 Да – основные вещества, анализируемые с помощью газовой хроматографии. При этом, стоит отметить и разные способы ввода проб в данном методе. Газовая хроматография отличается большим разнообразием методов ввода пробы, включающим ввод жидкости (порядка 1 мкл), равновесного пара (порядка 1 мл) над твердым или жидким образцом (парофазный анализ), газообразной пробы, а также применение онлайн-термодесорбции и пиролиза при исследовании твердых объектов [1, 4, 68, 80, 81, 83, 94, 95]. Важную роль при исследовании сложных смесей играет двумерная газовая хроматография, основанная на последовательном разделении аналитов на двух ортогональных по своим химическим свойствам колонках.

Масс-спектрометрия является доминирующим методом при анализе сложных смесей, так как позволяет детектировать и надежно идентифицировать одновременно большое количество органических соединений различных классов. Как уже говорилось ранее, популярнейшим методом для анализа полуплетучих органических поллютантов в снеге является газовая хроматография, при этом в роли детектора выступает масс-спектрометрия с ионизацией электронами (ИЭ). Ионизация в режиме регистрации положительных ионов с энергией ионизации 70эВ соответствует максимуму сечения ионизации для большинства молекул. Образуются как широкий круг фрагментных ионов, которые могут быть использованы для определения структуры соединения, так и молекулярные ионы. При этом масс-спектры ИЭ воспроизводимы и не зависят от конструкции прибора, поэтому для идентификации могут использоваться различные библиотеки масс-спектров [98]. Так как ИЭ является «жестким» методом ионизации, при котором молекулярный ион не всегда образуется, в качестве дополнительного

метода возможно использование химической ионизации ХИ. При этом используют газ-реагент (метан, изобутан) в источнике ионов с ИЭ. Преимуществом ХИ перед ИЭ заключается в большем выходе молекулярных ионов (протонированных молекул), так как ХИ более мягкий метод ионизации. При этом в режиме ХИ часто работают как в режиме регистрации положительных ионов, так и в режиме регистрации отрицательных ионов [99]. Разновидность ХИ – химическая ионизация при атмосферном давлении (ХИАД) используется в жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии. Также, в ЖХ/МС используют метод ионизации электрораспылением (ЭРИ). ЭРИ позволяет работать с более полярными молекулами от менее чем 100 Да до более чем 2 МДа и исследовать высокомолекулярные соединения, при этом являясь мягким методом ионизации [95].

Наиболее эффективными в роли масс-анализаторов для проведения анализа сложных смесей являются времяпролетные анализаторы и анализаторы на основе орбитальной ионной ловушки. Времяпролетные масс-спектрометры позволяют работать с пробами, содержащими огромное количество соединений, так как при данном методе нет ограничений в одновременном мониторинге большого диапазона масс, в отличие от квадрупольных масс-спектрометров или спектрометров на основе орбитальной ионной ловушки (Orbitrap), однако, последняя имеет ряд других преимуществ над времяпролетными анализаторами, в особенности высокой чувствительностью и разрешающей силой, достигающей $1 \cdot 10^6$ [100, 101].

Арктические исследования по поиску, идентификации и определению органических загрязнителей в объектах окружающей среды на архипелаге Шпицберген уже проводились с использованием ГХ/МСВР и ВЭЖХ/МСВР. В исследованиях с помощью ВЭЖХ/МСВР (Orbitrap) чаще всего обнаруживали загрязняющие вещества, относящиеся к фармацевтическим препаратам и средствам личной гигиены, пестицидам, репеллентам, перфторированным углеводородам [18, 70, 97]. Анализ с помощью ГХ/МСВР проводили

преимущественно в рамках целевого анализ небольшого количества органических поллютантов различных классов, например, использование ТФМЭ с перемешиванием в сочетании с ГХ/МС удалось обнаружить 48 компонентов относящихся к СОЗ (ПАУ, хлорированные бифенилы, бромированные дифениловые эфиры и хлорорганические пестициды) [102]. Как уже упоминалось в главе 1.1.1, целевой анализ проб Арктического воздуха с помощью ТД-ГХ/МСВР (Orbitrap) позволил идентифицировать и определить 130 органических поллютантов различных классов, относящихся к ЛОС и ПЛОС [35]. При этом похожих крупных исследований по поиску и идентификации ПЛОС в пробах снега в российской части Арктики не проводилось.

1.3.2. Методы нецелевого скрининга

Нецелевой скрининг органических поллютантов в объектах окружающей среды является довольно сложной задачей. Ввиду сложных матриц и обширного разнообразия полуволетучих органических поллютантов различных классов необходимо использовать такие методы анализа, которые будут обладать как хорошей чувствительностью, так и высокой разрешающей способностью. В данном случае одними из лучших для таких исследований будет использование газовой хроматографии в сочетании с времяпролетным масс-спектрометром или масс-спектрометром на основе орбитальной ионной ловушки (Orbitrap), при этом использование двумерной газовой хроматографии позволяет разделять сложные многокомпонентные смеси [103]. Таким образом, при использовании таких передовых методов пробоподготовки и анализа на выходе получается большой массив данных, который включает в себя сотни или тысячи пиков индивидуальных соединений в самых разных концентрациях. Поэтому достоверность полученных данных при нецелевом скрининге должна быть строго оценена.

Существующие библиотеки масс-спектров различных органических соединений (NIST, Wiley) в основном используются при работе в области

ГХ/МС, ввиду хорошей воспроизводимости и стандартных условий работы масс-спектрометра при ионизации электронами, поэтому интерпретация полученных масс-спектров индивидуальных соединений упрощается. Для характеристики достоверности идентификации существуют определенные подходы, которые успешно применялись при нецелевом скрининге проб арктического воздуха. Для надежности идентификации полученных данных используют условно 6 уровней достоверности, где 0 уровень - это соответствие идентифицируемого соединения внутреннему стандарту, 1 уровень – достоверно определенное соединение с полным соответствием эталонному внешнему стандарту, 2 уровень – может быть названа вероятная структура соединения, полученная в результате хорошего сходства при сравнении с библиотеками масс-спектров, 3 уровень – предположительно идентифицируемый компонент, который можно отнести к определенному классу соединений, но точная структура соединения не определена, 4 уровень – определяется возможный молекулярный ион или характерный кластер ионов галогенов, 5 уровень – фрагменты масс-спектра представляющие интерес при проведении скрининга [104,105].

Следовательно, проведение нецелевого анализа объектов окружающей среды Арктики представляет на сегодняшний день одной из сложнейших задач в области аналитической химии и экологии, что требует применения современных методов пробоподготовки и анализа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Оборудование

Анализы методом двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения экстрактов проб снега, экстрактов проб продуктов горения торфа и пиролиз проб торфа проводились с использованием системы двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения Pegasus® GC-HRT⁺® 4D (LECO Corporation, США), оснащенного газовым хроматографом Agilent 7890B (Agilent Technologies, США) с четырехструйным охлаждаемым термомодулятором и вторичным термостатом для второй хроматографической колонки и времяпролетным масс-спектрометром TOFMS. Система управлялась программным обеспечением ChromaTOF® (версия 5.20; LECO Corporation), которое также использовалось для сбора спектров и обработки данных. Для хроматографического разделения использовали комбинацию двух капиллярных колонок: неполярная Rxi-5ms (30м × 0.25 мм, с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм) и среднеполярная Rxi-17ms (1м × 0.25 мм, с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм) (Restek, США). Ввод проб осуществлялся с помощью автосамплера GERSTEL MultiPurpose Sampler robotic^{pro} (GERSTEL, Германия), под управлением ПО MAESTRO Software. В случае с пиролизом ввод пробы осуществлялся в температурно-программируемый TDU-CIS, оснащенный пиролитическим модулем Pyro (GERSTEL, Германия).

Анализ методом пиролитической одномерной ГХ-МС проводился с использованием системы, состоящей из хроматомасс-спектрометра Shimadzu QP 2010 Plus (Shimadzu, Япония), оснащенной пиролизером EGA/PY-3030D, газовым селектором CGS-1050Ex для выбора атмосферы пиролиза (гелий и сухой воздух) и охлаждающейся жидким азотом криоловушки для улавливания и криофокусировки продуктов пиролиза (Frontier Lab, Япония). Хроматографическое разделение осуществляли на капиллярной колонке Agilent HP-5ms (Agilent, США), 30 м x 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм. Для

управления хромато-масс-спектрометром, сбора и обработки данных применяли программное обеспечение GCMSsolution.

Термодесорбционный ГХ-МС анализ магнитов, покрытых сорбентом, проводили с использованием системы Exactive GC Orbitrap, состоящей из газового хроматографа Trace 1310, автосамплера TriPlus RSH, масс-спектрометра с орбитальной ионной ловушкой (Thermo, США) и термодесорбера UNITY-XR (Markes, США). Термодесорбционная система UNITY-XR представляет собой термодесорбер с функцией фокусирования аналитов на сорбционной ловушке и электронным контролем всех потоков. Во всех экспериментах использовали ловушку Universal Carbon (U-T11GPC-2S, Markes, США), заполненную графитизированным углеродом и позволяющую улавливать максимально широкий круг аналитов.

Для перемешивания магнитов с сорбционными покрытиями использовали магнитную мешалку РИТМ-01 (Новолаб, Россия).

Концентрирование дихлорметана проводили с помощью автоматической системы концентрирования MultiVar 8 (LabTech, Италия).

Твердофазную экстракцию проводили с помощью автоматической системы для твердофазной экстракции Sepaths UP (LabTech, Италия).

Для определения влажности в исходных пробах торфа пользовались анализатором влажности (влажномер) HG63 (Mettler-Toledo, Швейцария), который позволяет определять влажность образца с точностью 0,01%.

Элементный состав пробы торфа, определяли на CHNS-анализаторе EA-3000 (EuroVector, Италия).

2.2 Реагенты и материалы

В работе использовалась тестовая смесь органических загрязнителей, которая представляет собой смесь стандартов из 76 компонентов. Это стандартная смесь полуволетучих органических соединений из списка приоритетных загрязнителей Агентства по охране окружающей среды США MegaMix 8270 (Restek, США) (табл. 1) [4]. В качестве внутренних стандартов использовали смесь стандартов SV Internal Standard Mix (Restek, США):

аценафтен- d_{10} , хризен- d_{12} , 1,4-дихлорбензол- d_4 , нафталин- d_8 , перулен- d_{12} , фенантрен- d_{10} (>99,8%).

Таблица 1. Тестовые неполярные органические соединения, их времена удерживания в использованных условиях газохроматографического анализа и характеристические ионы, по которым проводилось масс-спектрометрическое детектирование.

№	Название соединения	Ион m/z	Брутто-формула
1	Диметилнитрозамин	74.0475	C ₂ H ₆ N ₂ O
2	Пиридин	79.0417	C ₅ H ₅ N
3	Фенол	94.0412	C ₆ H ₆ O
4	Бис(хлорэтиловый) эфир	62.9996	C ₄ H ₈ Cl ₂ O
5	2-хлорфенол	128.0022	C ₆ H ₅ ClO
6	1,3-дихлорбензол	145.9684	C ₆ H ₄ Cl ₂
7	Анилин	93.0572	C ₆ H ₇ N
8	1,4-дихлорбензол	145.9683	C ₆ H ₄ Cl ₂
9	1,2-дихлорбензол	145.9683	C ₆ H ₄ Cl ₂
10	Бензиловый спирт	108.0569	C ₇ H ₈ O
11	Бис(2-хлоро-1-метилэтиловый) эфир	45.0335	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O
12	о-Крезол	108.0569	C ₇ H ₈ O
13	Дипропиламин	130.1099	C ₆ H ₁₄ N ₂ O
14	Гексахлорбензол	200.8406	C ₂ Cl ₆
15+16	<i>n+m</i> -крезол	108.0569	C ₇ H ₈ O
17	Нитробензол	123.0314	C ₆ H ₅ NO ₂
18	Изофорон	138.1037	C ₉ H ₁₄ O
19	2-нитрофенол	139.0263	C ₆ H ₅ NO ₃
20	2,4-диметилфенол	122.0725	C ₈ H ₁₀ O
21	Бис(2-хлороэтокси) метан	62.9996	C ₅ H ₁₀ Cl ₂ O ₂
22	2,4-дихлорфенол	161.9633	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
23	1,2,4-трихлорбензол	179.9293	C ₆ H ₃ Cl ₃
24	Нафталин	128.0620	C ₁₀ H ₈
25	1,1,2,3,4,4-гексахлор-1,3-бутадиен	257.8125	C ₄ Cl ₆
26	<i>n</i> -Хлоранилин	127.0183	C ₆ H ₆ ClN
27	4-хлор-3-метилфенол	142.0178	C ₇ H ₇ ClO
28	2-метилнафталин	142.0775	C ₁₁ H ₁₀
29	1-метилнафталин	142.0776	C ₁₁ H ₁₀
30	Гексахлороциклопентадиен	269.8124	C ₅ Cl ₆
31	2,4,6-трихлорфенол	195.9243	C ₆ H ₃ Cl ₃ O
32	2,4,5-трихлорфенол	195.9243	C ₆ H ₃ Cl ₃ O
33	2-хлорнафталин	162.0230	C ₁₀ H ₇ Cl
34	2-нитроанилин	138.0423	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂
35	1,4-динитробензол	168.0166	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄
36	1,3-динитробензол	168.0166	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄
37	Аценафтилен	152.0620	C ₁₂ H ₈
38	Диметил фталат	163.0389	C ₁₀ H ₁₀ O ₄

Продолжение таблицы 1.

39	1,2-динитробензол	168.0166	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄
40	Аценафтен	154.0775	C ₁₂ H ₁₀
41	3-нитроанилин	138.0423	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂
42	2,4-динитрофенол	184.0116	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅
43	Дибензофуран	168.0570	C ₁₂ H ₈ O
44	2-метил-1,3-динитробензол	182.0321	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄
45	2,3,4,6-тетрахлорфенол	229.8855	C ₆ H ₂ Cl ₄ O
46	2,3,5,6-тетрахлорфенол	229.8854	C ₆ H ₂ Cl ₄ O
47	Флуорен	166.0775	C ₁₃ H ₁₀
48	4-нитрофенол	139.0264	C ₆ H ₅ NO ₃
49	Диэтил фталат	149.0233	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
50	1-хлор-4-феноксibenзол	204.0335	C ₁₂ H ₉ ClO
51	4,6-динитрокрезол-	198.0271	C ₇ H ₆ N ₂ O ₅
52	1-метил-2,4-динитробензол	182.0324	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄
53	4-нитроанилин	138.0424	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂
54	Дифениламин	169.0884	C ₁₂ H ₁₁ N
55	Азобензол	182.0837	C ₁₂ H ₁₀ N ₂
56	Гексахлорбензол	281.8124	C ₆ Cl ₆
57	1-бром-4-феноксibenзол	247.9831	C ₁₂ H ₉ BrO
58	Пентахлорфенол	263.8465	C ₆ HCl ₅ O
59	Фенантрен	178.0777	C ₁₄ H ₁₀
60	Антрацен	178.0776	C ₁₄ H ₁₀
61	Карбазол	167.0729	C ₁₂ H ₉ N
62	Дибутил фталат	149.0233	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
63	Бензил бутил фталат	149.0233	C ₁₉ H ₂₀ O ₄
64	Флуорантен	202.0776	C ₁₆ H ₁₀
65	Бис(2-этилгексиловый) эфир гександиовой кислоты	341.2686	C ₂₂ H ₄₂ O ₄
66	Пирен	202.0776	C ₁₆ H ₁₀
67	Бенз[a]антрацен	228.0934	C ₁₈ H ₁₂
68	Хризен	228.0934	C ₁₈ H ₁₂
69	Бис(2-этигексиловый) фталат	149.0233	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
70	Диоктиловый фталат	149.0233	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
71	Бенз[b]флуорантен	252.0933	C ₂₀ H ₁₂
72	Бенз[k]флуорантен	252.0933	C ₂₀ H ₁₂
73	Бенз[a]пирен	252.0933	C ₂₀ H ₁₂
74	Индено[1,2,3-cd]пирен	276.0934	C ₂₂ H ₁₂
75	Дибензо[a]антрацен	278.1090	C ₂₂ H ₁₄
76	Бензо[ghi]перилен	276.0934	C ₂₂ H ₁₂

Для приготовления водных растворов использовали высокочистую (Тип I) деионизованную воду, полученную с использованием системы Milli-Q (Millipore, Франция). Для подкисления и подщелачивания образцов воды перед экстракцией использовали серную кислоту (осч, СигмаТек, Россия) и

гидроксид натрия (>98 %, Sigma-Aldrich, США) соответственно. Водные растворы со смесью стандартов и снег помещались в стеклянные банки (Schott Duran, Германия) разных объемов: 2 л – для отбора проб снега, 1 л – для твердофазной экстракции и жидкость-жидкостной экстракции, 100 мл – для твердофазной микроэкстракции с перемешиванием.

При проведении жидкость-жидкостной экстракции использовали хлористый метилен (осч, Компонент-Реактив, Россия), который предварительно доочищали с помощью перегонки.

При изучении продуктов горения торфа использовали стандарты пиридина и его производных: Пиридин, 2-метилпиридин, 3-метилпиридин, 4-метилпиридин, 2,6-диметилпиридин, 3,5-диметилпиридин, 2,4,6-триметилпиридин, 2,3,5-триметилпиридин, 3-гидроксипиридин (97%>, Alfa Aesar, Германия). В качестве внутреннего стандарта выступал пиридин-*d*₅ (99%, Deutero GmbH, Германия).

Стеклянные банки для отбора проб снега предварительно очищались с помощью смеси серной кислоты (осч, СигмаТек, Россия) с пероксидом водорода (осч, Химмед, Россия) в соотношении 3:1, с последующей промывкой деионизованной водой.

2.3 Объекты исследования и отбор проб

2.3.1 Отбор проб снега.

Пробы арктического снега отбирались в ходе нескольких экспедиций «Арктического плавучего университета», а также в ходе экспедиций сотрудниками национального парка «Русская Арктика». Эксперименты по нецелевому скринингу поллютантов в снеге проводили в три этапа.

В рамках первого этапа исследований отбирали пробы снега с 7 по 27 июня 2016 г в ходе экспедиции Северного (Арктического) федерального университета и Росгидромета «Арктический плавучий университет - 2016». Сезонные пробы снежного покрова были отобраны на семи участках, начиная от самой южной точки материкового побережья вблизи архипелага Новая

Земля и в крайней северной части архипелага. Места отбора проб и их географические координаты приведены в таблице 2 (рис. 7). На каждом участке полипропиленовым цилиндром отбирали два-три керна снега глубиной 20–30 см (рис. 6). Образцы снега помещали в стеклянные банки, которые затем доставляли на судно и помещали в морозильный ларь для хранения (при -20 °С) и доставки проб в лабораторию.

Таблица 2. Места отбора проб в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет» 7–26 июня 2016 г.

Дата	Место отбора проб	Аббревиатура	Координаты
11.06.2016	Мыс Белый нос	БН	69°36'26" N 60°12'32" E
12.06.2016	пос. Варнек	Варнек	69°44'11" N 60°01'41" E
16.06.2016	Залив Русская Гавань	РГ	76°11'21" N 62°36'06" E
17.06.2016	Залив Мака	Макка	76°21'12" N 64°44'54" E
17.06.2016	Залив Иностранцев	Иностр	76°29'53" N 65°59'33" E
18.06.2016	Мыс Желания	МЖ	76°57'06" N 68°33'06" E
21.06.2016	о. Вайгач	Вайгач	70°26'44" N 59°05'20" E

Во втором этапе отбирали пробы в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет - 2017», которая проходила с 11 августа по 1 сентября 2017 г. Для отбора сезонных проб снежного покрова были выбраны восемь участков на островах Хейса и Гукера (Земля Франца-Иосифа). В таблице 3 и на рисунке 24 приведены географические координаты мест отбора проб и их сокращения. Отбор проб осуществлялся аналогично предыдущей экспедиции. Весь снег пересыпали в стеклянные банки, общее количество талой воды варьировалось от 1 до 1,5 л в зависимости от плотности снега.



Рисунок 6 – Процедура отбора пробы снега.



Рисунок 7 – Маршрут экспедиции места и отбора проб в рамках экспедиции «Арктический плавучий университет» 7-26 июня 2016 года.

Таблица 3. Места отбора проб в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет» 11 августа – 1 сентября 2017 г.

Дата	Точка отбора	Координаты
12.08.2017	3	80°61'839" N
		58°02'526" E
12.08.2017	4	80°61'850" N
		58°05'846" E
13.08.2017	5	80°33'925" N
		52°77'912" E
21.08.2017	6	80°61'297" N
		58°06'100" E
21.08.2017	7	80°61'662" N
		58°07'543" E
23.08.2017	8	80°60'669" N
		57°77'789" E
23.08.2017	9	80°60'702" N
		57°76'743" E
23.08.2017	10	80°60'743" N
		57°77'098" E



Рисунок 8 – Места отбора проб в рамках экспедиции «Арктический плавучий университет» 11 августа – 1 сентября 2017 года.

Третий этап исследований включал в себя анализ проб снега, отобранных на архипелаге Новая Земля в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет - 2022» (24 июня – 11 июля 2022 г), а также на территории национального парка «Русская Арктика» на архипелаге Земля Франца-Иосифа (рис. 9). Информация об образцах представлена в таблице 4.

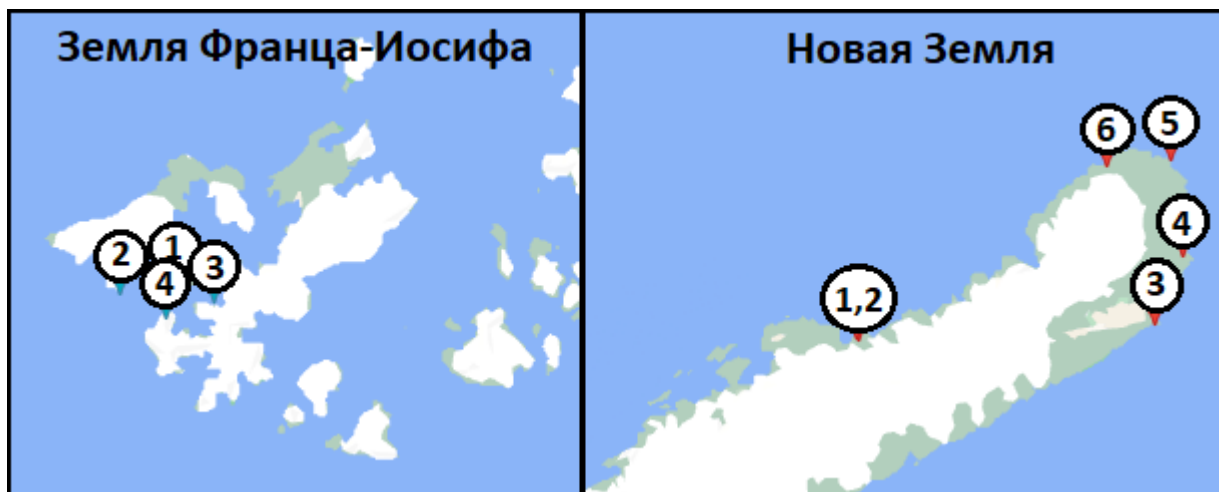


Рисунок 9 – Места отбора проб снега на Архипелаге Земля Франца-Иосифа и острове Новая Земля.

Таблица 4. Места отбора проб отобранных в ходе двух экспедиций в 2021 и 2022 годах.

«Плавучий университет»			«Русская Арктика»		
Шифр	Координаты		Шифр	Координаты	
	N	E		N	E
1	76.17940	62.76348	7	80.26160	47.34293
2	76.19147	62.72189	8	80.43085	46.30086
3	76.25449	68.21603	9	80.40306	48.04601
4	76.54674	68.73158	10	80.35310	47.16018
5	76.95440	68.52118			
6	76.93319	67.31728			

2.3.2 Отбор проб торфа

Для исследования продуктов горения торфа образцы грунта отбирали с различных глубин залегания: 0 см (очёс), 0-16 см, 16-53 см, 53-67 см, 67-77 см, 77-84 см, а также песок отобраный 84-90 см, в Иласских болотах, относящихся к типу олиготрофных (верховных) болот, расположенных в Приморском районе Архангельской области (Север России) и имеющих общую площадь 89 км² (рис. 10) [106].

С каждого горизонта было отобрано (~1 кг) пробы, которая была тщательно усреднена. Влажность исходных образцов составляла 91%. Образцы высушивали на воздухе до (содержание влаги в воздушно-сухом торфе не определяли и все расчеты проводили на воздушно-сухую массу торфа) и измельчали на режущей мельнице до размера частиц менее 250 мкм и хранили в герметичной емкости для предотвращения его загрязнения.

Дополнительное измельчение усредненного образца торфа проводили путем растирания в агатовой ступке.

Элементный состав пробы торфа, определенный на CHNS-анализаторе, был следующим: С 47,93 %, Н 6,76 %, N 1,02 %, О 44,29 % (по разнице).



Рисунок 10 – Место отбора проб торфа.

2.4 Жидкость-жидкостная экстракция

Жидкость-жидкостная экстракция проводилась согласно методике ЕРА 8270 [4] следующим образом: 1 л воды помещали в делительную воронку, доводили до рН 2 серной кислотой, добавляли 60 мл хлористого метилена и тщательно перемешивали. После расслоения жидкостей отбирали органический слой. Процедуру повторяли 3 раза. После этого добавкой гидроксида натрия доводили рН до величины 11-12 и экстрагировали тремя порциями хлористого метилена объемом 60 мл каждая. Полученные экстракты объединяли, сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали в токе азота до объема 1 мл. Аналогичную процедуру использовали для приготовления сравнительной контрольной пробы (бланка). В этом случае вместо растопленного снега или деионизованной воды с добавками смеси стандартов MegaMix использовалась деионизованная вода.

2.5 Твердофазная экстракция

Твердофазную экстракцию проводили на сорбционных картриджах Bond Elut PPL (Agilent, США) объемом 3 мл и массой сорбента 200 мг. Данный картридж представляет собой полимер стирол-дивинилбензол на неполярной основе с размером частиц 125 мкм. Для элюирования и кондиционирования картриджей использовали метанол (осч для градиентной ВЭЖХ, Химмед, Россия).

В 1 л деионизованной воды вводился MegaMix. Полученный раствор с MegaMix, доводили до рН 2 серной кислотой. Далее банку с раствором помещали в автоматическую систему экстракции. Программа экстракции: Кондиционирование картриджа метанолом объемом 5 мл, замачивание сорбента на 2 мин – 3 цикла; Кондиционирование картриджа деионизованной водой 5 мл, замачивание сорбента на 2 мин – 3 цикла; Подача образца воды (1 л со скоростью подачи 10-15 мл/мин) с введенной стандартной смесью и доведенного до нужного уровня рН; Промывка картриджа деионизованной водой 10 мл, замачивание сорбента на 2 мин – 2 цикла; Сушка картриджа в токе

высокочистого азота 90 мин; Элюирование аналитов с картриджа 10 мл метанола. Полученный экстракт упаривался до 1 мл. Как и в предыдущем случае с ЖЖЭ, аналогичную процедуру проводили для приготовления сравнительной контрольной пробы, где вместо деионизованной воды со стандартом MegaMix была использована деионизованная вода.

2.6 Твердофазная микроэкстракция с перемешиванием

При проведении твердофазной микроэкстракции с перемешиванием в качестве сорбента были выбраны магниты с сорбционным покрытием на основе ПДМС длиной 10 мм, и толщиной сорбционного покрытия 0,5 мм, а также магниты на основе ПЭГ длиной 10 мм, и объемом фазы 32 мкл (Gerstel, Германия).

Магниты, покрытые сорбентом, помещали в стеклянные банки с водными образцами. Данные банки помещали на магнитную мешалку, после ее включения выставляли необходимую скорость вращения магнита (1000 об/мин), таким образом, происходила экстракция аналитов из водной среды на сорбционное покрытие магнита в течение некоторого времени. По истечению времени экстракции магнит вынимали, просушивали безворсовой чистой бумагой, помещали в чистую стеклянную термодесорбционную трубку. Далее стеклянную трубку с магнитом помещали в термодесорбер сопряженный с газовой хромато-масс-спектрометрической системой, где происходила термодесорбция и анализ.

2.7 Анализ проб снега методом двумерной газовой хроматографии - масс-спектрометрии высокого разрешения

Хроматомасс-спектрометрический анализ полученных экстрактов проб снега, полученных в результате ЖЖЭ, проводили со следующими параметрами: газ-носитель – гелий (марка 6.0), скорость потока – 1,3 мл/мин. Ввод осуществлялся при температуре 250 °С. Пробы вводили в режиме деления потока 1:3. Температурная программа термостата: начальная температура 40°С, изотерма 2 мин, подъем температуры со скоростью 5° С/мин

до 300 °С, выдержка при конечной температуре 5 мин. Температурная программы второй колонки и модулятора аналогичны первой, за исключением начальной температуры – на всех стадиях она была выше на 35 °С и 15 °С, соответственно. Температура трансферной линии 320 °С. Общее время анализа – 59 мин. Детектирование осуществлялось с помощью масс-детектора в режиме сканирования в диапазоне масс от 15 до 1000 m/z со скоростью 200 спектров в секунду и разрешением 25000. Тип ионизации – электронный удар (70 эВ). Температура ионного источника – 250 °С.

2.8 Анализ методом пиролитической газовой хроматографии/масс-спектрометрии

Однократный пиролиз проводили при быстром нагреве. Для этого чашка из нержавеющей стали с точно взвешенной навеской образца (130–190 мкг) сбрасывалась непосредственно в печь пиролизера. Температура при этом повышалась от комнатной температуры до температуры пиролиза (200, 250, 300, 400, 500, 600 °С) менее чем за 20 с и выдерживалась в течение 20 мин с крио-улавливанием образовавшихся продуктов.

Термическая десорбция с последующим пиролизом осуществлялась посредством медленного нагрева пробы (50 °С/мин) от 50 до 600 °С и выдерживания на максимальном значении температуры в течение 9 мин. Во всем температурном интервале все образующиеся продукты термодесорбции и пиролиза подвергались крио-улавливанию.

Хроматографическое разделение проводилось при условиях: газ-носитель – гелий (марка 6,0), скорость потока – 1,0 мл / мин. Начальная температура в термостате 40 °С подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 150 °С (выдерживается в течение 10 мин), далее температура повышалась с 150 °С до 320 °С (выдерживается в течение 10 мин) при подъеме температуры 20 °С/мин. Общая продолжительность анализа составила 55 мин. Использовали деление потока (20:1), пробу вводили при температуре 250 °С.

Детектирование осуществлялось с помощью масс-детектора в режиме сканирования в диапазоне масс от 50 до 400 m/z. Тип ионизации – электронный удар (70 эВ). Температура ионного источника – 230 °С.

Метод внешней калибровки был использован для количественного определения восьми стандартов пиридина и его производных. Для приготовления 1 мл смеси стандартов с концентрациями 50 и 100 мкг/мл брали 0,05 и 0,1 мл каждого стандарта концентрацией 1000 мкг/мл и добавляли 0,6 мл и 0,2 мл дихлорметана соответственно. Приготовление смеси стандартов концентрацией 5 и 10 мкг/мл было идентично, за исключением концентрации каждого стандарта, которая составляла 100 мкг/мл. 1 мкл пробы смеси стандартов каждой концентрации, непосредственно вводили в инжектор пиролизера при температуре 300 °С с последующим криогенным – захватом и анализом ГХ/МС в тех же условиях, что и при анализе образцов торфа. По полученным 4 хроматограммам построили градуировочные графики, параметры полученных градуировочных кривых, а также значения t_R и m/z для аналитов представлены в таблице 5.

Таблица 5. Основные параметры разделения и количественного определения пиридинов методом пиролитической газовой хроматографии.

Аналит	Время удерживания, мин	Целевые ионы, m/z		Параметры градуировочной кривой ($S = a C$)	
		Аналитический	Подтверждающий	a	R^2
Пиридин	4,52	79	51, 52	45054	0,9992
2-метилпиридин	6,36	93	66, 78, 92	37880	0,9995
3-метилпиридин+ 4-метилпиридин	7,79	93	66, 92	32714	0,9992
2,6-диметил-пиридин	8,62	107	106, 66, 92	53501	0,9998
3,5-диметил-пиридин	11,46	107	106, 79	30561	0,9997
2,4,6-триметил-пиридин	12,46	121	79, 120, 106	80398	0,9998
2,3,5-триметил-пиридин	14,28	121	120, 79, 106	46117	0,9992

Ввиду невозможности хроматографического разделения 3-метилпиридина и 4-метилпиридина определялась суммарная концентрация аналитов.

2.9 Анализ методом пиролитической двумерной газовой хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения.

В стеклянную чашку отбирали 150 мкг торфа, которая далее помещалась в стеклянный лайнер для чашек и отправлялась в автосамплер. Далее роботизированный автосамплер помещал данный держатель с чашкой в программируемый инжектор с предварительно установленным модулем для пиролиза, в котором происходила пиролиз. Температура программируемого инжектора была постоянной и составляла 300 °С. Пиролиз осуществлялся при температуре 500 °С в течение 1 мин. Продукты пиролиза попадали на хроматографическую колонку для дальнейшего анализа напрямую, без криофокусирования.

Параметры хроматографического разделения: газ-носитель – гелий (марка 6,0), скорость потока – 1,3 мл/мин. Ввод осуществлялся при температуре 300 °С. Пробы вводили в режиме деления потока 1:10. Температурная программа термостата: начальная температура 40 °С, изотерма 2 мин, подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 300 °С, выдержка при конечной температуре 4 мин. Температурная программа второй колонки и модулятора аналогична первой, за исключением начальной температуры – на всех стадиях она была выше на 10 °С и 15 °С, соответственно. Температура трансферной линии 325 °С. Общее время анализа – 58 мин.

Детектирование осуществлялось с помощью масс-детектора в режиме сканирования в диапазоне m/z от 35 до 900. Скорость сканирования 60 спектров в секунду. Тип ионизации – электронный удар (70 эВ). Температура ионного источника – 250 °С.

Метод внешнего стандарта был использован для количественного определения восьми стандартов пиридина и его производных (табл. 6). Для этого 1 мкл пробы смеси стандартов с концентрацией 1 мкг/мл непосредственно вводили в инжектор пиролизера при температуре 300 °С, продукты пиролиза попадали в хроматографическую колонку без

криофокусирования и анализировались в тех же условиях, что и при анализе образцов торфа.

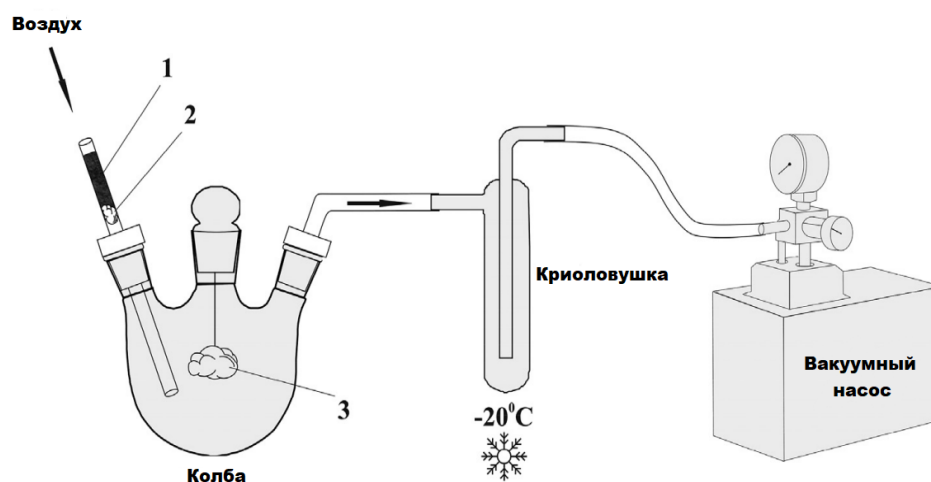
Таблица 6. Основные параметры разделения и количественного определения пиридинов методом ГХ-ГХ/МСВР.

Название	Время удержания (1-й / 2-й) колонки, с	Формула	Аналитический ион, m/z
Пиридин	202 / 2,936	C ₅ H ₅ N	79,0416
2-метилпиридин	274 / 3,162	C ₆ H ₇ N	93,0573
3-метилпиридин + 4-метилпиридин	322/3,536	C ₆ H ₇ N	93,0573
2,6-диметилпиридин	354/3,383	C ₇ H ₉ N	107,0729
3,5-диметилпиридин	426/ 3,655	C ₇ H ₉ N	107,0728
3,4-диметилпиридин	482/ 4,063	C ₇ H ₉ N	107,0729
2,4,6-триметилпиридин	530/3,638	C ₈ H ₁₁ N	121,0886
2,3,6-триметилпиридин	626/4,012	C ₈ H ₁₁ N	121,0886

2.10 Моделирование горения торфа и анализ образующихся продуктов

При проведении экспериментов для исследования продуктов сжигания при моделировании процесса горения торфа использовали специально сконструированную установку по сжиганию торфа (рис. 11), состоящая из трехгорлой круглодонной колбы объемом 250 мл, в центре которой была подвешена минеральная вата, увлажненная деионизованной водой (1 мл) (3); крио-ловушки (стеклянного барботера), охлажденной до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ смесью льда и соли (NaCl); стеклянной трубки с пробкой из минеральной ваты (2) (10 см длина трубки, внутренний диаметр 4 мм) заполненной образцом торфа массой 360–380 мг; мембранного вакуумного насоса с регулятором давления.

После включения вакуумного насоса, в колбе создавался небольшой вакуум, вследствие чего воздушный поток проходил через слой торфа в стеклянной трубке. После поджига образца торфа на внешнем конце зона горения (тления) перемещалась вдоль трубки в течение ~ 1 мин. В результате чего продукты сгорания торфа проходили через пробку из минеральной ваты, улавливающей самые крупные частицы аэрозоля, далее входили в колбу и частично поглощались смоченной водой минеральной ватой, а затем количественно конденсировались в крио-ловушке.



1—стеклянная трубка; 2—минеральная ватка; 3—минеральная ватка с водой

Рисунок 11 – Установка для сжигания торфа.

В результате эксперимента были получены следующие образцы продуктов сгорания:

Образец 1. Экстракт минеральной ватной пробки (2) из стеклянной трубки.

Вату замачивали в 5 мл дихлорметана в течение 5 мин. Полученный экстракт отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия и концентрировали до 1 мл в потоке азота (99,999%) в стеклянной конической вialsе с использованием концентратора образцов Reacti-Therm / Reacti-Var (Thermo Scientific, США). Этот образец представляет в основном продукты сгорания, адсорбированные на крупных частицах сажи.

Образец 2. Смывы с внутренней поверхности трехгорлой круглодонной колбы.

Внутренние стенки колбы промывали 10 мл дихлорметана. Полученный раствор концентрировали до 1 мл, используя ту же процедуру, что и для образца 1. Этот образец представляет собой в основном мелкие аэрозольные частицы, осажденные на поверхности стекла.

Образец 3. Экстракт влажной минеральной ватки (3) из колбы.

Влажную вату, после нахождения в атмосфере продуктов горения отжимали в стеклянную вialsу на 10 мл. Раствор гидроксида натрия добавляли

к водному образцу для доведения рН до ~ 12 для перевода основных N-содержащих соединений в молекулярную форму. Затем добавляли хлорид натрия до насыщения и 5 мл дихлорметана, который использовали для экстракции аналитов. После встряхивания в течение 10 мин и разделения слоев органическую фазу сушили безводным сульфатом натрия и концентрировали до 1 мл, используя ту же процедуру, что и для образца 1.

Образец 4. Этот образец представляет газообразные продукты горения торфа и мелкие аэрозольные частицы, конденсировавшиеся в крио-ловушке. Содержимое криоловушки без размораживания заливали 10 мл дихлорметана и затем доводили до комнатной температуры. После сушки над безводным сульфатом натрия раствор концентрировали до 1 мл, используя ту же процедуру, что и для образца 1.

Для количественного определения девяти целевых веществ в этих пробах использовали метод внутреннего стандарта. Для этого к 1 мл каждого образца добавляли 10 мкл раствора внутреннего стандарта в дихлорметине с концентрацией 100 мкг/мл. Время удерживания (t_R), точные значения m/z соответствующих ионов и их коэффициенты отклика представлены в таблице 7.

Таблица 7. Время удерживания, количественные ионы и коэффициенты отклика пиридина и его производных, используемых в качестве стандартов в анализах ГХ-ГХ/МСВР продуктов сгорания торфа.

Название	Фактор отклика	Время удержания (1-й / 2-й) колонки, с	Аналитический ион, m/z
Пиридин- d_5	1,00	336 / 0,571	84,0729
Пиридин	1,19	336 / 2,165	79,0416
2-метилпиридин	1,39	450 / 2,250	93,0573
3-метилпиридин	2,26	522 / 2,350	93,0573
4-метилпиридин	2,26	522 / 2,350	93,0573
2,6-диметил-пиридин	1,65	564 / 2,280	107,073
3,5-диметил-пиридин	0,83	732 / 2,430	107,073
2,4,6-триметил-пиридин	1,54	762 / 2,335	121,0886
2,3,5-триметил-пиридин	0,88	882 / 2,420	121,0886
3-гидроксипиридин	2,47	960 / 2,554	95,0366

Полученные образцы с внутренним стандартом концентрацией 1 мкг/мл анализировали методом двумерной хроматомасс-спектрометрии.

Параметры хроматографического разделения: газ-носитель – гелий (марка 6,0), скорость потока – 1,3 мл/мин. Ввод образцов с внутренним стандартом после стадии модельного эксперимента осуществлялся при температуре 250 °С, в режиме деления потока (3:1). Температурная программа термостата по первой колонке: начальная температура 40°С, изотерма 2 мин, подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 300 °С, выдержка при конечной температуре 5 мин. Температурная программа по второй колонке: начальная температура 75 °С, изотерма 2 мин, подъем температуры со скоростью 5 °С/мин до 335 °С, выдержка при конечной температуре 5 мин. Температура трансферной линии 320 °С. Общее время анализа – 59 мин.

Детектирование осуществлялось с помощью времяпролетного масс-анализатора в режиме сканирования в диапазоне масс от 15 до 1000 m/z. Тип ионизации – электронный удар (70 эВ). Температура ионного источника – 250°С.

Количественная оценка девяти целевых веществ, при анализе продуктов горения торфа была выполнена методом внутреннего стандарта. Проводился последовательный хроматографический анализ полученных образцов с добавлением внутреннего стандарта.

2.11 Анализ водных образцов методом твердофазной микроэкстракции с перемешиванием – термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения

Термодесорбция осуществлялась 10 мин при 300 °С для магнитов основе ПДМС, при 220 °С для магнитов на основе ПЭГ.

Объем вводимой пробы для полученных экстрактов в ходе твердофазной экстракции и жидкость-жидкостной экстракции составлял 1 мкл.

Параметры хроматомасс-спектрометрического анализа для всех методов (ТФЭ, ЖЖЭ, ТФМЭ с перемешиванием) были идентичны: газ-носитель – гелий (99,9999 %, НИИКМ, Россия). Ввод пробы с делением потока 1:2, скорость подачи газа носителя 1,3 мл/мин, начальная температура термостата 30 °С выдерживалась 1 мин, затем повышалась до 300 °С со скоростью 5 °С/мин и выдерживалась 5 мин. Температура трансферной линии 300°С, источника ионов 250 °С. Режим ионизации – ионизация электронами (70эВ). Масс-спектр записывался в диапазоне масс 35–700 Да при разрешении 30 000 (M/ΔM, при m/z 200). Управление прибором, сбор и обработка данных осуществлялись с использованием программного обеспечения Xcalibur и TraceFinder (Thermo, США).

3. НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В АРКТИЧЕСКОМ СНЕГЕ

3.1. Компонентный состав поллютантов в пробах снега, отобранных на архипелаге Новая Земля

3.1.1 Предварительные эксперименты и обоснование применения двумерной газовой хроматографии.

Спецификой нецелевого скрининга является отсутствие предварительной информации о составе исследуемого объекта. Когда общее количество соединений в смеси превышает несколько сотен, выбор лучших хроматографических условий становится ключевым фактором. Применение нами современных методов обработки хроматомасс-спектрометрических данных, описанных выше, обеспечило получение высококачественных масс-спектров, в то время как измерения точных масс молекулярных и фрагментных ионов позволило провести идентификацию аналитов [68]. Тем не менее, в некоторых случаях лишь применение двумерной хроматографии позволило добиться надежной идентификации аналитов. Например, разделение в одномерном режиме газовой хроматографии образца снега, отобранного на территории мыса Белый нос (Ненецкий АО), обеспечило правильную форму пика №63 (рис. 12) с временем удерживания 425,5 с. Для полученного масс-спектра было найдено наилучшее совпадение в библиотеке масс-спектров (рис. 13). При этом, хотя лучшие найденные совпадения с библиотечными данными имели хорошие степени соответствия (более 700), детальное исследование масс-спектра выявило ряд ионов, которые не могли быть связаны друг с другом исходя из их элементных составов.

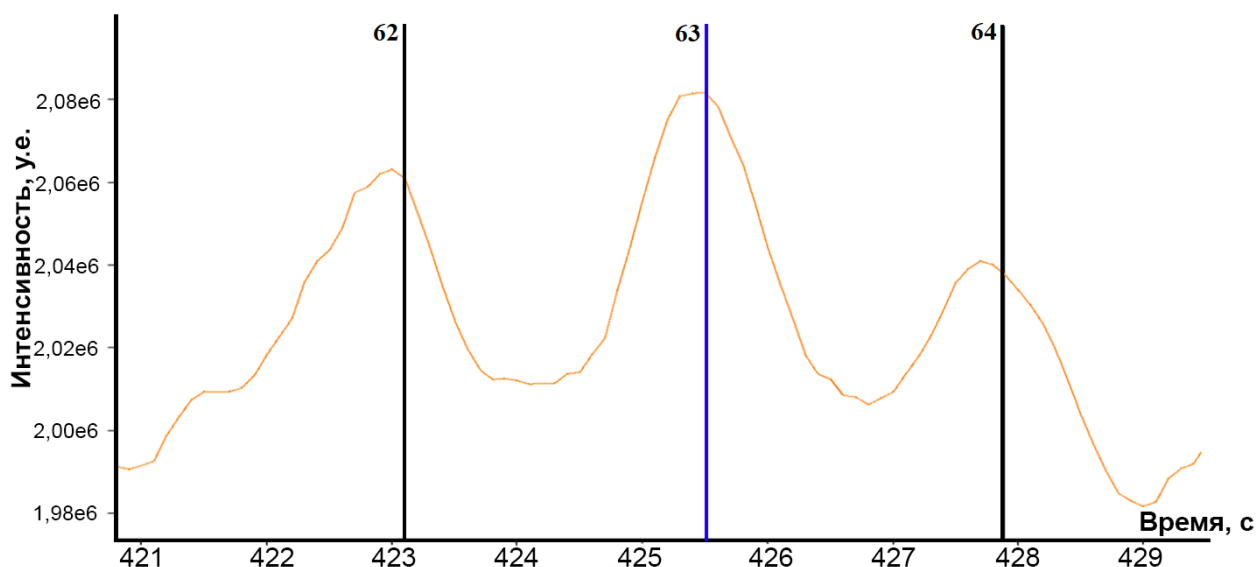


Рисунок 12 – Фрагмент хроматограммы экстракта снега (м. Белый нос) по полному ионному току.

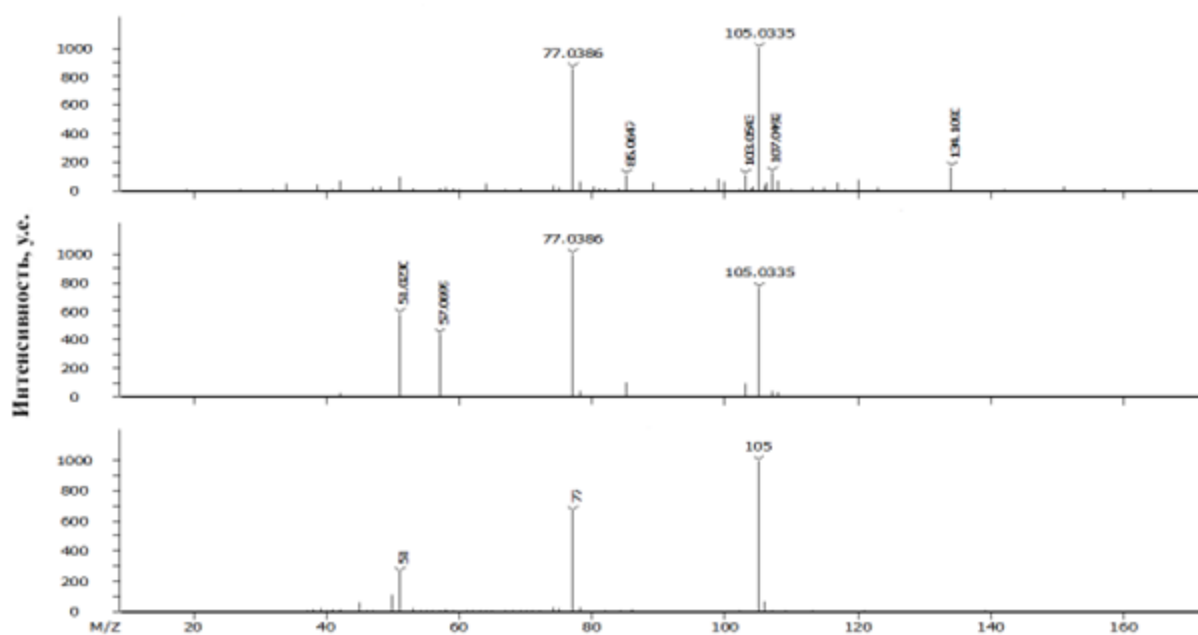


Рисунок 13 – Масс-спектры хроматографического пика с временем удерживания 425,5 с. В пробе БН 1: экспериментальный (сверху), деконволюционный (в середине), библиотечный с наилучшим совпадением (снизу).

Применение двумерной газовой хроматографии позволило выделить из индивидуального пика (рис 12), 4 различных компонента (рис 13). Дальнейшая обработка данных, сопровождаемая деконволюцией, поиском в библиотеке и анализом фрагментных ионов, привела к обнаружению и идентификации 5

различных соединений (рис 14–19): гексаметилциклотрисилоксана (компонент фазы колонки), разветвленного алкана, (1-метилпропил)бензола, ацетофенона и соединения с элементарным составом C_7H_8O . Последний компонент имел очень низкое сходство с библиотечным спектром. Однако, принимая во внимание его элементарный состав, время удерживания и некоторые фрагментные ионы, мы предполагаем, что можно было идентифицировать его как *o*-крезол. Таким образом, была достигнута идентификация 5 антропогенных загрязнителей вместо одного ложноположительного результата.

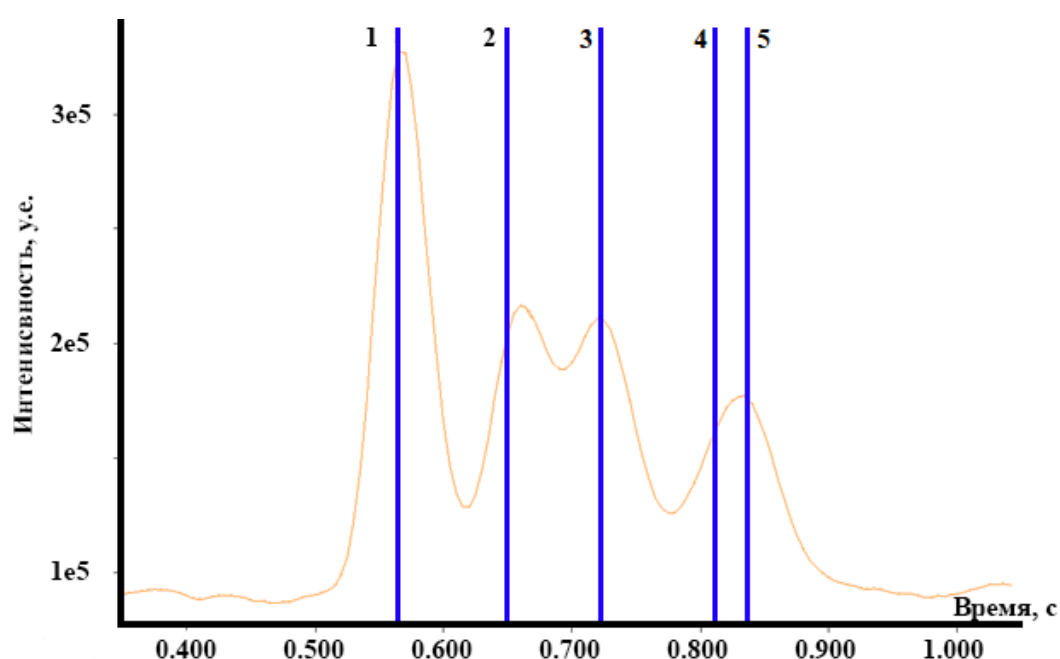


Рисунок 14 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца снега (м. Белый нос) на второй колонке при времени удерживания на первой колонке 425,5 с.

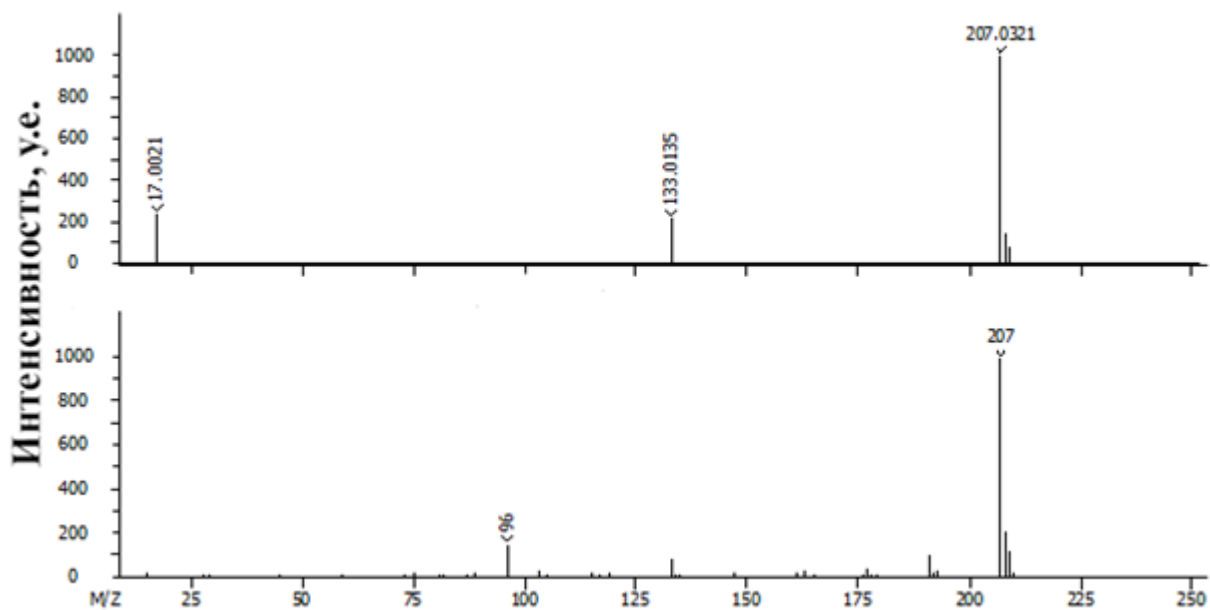


Рисунок 15 – Масс-спектры гексаметилциклотрисилоксана в образце снега (м. Белый нос): деконволюционный (сверху), лучшее совпадение с библиотечным масс-спектром (снизу).

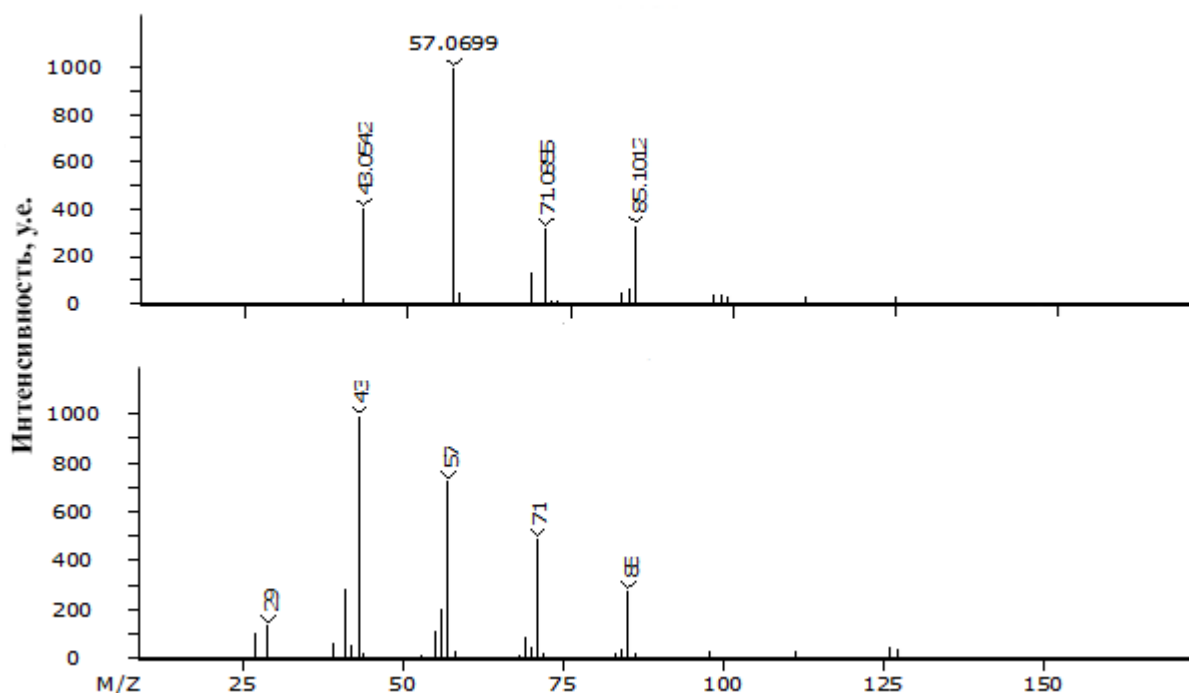


Рисунок 16 – Масс-спектры алкана в образце снега (м. Белый нос) (время удерживания на 1-ой колонке 425,5 с: деконволюционный (сверху), лучшее совпадение с библиотекой масс-спектров (снизу).

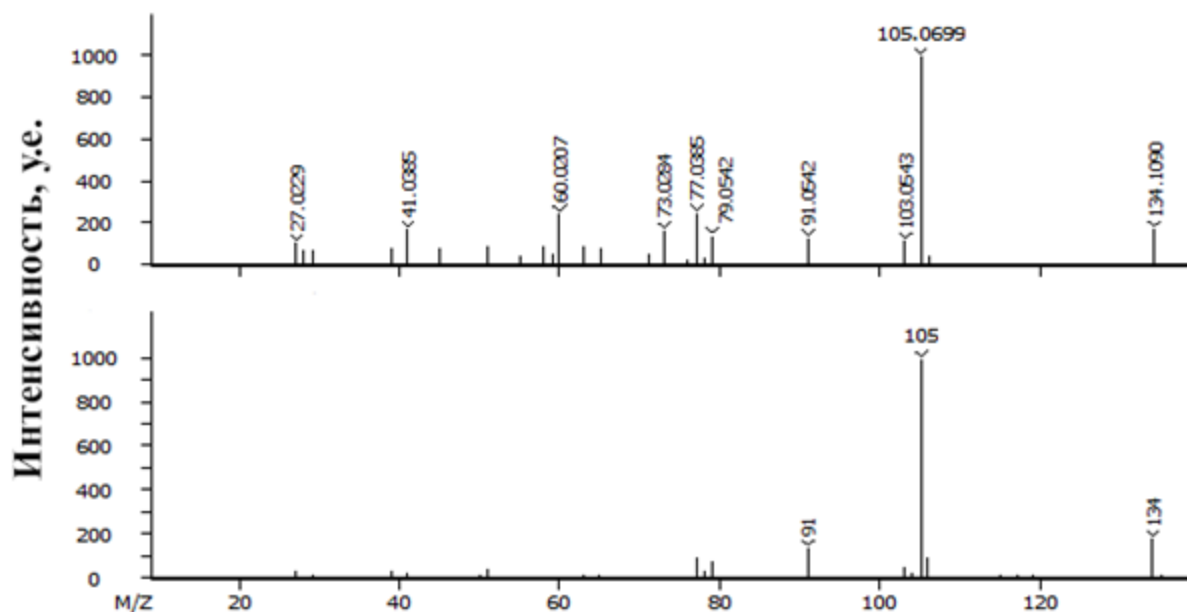


Рисунок 17 – Масс-спектр метилпропилбензола в образце снега (м. Белый нос) (время удерживания на 1-ой колонке 425,5 с.): Деконволюционный (сверху), лучшее совпадение с библиотекой масс-спектров (снизу).

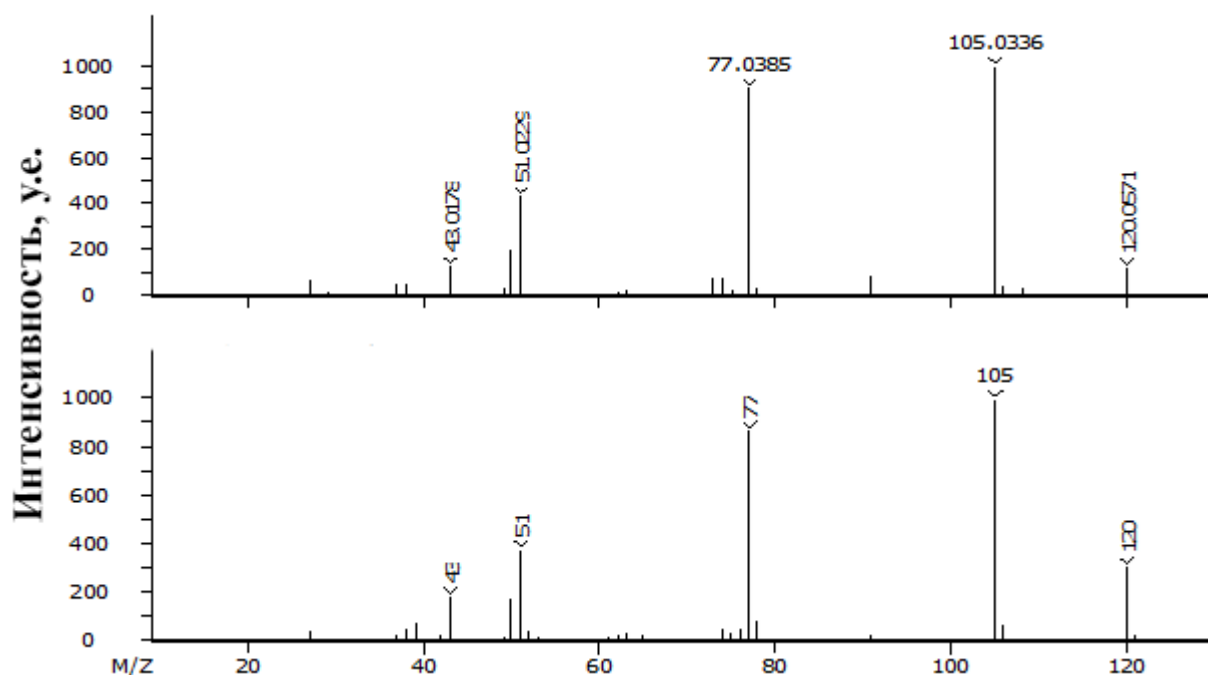


Рисунок 18 – Масс-спектр ацетофенона в образце снега (м. Белый нос) (время удерживания на 1-ой колонке 425,5 с.): Деконволюционный (сверху), лучшее совпадение с библиотекой масс-спектров (снизу).

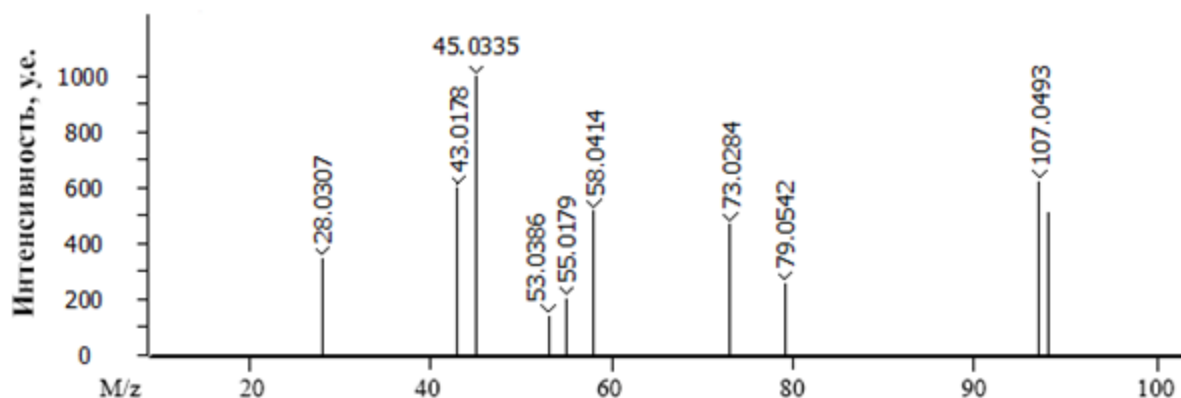


Рисунок 19 – Деконволюционный масс-спектр соединения C_7H_8O в образце снега (м. Белый нос) (время удерживания на 1-ой колонке 425,5 с.).

В ходе проведения эксперимента было выдвинуто предположение о присутствии органических поллютантов на стенках стеклянных банок, в которых находился талый снег. Для проверки данного предположения был проведен дополнительный эксперимент. В ходе данного эксперимента был произведен смыв со стенок стеклянной банки дихлорметаном в том же количестве, что и в методике пробоподготовки, далее полученный экстракт исследовался с теми же параметрами, описанными в методике анализа. По результатам данного эксперимента не было выявлено каких-либо соединений отсутствующих в экспериментальных пробах талой воды (рис.20).

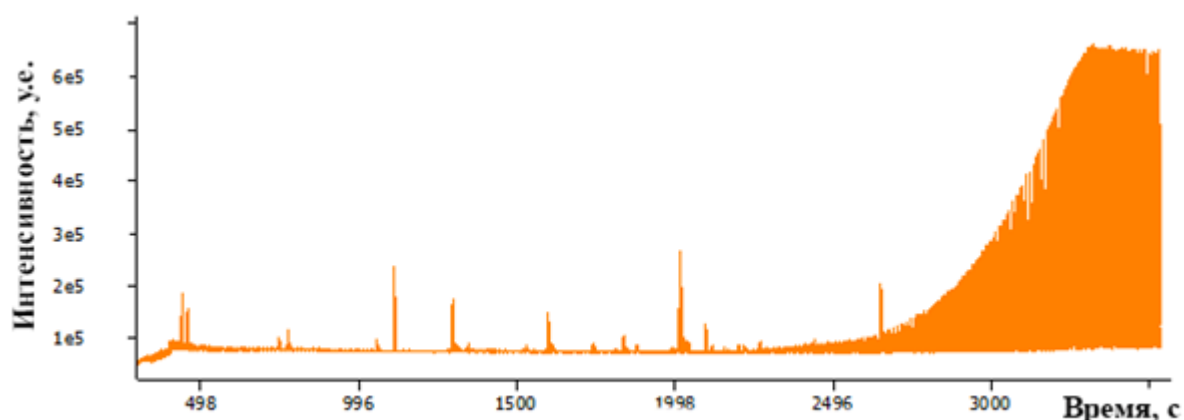


Рисунок 20 – Хроматограмма (полный ионный ток) полученная в результате эксперимента смыва дихлорметаном стенок стеклянной банки.

Перед проведением анализа талой воды была исследована проба сравнения в виде деионизованной воды. В результате исследования данного образца обнаружено большое количество веществ, внесенных на стадии пробоподготовки, а также возможно внесенных во время экспедиции (данная проба была провезена по всему маршруту и находилась в герметичной посуде, а также не вскрывалась в течение всей экспедиции). Данные компоненты были учтены при идентификации экотоксикантов в пробах талой воды. (Рисунок 21,22).

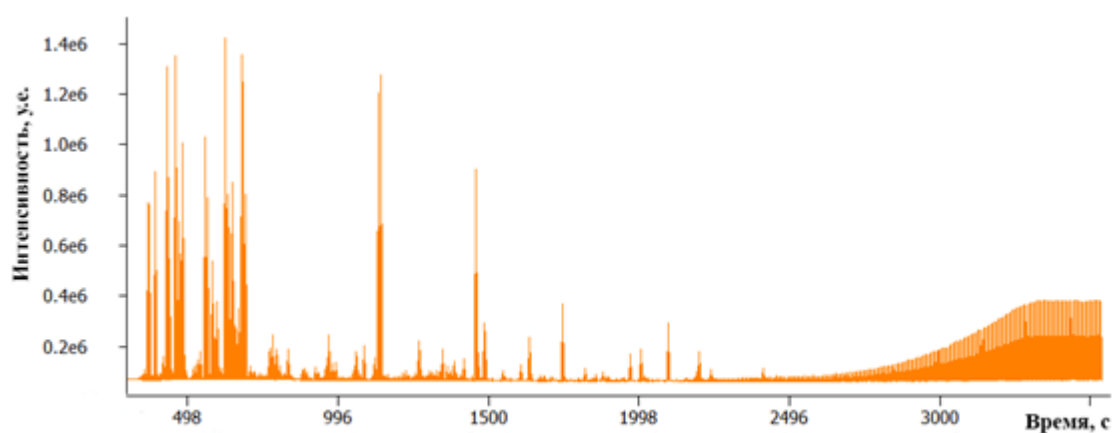


Рисунок 21 – Хроматограмма (полный ионный ток) экстракта деионизованной воды.

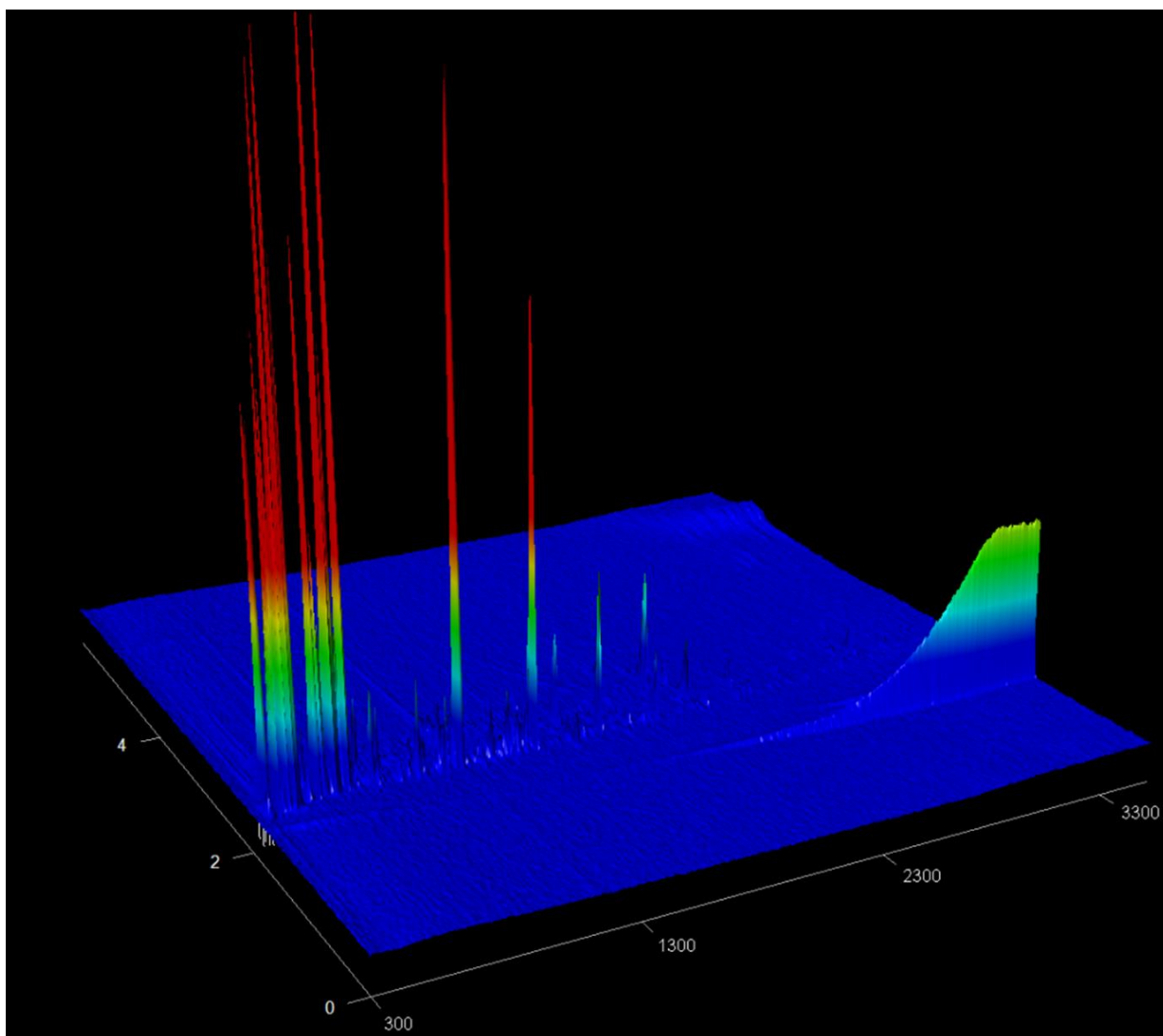


Рисунок 22 – Хроматограмма (полный ионный ток) экстракта деионизованной воды (2D), ось x – время удерживания по первой колонке, с; ось y – время удерживания по второй колонке, с; ось z – интенсивность, у.е.

3.1.2 Результаты анализа проб талой воды.

В ходе исследования образца талой воды особое внимание уделялось поиску экологически значимых и приоритетных органических ксенобиотиков (фенолов, пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, хлорорганических соединений). Было обнаружено большое количество различных соединений (около 120) (табл. 8). Количественное содержание приоритетных поллютантов представлено в таблице 9.

Таблица 8 – Обнаруженные соединения в пробах снега.

Название соединения	Время удерживания, с	Макка-1	Макка-2	Варнек-1	Варнек-2	Варнек-3	Иност-1	Иност-2	Иност-3	Вайгач-1	Вайгач-2	Вайгач-3	Бнос-3	Бнос-2	МЖ-1	МЖ-2	МЖ-3	РГ-1	РГ-2	РГ-3
Метил пропионат	156.4											+								
3-пентанон	194.0	+			+	+		+	+	+	+									
Спирт	218.5		+									+								
Кетон	221.9		+																	
Альдегид	222.2														+					
Пиридин	228.0	+			+							+			+					
Алкиловый эфир муравьиной кислоты	240.4	+																		
Изобутил ацетат	245.1		+																	
Бутановая кислота	248.0		+		+							+								
Кетон	250.5		+																	
N,N-диметилформамид	251.5		+									+			+					
Спирт	263.0						+	+	+								+		+	
2-бутеновая кислота	277.5						+													
3-фуральдегид	287.8														+					
Метилловый эфир жирной кислоты	293.0	+	+																	
Пентановая кислота	312.9	+	+	+	+				+	+		+			+					
Трибромметан	321.8		+									+		+	+					
Кетон	322.3														+					
1,4-диоксан-2-ол	326.8				+															
2-бутоксизтанол	331.7		+									+			+					
Бутиролактон	338.0	+			+															

Продолжение таблицы 8.

2(5H)-фуранон	338.7	+	+	+	+			+	+	+	+	+				+				
Алкилкарбоновая кислота	346.1	+			+					+										
Кетон	359.6	+																		
Кетон	364.1	+																		
Полиоксиалкиленовое производное	366.3	+	+		+															
Гексановая кислота	369.9	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+			+	+		+		
Фенол	374.9	+	+	+	+	+			+	+		+	+		+	+		+	+	
Кетон	378.9				+	+			+											
Нафталин	379.2		+								+	+								
β-пинен	381.7	+	+																	
Полиоксиалкиленовое производное	382.3	+	+	+	+															
2-этил-1-гексанол	401.3			+	+	+		+	+	+		+				+	+		+	
Полиоксиалкиленовое производное	393.8	+			+															
D-лимонен	405.0	+	+										+		+					+
3-метилфенол	406.7				+							+								
Бензиловый спирт	407.0								+	+										
Полиоксиалкиленовое производное	409.2	+			+															
Дихлорбутен	409.8	+			+							+								
Эфир жирной кислоты	415.1		+																	
Гептановая кислота	420.8	+	+	+	+			+	+							+				
Транс-декагидронафталин	421.9											+		+	+					
α,α-диметилбензолметанол	434.0		+		+		+		+	+		+	+					+		+
2-этилгексановая кислота	442.7	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	
Цис-декагидронафталин	445.3														+					

Продолжение таблицы 8.

Полиоксиалкиленовое производное	445.4	+	+	+	+	+		+	+			+							
Триэтиловый эфир фосфорной кислоты	449.5						+												
2-метил-транс-декалин	450.1											+			+				
1-метилдекагидронафталин	458.7	+	+									+							
Полиоксиалкиленовое производное	458.9							+											
Полиоксиалкиленовое производное	459.0					+													
Производное 2(3Н)-фуранона	463.7	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+
Жирная кислота	467.7			+	+	+		+	+	+	+	+			+	+			
1,2,3,4-тетрагидронафталин	475.3		+												+				
Производное 2(3Н)-фуранона	481.6	+	+		+	+	+	+		+	+							+	
3,4-диметилфенол	483.6									+									
Жирная кислота	487.9					+			+										
Эфир жирной кислоты	489.1			+	+	+	+		+	+		+	+					+	+
Феноксизтанол	498.2	+	+		+						+	+			+	+			
Полиоксиалкиленовое производное	498.9	+	+		+														
Полиоксиалкиленовое производное	499.5			+															
1,2,3-пропантриол, 1-ацетат	503.0						+	+					+		+			+	+
Кетон	504.6		+															+	
Нафтен	507.7	+	+																
Полиоксиалкиленовое производное	511.5	+	+	+															
Жирная кислота	511.6					+		+	+	+		+			+	+			
Полиоксиалкиленовое производное	518.5			+															

Продолжение таблицы 8.

Полиоксиалкиленовое производное	524.5			+	+							+				+				
Полиоксиалкиленовое производное	526.0															+				
Полиоксиалкиленовое производное	530.4	+	+	+	+			+	+		+	+				+				
Нафтен	532.3	+	+		+							+								
Кетон	535.0	+	+		+					+										
Фталевый ангидрид	543.4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	
Амин	545.8																		+	
Триацетин	546.3						+	+					+		+	+		+	+	+
Жирная кислота	552.5	+	+	+	+				+		+	+				+				
1(3H)-изобензофуранон	558.3	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+								
Эфир жирной кислоты	557.0																		+	
Полиоксиалкиленовое производное	568.2	+	+					+	+	+	+	+			+					
Альдегид	577.4					+		+	+	+	+									
Нафталан	578.5																		+	
Полиоксиалкиленовое производное	578.6														+					
Метилловый эфир жирной кислоты	583.6	+	+			+			+	+	+	+			+	+				
Этилнафталин	587.6	+	+	+	+	+				+					+					
Диметилфталат	595.7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
Терпеноид	599.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+				+	+
Полиоксиалкиленовое производное	611.9	+	+	+	+			+												
Метилловый эфир жирной кислоты	616.5	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+							+	+

Продолжение таблицы 8.

Полиоксиалкиленовое производное	621.6			+		+		+	+	+	+	+			+		+	+		
Полиоксиалкиленовое производное	630.4																		+	
Алкилбензол	635.1																	+		
Полиоксиалкиленовое производное	630.3	+	+	+	+	+		+	+		+	+								
Полиоксиалкиленовое производное	637.1	+	+	+	+			+	+	+	+	+			+	+		+	+	
Этиловый эфир жирной кислоты	640.9	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+			+	+		+	+	
2-п-толилпиридин	660.2															+				
Полиоксиалкиленовое производное	669.9			+	+			+			+	+				+				
Терпеноид	674.4							+	+	+	+	+				+		+		
Фталат	698.9	+	+	+		+	+			+	+	+				+			+	
Производное 2(3H)-фуранона	707.1						+	+		+	+									
Полиоксиалкиленовое производное	709.6	+	+	+	+															
Полиоксиалкиленовое производное	710.1											+								
Терпеноид	720.4	+	+	+			+			+	+				+			+		
Полиоксиалкиленовое производное	722.5								+							+				
Гексадекановая кислота	758.5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
Метилвый эфир жирной кислоты	762.9									+								+	+	
Полиоксиалкиленовое производное	794.7	+	+	+	+					+	+	+				+				
Полиоксиалкиленовое производное	799.6	+		+	+				+	+	+	+								
Полиоксиалкиленовое производное	803.1			+						+										

Продолжение таблицы 8.

Флуорантен	807.9															+	+				
Терпеноид	814.0			+	+		+	+	+	+	+	+				+	+		+		
Амид жирной кислоты	822.4																		+		
Пирен	824.3																+				
Трибутилцитрат	824.5						+						+			+			+		+
Терпеноид	826.4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+							+		
Трибутилацетилцитрат	842.1						+						+			+			+		+
Полиоксиалкиленовое производное	871.2	+	+	+	+			+		+	+	+					+				
Амид жирной кислоты	872.3						+						+			+			+		+
Амид жирной кислоты	874.9																		+		
Терпеноид	884.0			+	+			+											+		
Фталат	915.2											+									
Бис-(2-этилгексил)фталат	931.1																				+
Амид жирной кислоты	938.8	+	+		+	+	+	+	+			+	+						+	+	
Амид жирной кислоты	941.0	+			+	+			+			+	+						+		
Амид жирной кислоты	945.9						+		+			+	+								
Полиоксиалкиленовое производное	967.4	+	+	+				+				+									
Производное 1,2-циклогександикарбоновой кислоты	1016.6							+						+							
Производное 1,2-циклогександикарбоновой кислоты	1020.5							+						+							
Амид жирной кислоты	1029.5	+	+	+	+	+	+		+	+		+	+			+	+	+	+	+	+
Амид жирной кислоты	1039.9						+	+				+	+								
карбонильные соединения		жирные кислоты и сложные эфиры				спирты и эфиры				амиды и другие N-содержащие соединения				другие разнообразные соединения				«+» – означает обнаружение этого соединения в образце			

Таблица 9 – Содержание приоритетных загрязняющих веществ в пробах арктического снега, отобранных на архипелаге Новая Земля, нг/кг.

Пробы\ Компоненты		А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К
Макка	1	400	н/о	140	81	10	30	н/о	50	1	1
	2	320	3	210	120	12	н/о	н/о	60	2	2
Варнек	1	н/о	н/о	570	200	32	20	н/о	50	3	1
	2	1100	н/о	540	380	22	240	н/о	50	3	1
	3	н/о	н/о	40	9	5	н/о	н/о	40	2	2
Вайгач	1	н/о	н/о	290	57	26	н/о	540	40	2	2
	2	н/о	н/о	50	н/о	н/о	н/о	н/о	30	2	2
	3	150	1	1502	67	11	70	80	50	3	2
Иност	1	н/о	н/о	н/о	н/о	10	н/о	н/о	н/о	2	2
	2	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	2	2
	3	н/о	н/о	60	17	80	2	н/о	30	2	1
МЖ	1	70	10	120	48	6	н/о	10	50	20	10
	2	н/о	н/о	70	12	7	н/о	н/о	40	30	20
	3	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	10	4
Бнос	1	н/о	н/о	н/о	38	4	н/о	н/о	н/о	2	1
	2	160	1	н/о	62	20	н/о	н/о	100	20	1
	3	н/о	н/о	30	3	н/о	н/о	н/о	20	1	0.1
РГ	1	н/о	н/о	20	20	н/о	н/о	н/о	20	н/о	н/о
	2	н/о	н/о	70	17	20	н/о	н/о	30	н/о	н/о
	3	н/о	н/о	100	н/о	н/о	н/о	н/о	40	2	н/о

А – пиридин, Б – бромформ, В – фенол, Г – бензиловый спирт, Д – 3-метилфенол, Е – дихлорбутен, Ж – 3,4-диметилфенол, З – диметилфталат, И – флуорантен, К – пирен, н/о – не обнаружено.

Обнаружение трибромметана (бромформа) выглядело довольно сомнительным на первый взгляд, точная масса молекулярного иона, определенная с помощью прибора с высоким разрешением, подтвердила его

правильную идентификацию. Появление бромформа в различных водных средах обычно связывается с его естественным происхождением, а не с антропогенными факторами [107]. Синтез естественного бромформа в открытых океанах в основном связан с фитопланктоном, который содержит фермент бромпероксидазу. Этот фермент участвует в реакции окисления бромид-аниона в присутствии пероксида водорода. За этим процессом следует освобождение молекулы брома, действующей как галогенирующий реагент для растворенных органических соединений. Поскольку мы не наблюдали ряд других галогенированных соединений, обычно обнаруживаемых в списке СОЗ, разумно предположить, что обнаруженный бромформ действительно относится к природным источникам.

Появление фенолов, включая бензиловый спирт, представляется вполне логичным. Они являются действительно широко распространенными загрязнителями и могут быть перенесены в арктические районы с юга. Они осаждаются на поверхности снега в результате эффекта «холодного пальца» [108] и из-за низкой температуры они сохраняются в снегу в течение длительного времени. Более того, они могут быть продуктами окислительных процессов, происходящих в бактериях или в атмосфере [109]. Следует отметить, что уровни концентраций фенола довольно высоки.

Фталаты являются одними из самых распространенных загрязнителей окружающей среды в наши дни. Будучи очень стабильными и широко используемыми в качестве пластификаторов, они обнаруживаются в образцах окружающей среды во всем мире. При этом самые распространенные дибутил- и бис- (2-этил) фталаты не учитывались, поскольку они были обнаружены в пробах сравнения в том же количестве. Присутствие диметилфталата может быть объяснено его высокой летучестью по сравнению с другими представителями данного класса поллютантов (температура кипения 283 °С) и его активному использованию в различных противомоскитных препаратах, которые очень популярны на северных территориях России.

Как ни странно, в изученных пробах нами не было обнаружено значительных количеств ПАУ. Большинство из них были исключены из рассмотрения, поскольку они присутствовали в образцах сравнения, хотя и в очень низких концентрациях. Единственными ПАУ, обнаруженными на более высоких уровнях концентрации, были флуорантен и пирен в пробах снега, отобранных на Мысе Желания. Аналогично, этилнафталин был обнаружен как единственный представитель алкилированных ПАУ. Помимо упомянутых представителей ПАУ, были обнаружены такие углеводороды как лимонен и пинен (природные соединения растительного происхождения), а также тетрагидро- и декагидронафталин (составляющие топлив). Другие соединения этого класса либо присутствовали в количествах ниже предела обнаружения, либо были окислены.

Триэтилфосфат является единственным представителем фосфорорганических соединений, обнаруженных в образцах снега, хотя в природных водах в окрестностях г. Архангельска нами обнаруживались трифенилфосфат, трис-(2-хлорэтил) фосфат и некоторые другие. Он используется в промышленности как пластификатор, растворитель, антипирен, катализатор и т. Д. Триэтилфосфат все чаще встречается в окружающей среде, являясь одним из загрязняющих веществ, уровень концентраций которых в воздухе ежегодно увеличивается [108]. Поскольку триэтилфосфат является наиболее летучим в этой группе распространенных фосфороорганических соединений (температура кипения 215 °С), его атмосферный перенос на большие расстояния становится наиболее вероятным.

Подавляющее большинство идентифицированных соединений относится к классу кислородсодержащих соединений, то есть к продуктам окисления различных углеводов. Обнаруженные нами жирные кислоты (5 соединений) и 3 жирных эфира могут быть помещены в отдельную подгруппу. Наибольший вклад в их общее количество (рис. 23) вносится кислотами с малыми молекулярными массами (бутановая, пентановая, гексановая). Они

могут рассматриваться как биогенные соединения, продукты гидролиза липидов или продукты окисления алифатических углеводов [21]. Отсутствие других жирных кислот с более длинной углеродной цепью, вероятно, означает высокий уровень деградации углеводов в условиях интенсивного ультрафиолетового облучения в течение полярного дня и возможностью биodeградации.

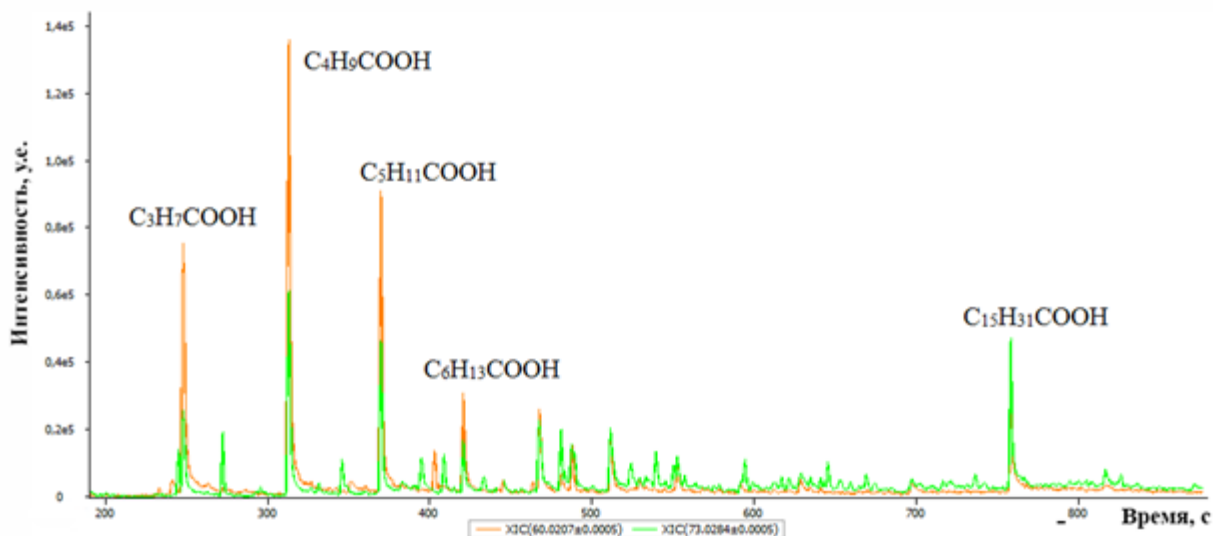


Рисунок 23 – Масс-хроматограмма экстракта снега по выбранным фрагментам ионам с m/z 60.0207 и 73.0284, специфичных для жирных кислот.

Еще одна обнаруженная группа кислородсодержащих соединений включает производные фурана. Ее появление может быть связано с деградацией целлюлозы или других углеводов во время сжигания биомассы или пиролиза, например, в ходе лесных пожаров [110].

Среди индивидуальных кислородсодержащих соединений можно отметить также этил-4-этоксibenзоат, трибутилцитрат, трибутилацетилцитрат и триацетин или триацетилглицерин. Первое соединение используется для ингибирования полимеризации α -олефинов [111], вторые 2 соединения используют как красители и пластификаторы в пластиковых и резиновых изделиях, являющиеся альтернативой фталатам. Триацетин является широко

используемым веществом, известным как пластификатор, растворитель, пищевая добавка. Еще одно специфическое применение триацетина связано с изготовлением топливных присадок, обладающих антидетонационным эффектом. Особенно активно он используется при производстве топлив, предназначенных для применения при низких температурах. Последний источник можно рассматривать как наиболее вероятный для арктических регионов.

Наиболее широко представленная группа соединений, обнаруженная в арктических образцах, включает вещества, идентифицированные библиотекой NIST 14 как полиэтиленгликоли или этоксилированные гликоли. Степень сходства с библиотечными спектрами во всех случаях была довольно высокой, а соответствующие хроматографические пики являлись весьма интенсивными (рис. 24).

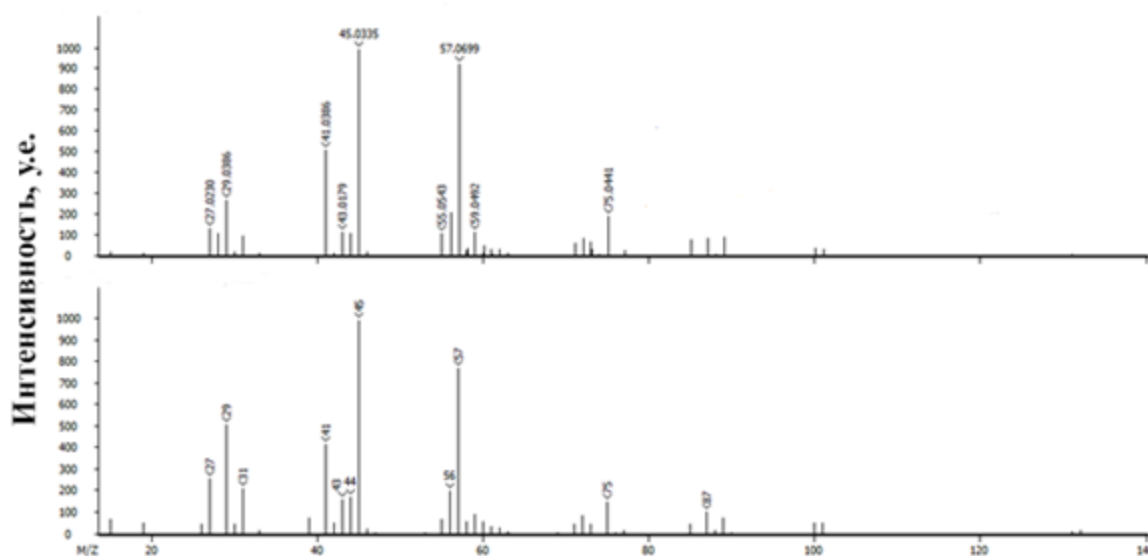


Рисунок 24 – Масс-спектры соединения с временем удерживания 480.9 с. В пробе Мака 2: деконволюционный (верхний), библиотечный с максимальной степенью соответствия для 2-(2-бутоксидокси) этанола (внизу).

Первым объяснением их присутствия в исследованных пробах являлось загрязнение моющими средствами из лабораторной посуды. Однако эти соединения не присутствовали в соответствующих бланках и определенно

представляли собой компоненты образцов снега. На самом деле, данные анализы не могут быть полиэтиленгликолями, элюирующимися из хроматографической колонки вследствие их нелетучести. Для установления их природы нами использованы данные, полученные недавно Райаном Роджерсом с сотрудниками [112–115]. Изучая продукты долговременной трансформации углеводов в Мексиканском заливе методом масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса, они обнаружили многочисленную группу полиоксигенированных углеводов со степенью ненасыщенности 0, что означает отсутствие двойных связей или циклов в их структуре. Авторы объяснили образование этих соединений физико-химической и микробиологической трансформацией алифатических углеводов со стохастическим распределением атомов кислорода в алифатической цепи. Таким образом, по всей видимости, что мы имеем дело с арктическими образцами с аналогичным классом органических соединений, образование которых может происходить под действием УФ-облучения.

Азотсодержащие соединения были представлены амидами и пиридином. Кроме диметилформамида, обнаруженного в 3 образцах, 9 амидов жирных кислот присутствовали в большинстве образцов. Их концентрации были не такими высокими. В любом случае это является довольно интересным фактом, поскольку недавно нами установлено присутствие галогенированных жирных амидов в качестве нового класса побочных продуктов дезинфекции воды. [116] Порядка десяти таких соединений были идентифицированы в водопроводной воде г. Архангельска. Их предшественниками являются ненасыщенные жирные амиды. Выдвинуты две гипотезы о происхождении этих соединений. Либо они присутствуют в природных водах, либо выделяются на станции водоподготовки из каких-либо используемых в технологии пластиков (используются в качестве пластификаторов и смазывающих добавок при формовании изделий) и антикоррозионных составов. Обнаружение жирных амидов в образцах снега определенно поддерживает версию естественного загрязнения воды.

Обнаружение пиридина было довольно неожиданным. Однако точная масса молекулярного иона и время удерживания, совпадающее с использованным стандартом пиридина, не оставляют сомнений в правильной идентификации. Пиридины — это гетероциклические соединения, широко используются в качестве субстратов для синтеза в фармацевтической, агрохимической и красильной промышленности. Процессы обработки угля и производство топлива, являются одними из основных антропогенных источников пиридина в атмосфере [117]. При этом, пиридин и его производные (в том числе, алкилпиридины), могут образовываться в результате пиролиза никотина и других растительных алкалоидов [118]. Следовательно, лесные и торфяные пожары, а также в целом пиролиз биомассы может объяснять их источник появления в Арктическом снеге. Пиридины становятся довольно распространенными загрязнителями окружающей среды. Так, недавно алкилпиридины были обнаружены в образцах снега в Москве [108].

Таким образом, анализ снежного покрова на островах архипелага Новая Земля выявил наличие более ста органических загрязнителей [119]. Обычно наблюдаемые в пробах окружающей среды галогенированные органические соединения, фталаты, ПАУ слабо присутствовали в исследованных пробах. Было обнаружено и количественно определено только десять соединений из списка приоритетных загрязнителей Агентства по охране окружающей среды США. Помимо антропогенных веществ, ожидаемых в пробах окружающей среды, были обнаружены некоторые окисленные органические соединения, идентифицированные как полиалкоксилированные спирты. Фотоокисление алифатических углеводов рассматривалось как один из наиболее вероятных путей их появления в пробах арктического снега. Обнаруженный пиридин, предположительно, может образовываться, как в результате антропогенной деятельности человека, так и за счет горения биомассы. Некоторые из обнаруженных соединений были выявлены как индикаторы процессов горения биомассы, которые, вероятно, можно рассматривать как один из основных источников загрязнения.

3.2 Компонентный состав поллютантов в пробах снега, отобранных на архипелаге Земля Франца-Иосифа

Архипелаг Земля Франца-Иосифа является наиболее близкой к полюсу островной территорией и, в отличие от островов архипелага Новая Земля, практически не подвержен какой-либо хозяйственной деятельности человека. В связи с этим, состав атмосферных поллютантов, депонированных в снеге, должен определяться в основном дальним переносом, а не наличием локальных источников загрязнения. В связи с этим, изучение образцов снега, отобранных на островах архипелага, представляет исключительный интерес, тем более с учетом труднодоступности Земли Франца-Иосифа, и, как следствие, практически полного отсутствия каких-либо литературных данных о загрязнении воздушной среды в данном районе. На восполнение данного пробела была направлена проведенная работа по отбору проб снега на островах архипелага.

Хроматограммы экстрактов проб снега, отобранных на архипелаге Земля Франца-Иосифа, отличались существенно меньшим количеством детектируемых компонентов по сравнению с архипелагом Новая Земля и содержали до 100 хроматографических пиков (рис. 25–32). Надежная процедура количественного определения в соответствии с методом EPA 8270 была проведена для приоритетных загрязнителей (Список приоритетных загрязнителей в соответствии с Законом о чистой воде агентства по охране окружающей среды США). Однако, среди идентифицированных аналитов к ним относились лишь несколько соединений, прежде всего фталатов (диметил-, диэтил- и дибутилфталат). Их концентрации в пробах снега варьировались на порядок (10–300 нг/кг) и были несопоставимо выше, чем в контрольных пробах (менее 1 нг/кг) (табл. 10), что полностью исключает возможность контаминации фталатами в ходе процедур отбора и подготовки проб снега. Фталаты выступали в качестве основных поллютантов в более ранних исследованиях снега, дождя и аэрозолей облаков в России и Франции [120,

121], включая исследования проб снега, отобранных на архипелаге Новая Земля (раздел 3.1).

Количество диметилфталата в пробах снега, отобранных на архипелаге Земля Франца-Иосифа в среднем, составляет 10 нг/кг, что в несколько раз меньше, чем в пробах снега, отобранных на архипелаге Новая Земля (в среднем 50 нг/кг). Меньшее количество фталатов в пробах снега, отобранных на архипелаге Земля Франца-Иосифа, можно объяснить удаленностью данного архипелага от крупных материков, на которых осуществляется активная деятельность человека.

Поскольку количество обнаруженных приоритетных поллютантов было небольшим, мы сосредоточили свои усилия на нецелевом анализе.

Таблица 10 – Концентрации приоритетных загрязняющих веществ в пробах снега Земли Франца-Иосифа, нг/кг.

Название соединения	Проба							
	3	4	5	6	7	8	9	10
Диметилфталат	8.9	6.4	5.8	12	6.1	2.5	3.7	8.4
Диэтилфталат	8.9	12.2	34.1	7.4	5.5	3.9	4.4	5.9
Дибутилфталат	108	91.4	204	124	38.5	320	282	279

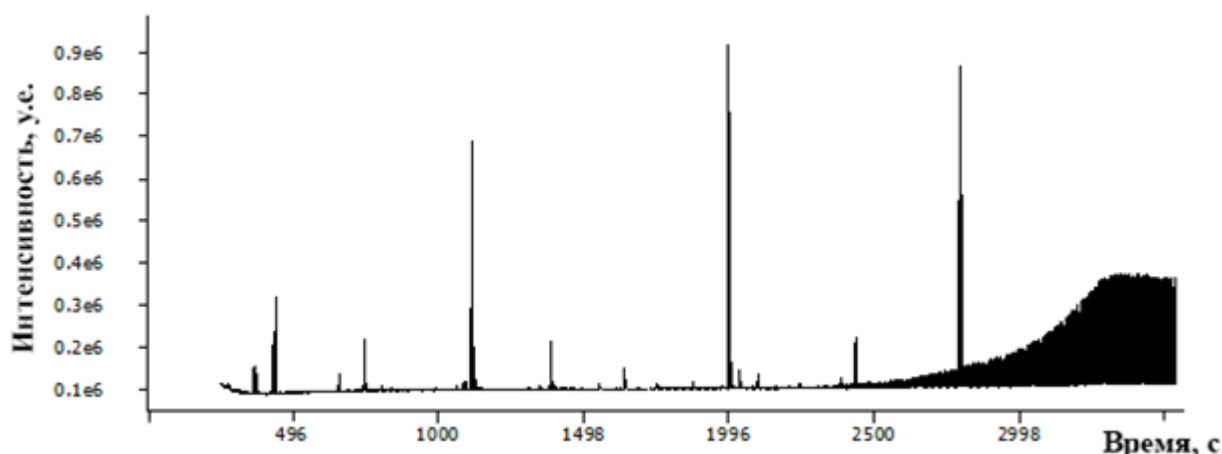


Рисунок 25 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца 3.

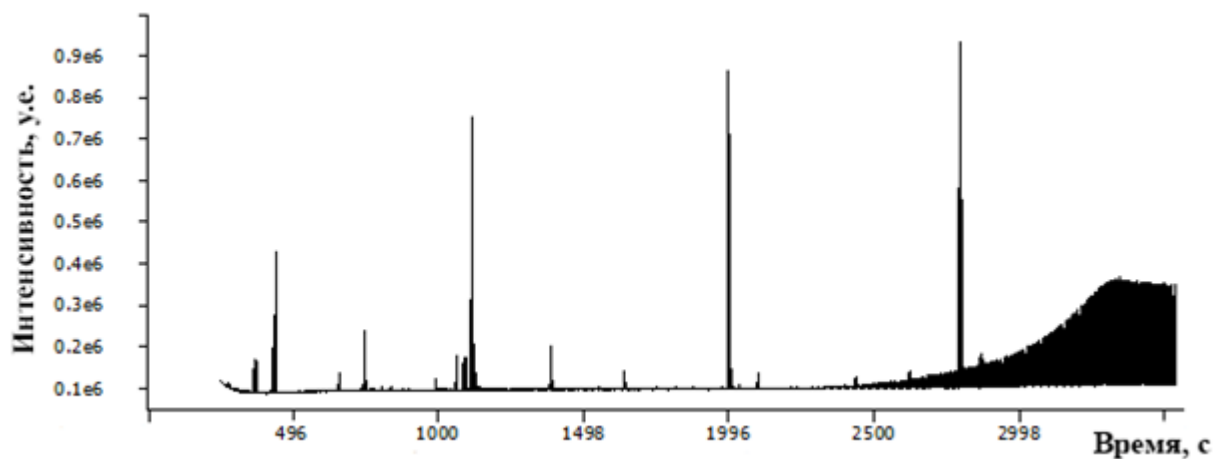


Рисунок 26 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца 4.

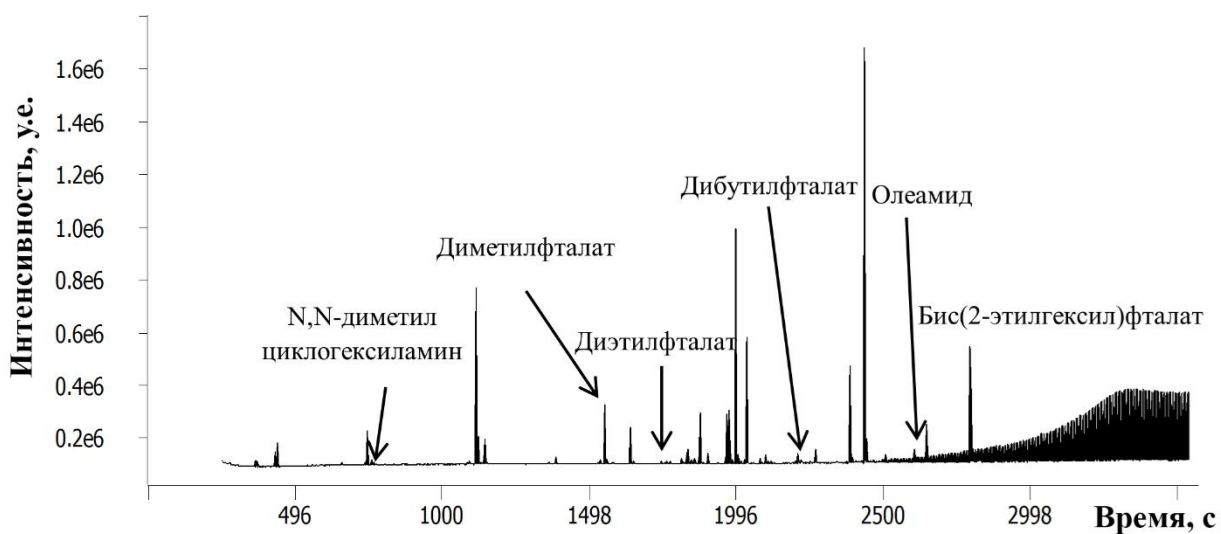


Рисунок 27 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца 5.

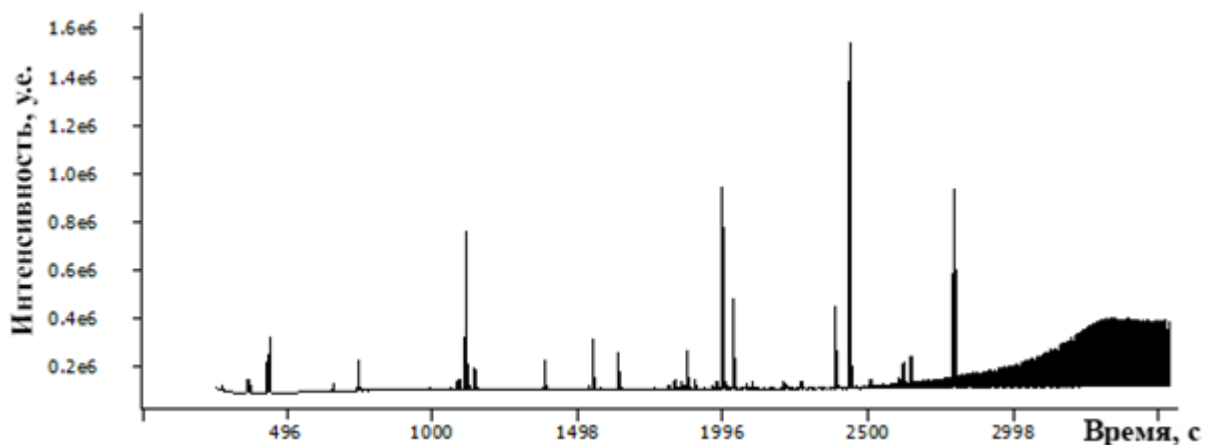


Рисунок 28 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца 6.

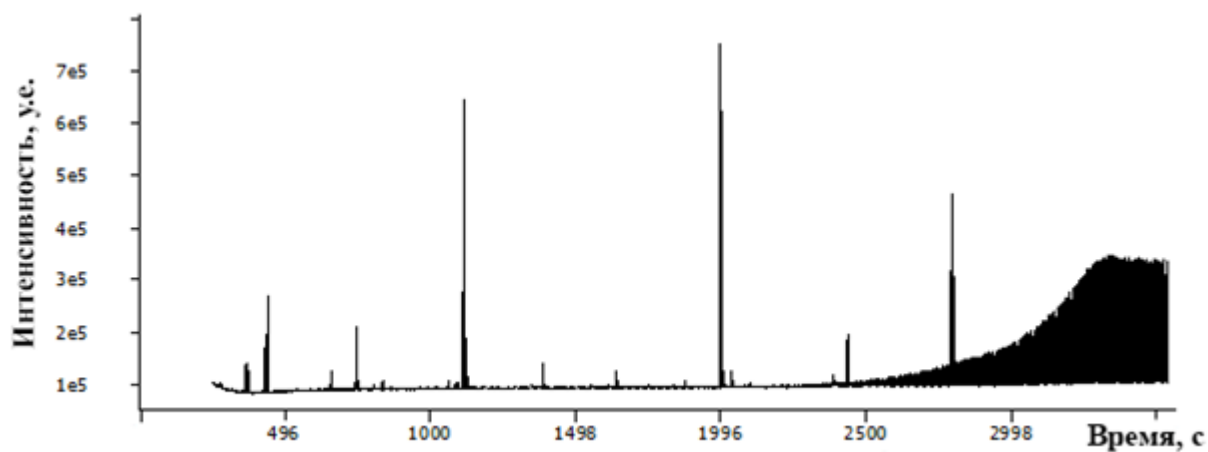


Рисунок 29 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца 7.

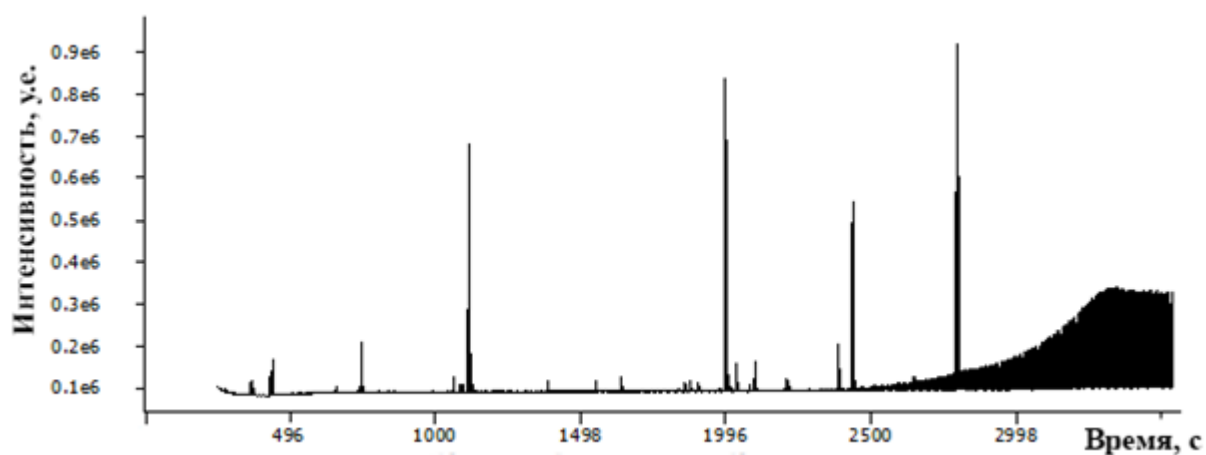


Рисунок 30 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца 8.

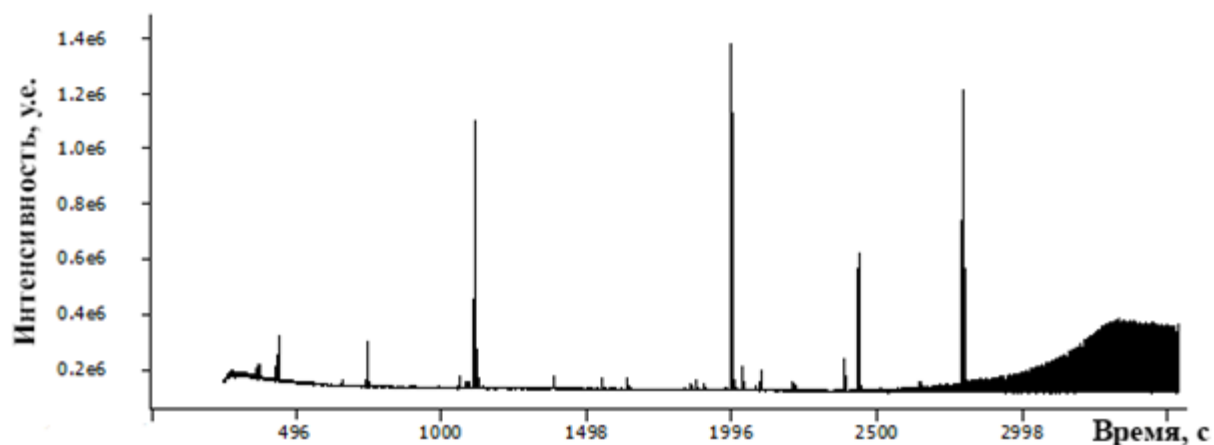


Рисунок 31 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца 9.

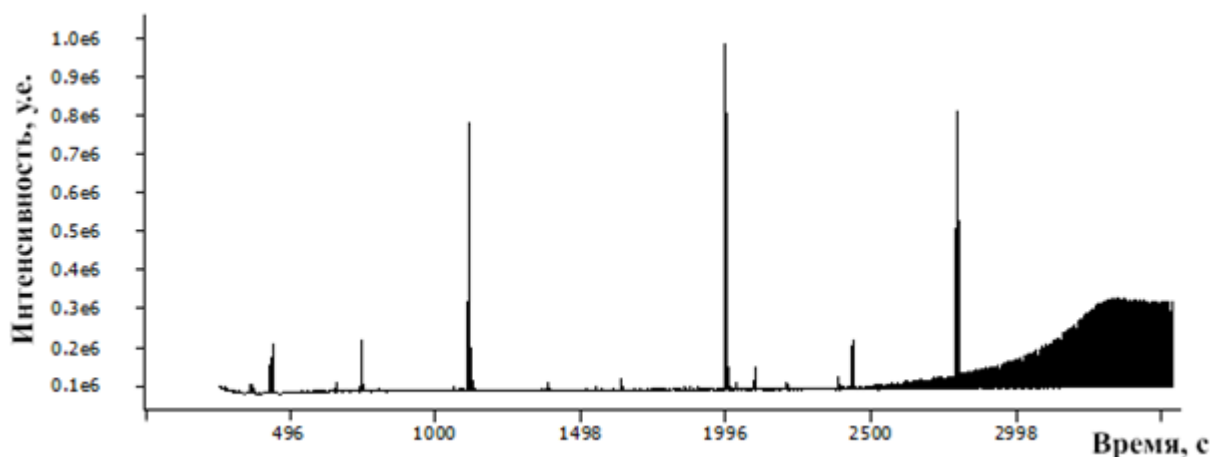


Рисунок 32 – Хроматограмма (полный ионный ток) образца 10.

Амиды жирных кислот не так часто обнаруживаются в объектах окружающей среды. Тем не менее, мы обнаружили их в пробах снега с архипелага Новая Земля (раздел 3.1.1) и природных вод реки Северная Двина в районе Архангельска [116]. В последнем случае они последовательно превращались в хлорированные и бромированные амиды жирных кислот при подготовке питьевой воды на станции водоподготовки. Последние можно рассматривать как новый класс побочных продуктов дезинфекции. В этом исследовании мы также обнаружили жирные амиды в образцах снега. Амиды жирных кислот в условиях ИЭ образуют характерный осколочный ион C_2H_5NO с m/z 59, возникающий в результате перегруппировки Маклафферти [122]. Таким образом, становится достаточно просто нанести их все сразу на одну выделенную ионную хроматограмму (рис. 33).

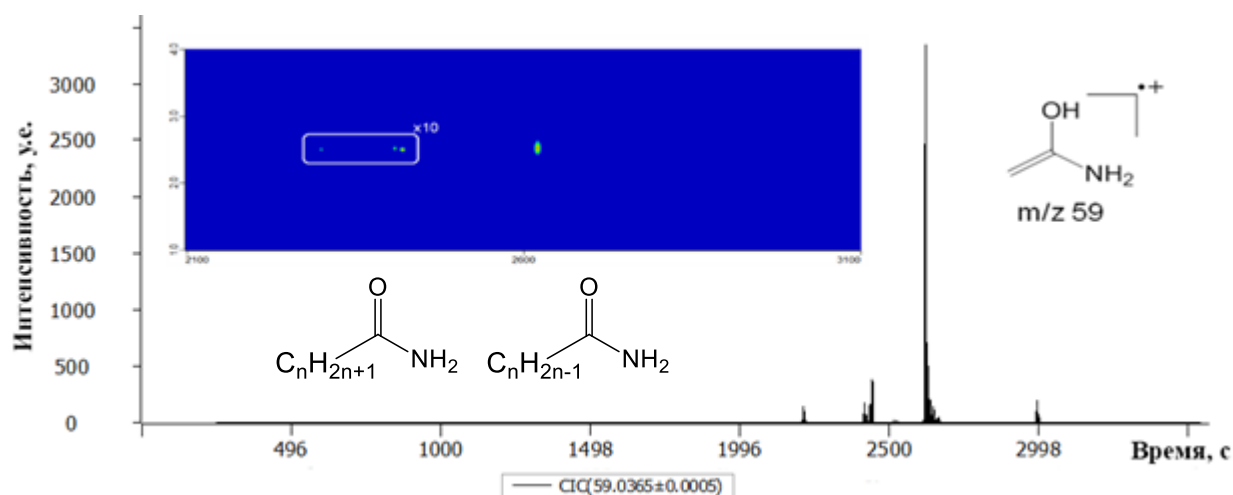


Рисунок 33 – Экстрагированная хроматограмма по выбранному иону (m/z 59.0365), характерному для жирных амидов (интенсивность в у.е.), в образце 5.

Молекулярные ионы амидов жирных кислот обычно отсутствуют, а фрагментарные ионы могут лишь свидетельствовать об их принадлежности к этому классу (рис. 34, m/z 59 и 72) или указывать на положение разветвления в ряде случаев [122]. Поскольку масс-спектры ИЭ жирных амидов выглядят очень похожими, идентификация с использованием только данных МС становится довольно сложной задачей. Мы смогли идентифицировать наиболее интенсивный пик на хроматограмме (рис. 48), используя доступный стандарт олеамида, который имел такое же время удерживания и масс-спектр (рис. 49). Этот факт подтверждает более ранние литературные данные, поскольку в распределении жирных амидов в донных отложениях [123], образцах ледяных кернов [124] и аэрозольных взвешах [125] преобладал олеамид. На рисунке 48 показаны пики, относящиеся к жирным амидам и имеющие почти одинаковое второе время удерживания (2t_R) 2,44–2,54 секунды на двумерной хроматограмме. Как было показано ранее [126], одинаковые «приведенные» индексы удерживания второй размерности (${}^2I(t)$), рассчитанные для группы пиков, свидетельствуют об одинаковом химическом происхождении соединений, представляющих гомологический ряд. Этот факт

еще больше убеждает в достоверности идентификации класса амидов жирных кислот.

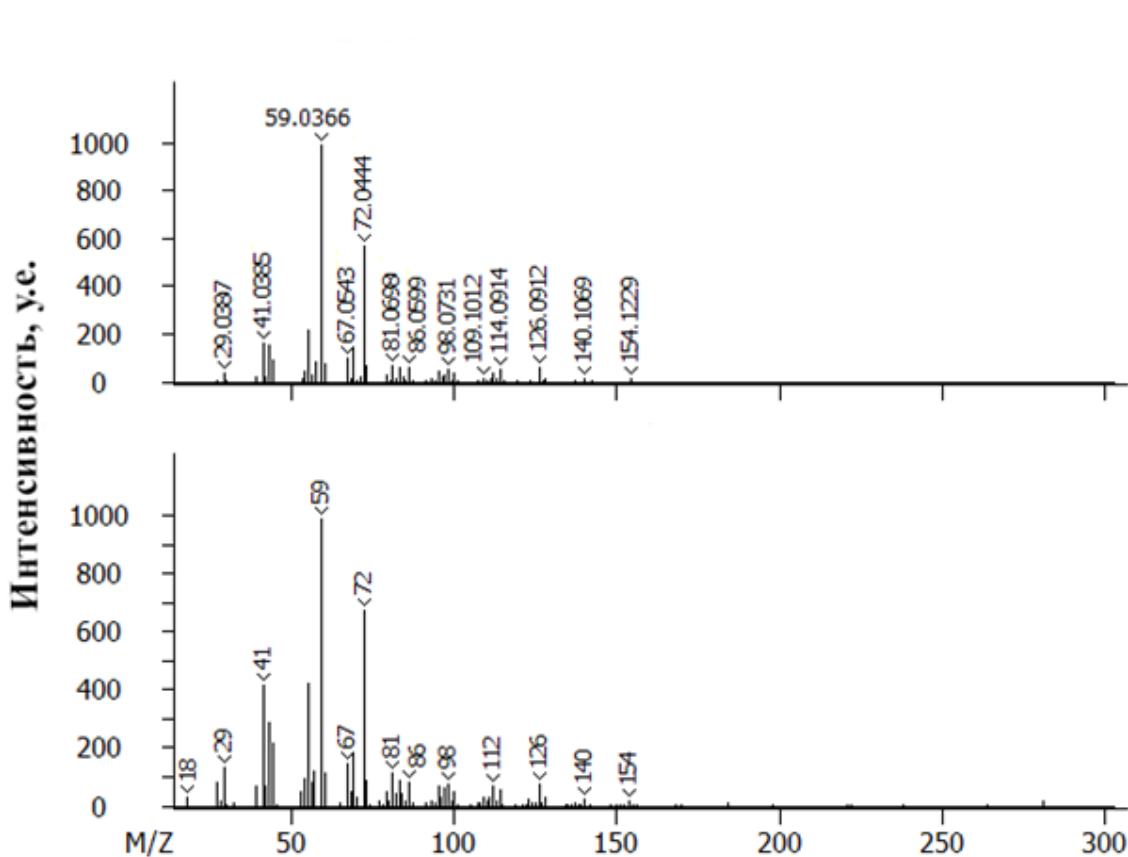


Рисунок 34 – Масс-спектр соединения в образце 5, идентифицированного как 9-октадеценамид (олеамид): экспериментальный спектр (сверху) и лучший результат из библиотеки NIST17 (снизу).

Присутствие длинноцепочечных амидов жирных кислот в окружающей среде может быть связано с природными и антропогенными источниками. Жирные амиды встречаются в природе, а источниками их происхождения можно считать микроводоросли [127] и травы [128]. Олеамид, более биологичный, чем другие ненасыщенные гомологи, может свидетельствовать о биогенезе водорослей [129]. Таким образом, его можно рассматривать как источник биомаркеров растительности вблизи ледяной шапки [124]. С другой стороны, жирные амиды могут быть получены в результате процессов горения, например, биомассы (измененные жирные кислоты воска листьев) [125]. Приготовление мяса с помощью прожарки на растительных маслах в

наибольшей степени способствуют образованию жирных амидов в выбросах. [130, 131]. Образование амидов жирных кислот можно также объяснить реакциями жирных кислот с аммиаком или солями аммония при горении (рис 35). Сам по себе аммиак является обычным компонентом выбросов в результате процессов разложения биомассы в почвах, очистных сооружений, отходов животноводства, удобрений на основе аммиака [132, 133] и процессов горения [134, 135].

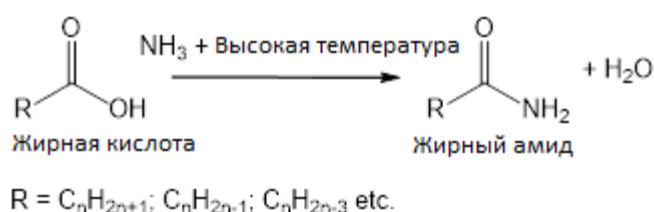


Рисунок 35 – Схема превращения жирных кислот в жирные амиды при высоких температурах.

Также, жирные амиды образуются в больших масштабах из-за реакций жирных кислот с аммиаком при высокой температуре и давлении с последующей дегидратацией. В качестве альтернативы их можно получить путем аммонолиза жирных эфиров [136]. Кроме того, происхождение амидов жирных кислот в арктической среде может быть связано с полимерами, поскольку они обычно добавляются в полимерные композиции в качестве твердого смазывающего слоя на поверхности, снижая трение/адгезию между полимером и контактирующими поверхностями [137]. Так как в 4 из 8 проб уровень олеамида был в 5 раз выше, чем в холостых пробах, мы могли исключить возможность его появления в результате контаминации при отборе или пробоподготовке. Поэтому, принимая во внимание все возможные источники, упомянутые выше, мы предлагаем рассматривать обнаруженные жирные амиды в пробах снега как маркеры сжигания биомассы или загрязнения пластиком. Последний может непосредственно присутствовать в отбираемых пробах снега в виде микрочастиц (микропластик) переносимых на большие расстояния с воздушными массами и морскими течениями.

В образцах снега 3 и 7 обнаружена очень необычная пара соединений – N,N-диметилциклогексиламин и диметилбензиламин. Оба были идентифицированы по высоким значениям степени соответствия библиотечному масс-спектру с использованием библиотеки NIST17, точного измерения массы молекулярных и структурно важных фрагментных ионов и с учетом известных моделей фрагментации органических соединений (рис. 36) [122]. После идентификации этих соединений, остальная часть хроматограммы была проанализирована на наличие каких-либо других N,N-диметиламинов или их производных путем построения экстрагированной масс-хроматограммы по характеристическому фрагментному иону с m/z 58,0651 $[C_3H_8N]^+$ (рис. 37).

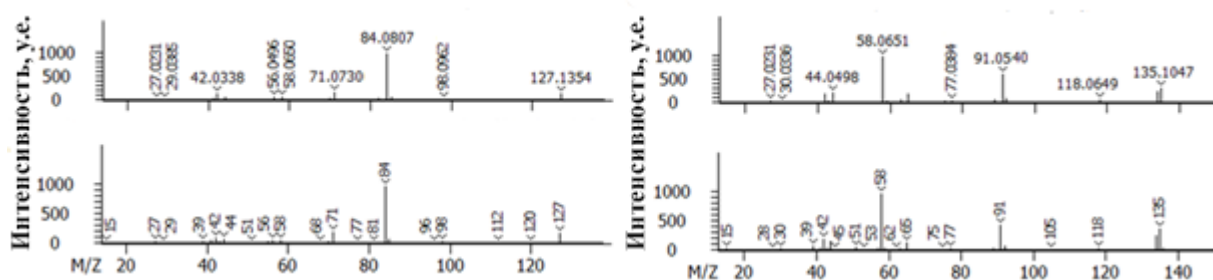


Рисунок 36 – Масс-спектры N,N-диметилциклогексиламина (слева) и диметилбензиламина (справа) в образце 5: экспериментальный масс-спектр (сверху) и лучшее совпадение библиотеки NIST17 (снизу).

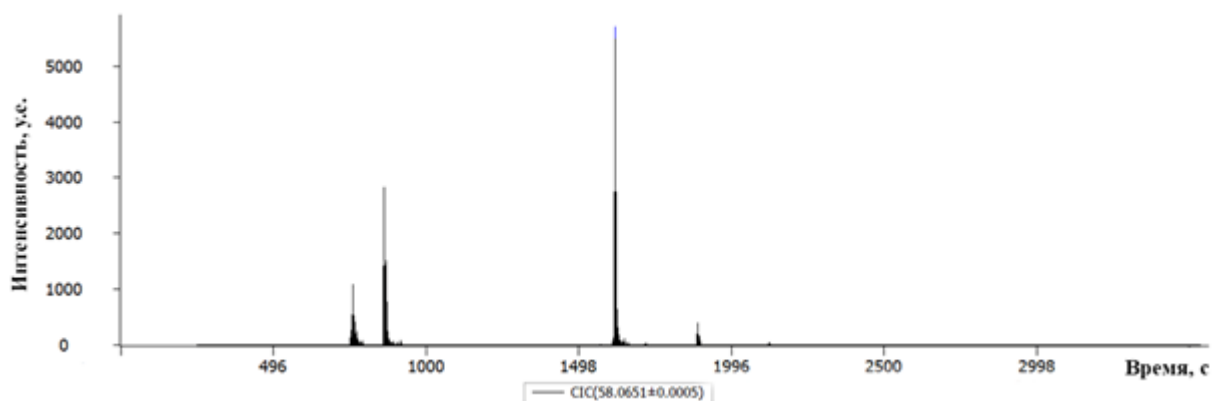


Рисунок 37 – Экстрагированная хроматограмма по выбранному иону (m/z 58,0651), характерный для производных диметилалкиламина (интенсивность в у.е.), в образце 5.

Помимо N,N -диметилциклогексиламина ($T_R = 760$ с) и N,N -диметилбензиламина (T_R 862 с) имеется еще один компонент аналогичной природы, дающий интенсивный пик при $T_R = 1618$ с. К сожалению, его масс-спектр (рис. 38) не информативен. Кроме очень интенсивного ионного пика с m/z 58,0651 почти отсутствуют другие родственные сигналы ионов. Так или иначе, этот тип масс-спектра представляет собой «визитную карточку» длинноцепочечных алкилдиметиламинов (NIST17).

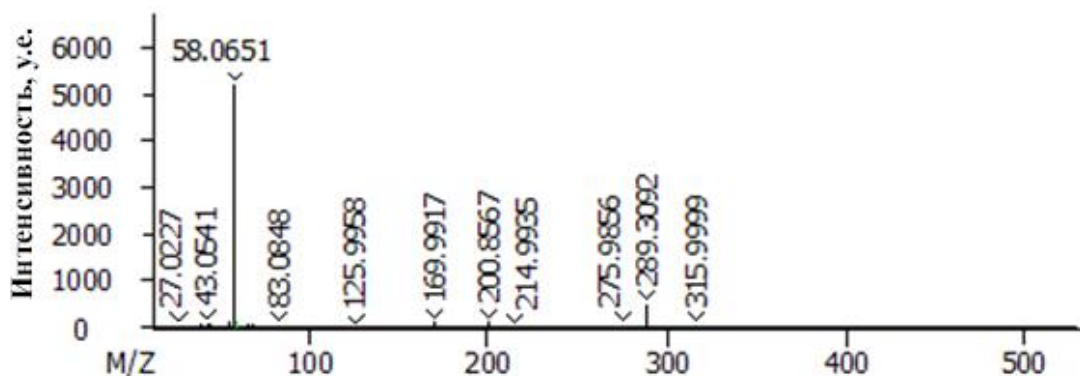


Рисунок 38 – Масс-спектр пика при T_R 1618 с в образце 5.

Идентифицированные N,N -диметиламины являются типичными промышленными соединениями. N,N -диметилбензиламин — многоцелевой химикат, используемый в сельском хозяйстве, производстве покрытий,

пластмасс, текстильных красителей, пигментов и т. д. Вероятно, он мог выщелачиваться из твердых отходов местных или отдаленных источников в воду, а затем осаждаться вместе со снегом. Другим источником этого соединения может быть хлорид бензалкония (БАК). Начиная с применения пиролитической газовой хроматографии для обнаружения четвертичных аммониевых соединений [138] было показано, что они разлагаются с образованием олефинов, бензилдиметиламинов и алкилдиметиламинов. Более поздний анализ поверхностно-активных веществ с помощью двухмерной газовой хроматографии и масс-спектрометрии выявил те же процессы, происходящие в инжекторе ГХ [139]. Все родственные БАК соединения предлагалось обнаруживать с помощью мониторинга масс m/z 58 ($[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$) и m/z 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$), и проверки молекулярных ионов третичных аминов, образующиеся при термическом разложении соответствующих веществ в инжекторе ГХ. Однако в нашем случае, соответствующие молекулярные ионы отсутствовали. Это может быть результатом низкой концентрации продуктов или работы с подлинным N,N -диметилбензиламином. Другая идея рассмотрения БАК как источника N,N -диметилбензиламина связана с его биodeградацией. Согласно литературным данным о биотрансформации БАК [140–142], бензилдиметиламин является первым интермедиатом при разложении БКЦ, образующимся за счет отщепления алкильной группы, связанной с четвертичным азотом. Далее бензилдиметиламин превращается в аммиак посредством процессов деметилирования и дебензилирования. БАК мог появиться в арктическом регионе благодаря его широкому применению в качестве поверхностно-активного вещества и дезинфицирующего реагента в различных средах [143].

С другой стороны, N,N -диметилциклогексиламин является менее применяемым веществом, в основном используемым в качестве растворителя, катализатора для полиуретановых систем, для производства наполнителей связующих, герметиков, пластификаторов и т.д. Можно лишь предположить,

что он выщелачивается также, как N,N-диметилбензиламин из твердых отходов, без какого-либо конкретного источника загрязнения.

Хотя работа была сосредоточена на нецелевом поиске известных загрязнителей, таких как фенолы, ПАУ, ПХБ, галогенсодержащие и другие приоритетные загрязнители, с использованием стандартов, практически ни один из них (за исключением трех диалкилфталатов) не был идентифицирован в пробах снега с Земли Франца-Иосифа. Нецелевой анализ снега выявил особый класс биомаркеров сжигания биомассы в этом регионе – амиды жирных кислот, среди которых основным компонентом является олеамид. Некоторые специфические азотсодержащие органические загрязнители (N,N-диметилциклогексиламин и N,N-диметилбензиламин) были идентифицированы в нескольких пробах [144].

4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ НЕПОЛНОГО ГОРЕНИЯ ТОРФА КАК ИСТОЧНИКА ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

В предыдущих исследованиях проб снега неожиданное обнаружение пиридина вызвало немало вопросов о его происхождении в атмосфере Арктики. Анализ литературных данных указывает на его возможное образование в атмосфере в результате антропогенной деятельности человека. Однако, значительный вклад могут вносить и природные источники загрязнения, к которым относятся, прежде всего, извержения вулканов и лесные пожары. Горение биомассы сопровождается эмиссией большого количества органических соединений и взвешенных частиц, являющихся в свою очередь потенциальными переносчиками сорбированных на их поверхности загрязнителей атмосферы [145]. Спецификой северных территорий, оказывающих наибольшее влияние на экологическое состояние Арктики, является преобладание торфяных болотных почв и, как следствие, распространенность торфяных пожаров. Если продукты сгорания древесины достаточно хорошо изучены, то в случае торфа имеются лишь отрывочные данные о возможности образования тех или иных классов соединений [146]. Для каждого региона характерен свой химический состав торфов различной степени разложения, что осложняет решение данной проблемы. Поэтому изучение компонентного состава продуктов горения торфа и установление влияния основных факторов, которые могут повлиять на данный процесс, является актуальным направлением для научных исследований в рамках исследования органических поллютантов в объектах окружающей среды Арктики.

4.1 Пиридин в окружающей среде

В течение нескольких лет, проводя нецелевой анализ различных образцов окружающей среды, мы и другие группы исследователей продолжаем находить пиридин, и его ближайшие гомологи и производные (C₁–C₃). Благодаря присутствию полярного гетероатома (азота) в ароматическом цикле

они лучше растворяются в воде, чем их карбоциклические аналоги, и могут легко проникать в грунтовую или дождевую воду. Эти соединения были надежно идентифицированы в образцах снега в Москве, собранных в 2011 и 2012 годах [108], и арктического архипелага Новая Земля, собранных в 2016 году, в дождевой воде, собранной в Москве в 2017 году [120] и в Чили в 2003-2015 гг [147], а также в облачных водах в центральной Франции [85]. Уровни содержания пиридина достигли значений мкг/л, в то время как метилпиридины были обнаружены в концентрации до сотен наногرامмов на литр.

В любом случае, источники пиридинов в окружающей среде достоверно не установлены. Пиридин и его производные могут рассматриваться как группа промышленных загрязнителей. Они образуются в угольной химии, присутствуют в сточных водах нефтехимических и фармацевтических предприятий и широко используются в качестве растворителей, красителей и пестицидов [148]. Промышленные источники, при которых происходит выброс пиридинов, хорошо известны, в этих производствах применяются различные подходы для минимизации отходов и выбросов пиридинов в окружающую среду. В настоящее время применение микроорганизмов представляет собой наиболее эффективный метод для минимизации отходов [149].

Производство самого пиридина началось уже давно, до 1950 года его получали единственным методом из каменноугольной смолы. Но так как содержание пиридина и его гомологов в смоле очень мало, были предложены различные синтетические методы.

Другим возможным источником пиридинов в атмосфере могут быть автомобильные выхлопы, поскольку наблюдаются аналогичные производные бензола. Данное направление более исследовано и установлено, что азот играет определяющую роль в образовании токсичных азотсодержащих веществ, при сжигании жидкого топлива [150]. Определенно, чем выше уровень азотсодержащих соединений в топливе, тем выше должен быть уровень пиридинов.

Гетероциклические ароматические соединения с одним атомом N были недавно идентифицированы в образцах аэрозоля для сжигания биомассы [151], и стоит отметить, что N-гетероциклы, включая пиридины, часто приписывают улетучиванию из растительного материала и пиролизу биополимеров [152–154]. Пиридин, 2- и 3-метилпиридины были идентифицированы и определены количественно с использованием ГХ-ГХ/МС в продуктах сжигания биомассы [155], тогда как в других работах [156] фактически 100% соединений, наблюдаемых в образцах биомассы, были оксигенатами (или содержали другие гетероатомы). Проблема изучения азотсодержащих продуктов горения биомассы является, наименее исследованной. Поэтому данное направление является приоритетным.

4.2 Общая характеристика продуктов сгорания торфа

Торф рассматривается как предшественник генетического ряда углей, характеризующийся сложным составом. Образование торфа происходит в результате естественного отмирания и неполного распада болотных растений под воздействием биохимических процессов под воздействием повышенной влажности, а также недостатка кислорода. Залегания торфа происходит в поверхностном слое земли и может распространяться до грунтовых вод. Различия торфа и почвы состоят в различном содержании органических соединений (в торфе более 50 % по отношению к абсолютно сухой массе), от бурого угля - повышенным содержанием влаги и форменных растительных остатков, а в химическом отношении - наличием сахаров, гемицеллюлоз и целлюлозы [157]. Состав торфа может отличаться в зависимости от растительности, которая прорастала в той местности, где образовался торф. Химический состав торфа очень сложен включает такие классы соединений как гуминовые вещества, битумы, различные углеводороды и др.

Органическая часть торфа содержит пять основных элементов: углерод (48–65 %), кислород (25–45 %), водород (4,7–7,3 %), азот (0,6–3,8 %) и серу (преимущественно до 1 %, редко до 6–7 %) [158].

Торф как объект исследования является сложным объектом, сравнивать данные анализа различных торфов невозможно, так как необходимо учитывать множество факторов, в первую очередь степень разложения, так как торф, отобранный с одной глубины, может иметь различную степень разложения и как следствие различный состав [159].

Неорганические соединения представлены в торфе различными минералами, солями, водой. Значительное содержание органического вещества в сочетании с высокой пористостью определяет высокую склонность торфа к горению [160].

Углекислый и угарный газы, а также продукты пиролиза (термическое разложение органических соединений без доступа воздуха) торфа в нагретом виде омывают верхнюю часть зоны горения, препятствуя доступу к ней кислорода. Также распространению горения на верхние слои почвы препятствует повышенная влажность в задернелом корнеобитаемом слое почвы, хорошо удерживающем влагу от выпадения осадков и капиллярного подъема грунтовых вод [161].

Горение торфа сопровождается образованием дыма, содержащего смесь газов, паров и мелких частиц твердых веществ (размер которых составляет от 20 до 400 микрон), образующуюся при более или менее неполном сгорании торфа. Поэтому, когда горят торфяники, в атмосферу попадает большое количество продуктов горения, содержащие не только окись углерода, но также продукты неполного сгорания или термической деструкции. В их элементный состав помимо углерода, водорода и кислорода могут входить азот, сера и т.д. Также продуктами горения торфа являются соединения азота, такие как: аммиак, цианиды, тиоцианаты, молекулярный азот, оксиды азота и различные ароматические органические соединения [162].

Торф горит намного интенсивней в средней части толщи, так как холодный воздух более тяжелый, поэтому он поступает в нижнюю часть зоны горения. Поступление кислорода в нижние слои торфа поддерживает горение.

Многокомпонентность торфа как объекта исследования обуславливает сложность обнаружения и идентификации продуктов пиролиза. Немецким ученым удалось с помощью элементного анализа (H, N, C, O, S) и изотопного исследования (^{13}C , ^{15}N) установить ряд продуктов пиролиза торфа и мха сфагнома. Они определили, что продуктами горения торфа являются ароматические вещества, кетоны и спирты, т.е. органические соединения с высоким содержанием кислорода и низким содержанием атомов водорода [163].

Искусственное осушение болот и глобальное потепление в последние десятилетия привели к появлению нового и все еще недооцененного глобального источника загрязнения атмосферы - торфяных пожаров. Их особенностью является недостаточное поступление кислорода воздуха в торфяную почву, что приводит к тлению при отсутствии открытого пламени и более низким температурам в зоне сгорания торфа (обычно до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению со сгоранием биомассы в окислительной атмосфере. ($\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) [164].

Несмотря на достаточно подробные исследования продуктов сгорания торфа, проведенные в последние годы, мало внимания уделялось возможности присутствия пиридинов среди них. Доступные публикации [165, 166] сосредоточены главным образом на идентификации и определении основных компонентов (ароматических углеводородов, фенолов, производных фурана) выбросов в атмосферу, начиная с идентификации малых азотсодержащих соединений затруднено из-за перекрытия их сигналов в масс-спектрах с изотопными пиками основных углеродных соединений [167]. Исключением является исследование [168] в котором пиридин был обнаружен среди продуктов сгорания, взятых на 15 см выше тлеющего торфа в зоне настоящего торфяного пожара.

4.3 Анализ продуктов горения торфа

Азотсодержащие продукты горения торфа плохо изучены и в литературе мало упоминаний о пиридине, как о продукте горения торфа. Необходимо

отметить, что пиридин является приоритетным загрязнителем, который благодаря трансграничному переносу может переноситься на большие расстояния, что подтверждают анализы снега и дождевой воды, взятых с различных мест Земли.

Для анализа продуктов горения торфа (в том числе пиридина и его производных), а также для установления веществ, которые могут переноситься воздушными потоками на дальние расстояния, был проведен модельный эксперимент, в котором были получены 4 образца:

- 1 образец – экстракт минеральной ватной пробки;
- 2 образец – смыв с внутренней поверхности трехгорлой круглодонной колбы;
- 3 образец – экстракт влажной минеральной ватки из колбы;
- 4 образец – конденсат криоловушки.

Торф для модельного эксперимента был отобран с глубины 5–35 см, так как в нем наибольшее количество азота, что подтверждено элементным составом таблица 11.

Таблица 11 – Результаты элементного анализа образца торфа.

№	Глубина залегания	N %	C %	H %	O+S %
1	5–35 см	1,02±0,05	47,93±1,92	6,76±0,34	44,29±1,77

Результаты анализа ГХ-ГХ/МСВР полученных продуктов сгорания торфа (образцы 1–4) демонстрируют исключительную сложность их химического состава.

На полученных хроматограммах обнаружено более 1100 пиков отдельных соединений, в том числе около 200 пиков азотсодержащих продуктов сгорания торфа, пример хроматограммы по полному ионному току изображен на рисунке 39. Двадцать пять хроматографических пиков были присуждены пиридину и его производным, которые были идентифицированы на основе элементного состава (точные массы молекулярных ионов), а также масс-спектров представленных на рисунках 40-43 (табл. 12). Идентификация пиридина, его семи метильных производных и 3-гидроксипиридина также

была подтверждена на основе их времен удерживания с использованием стандартных образцов.

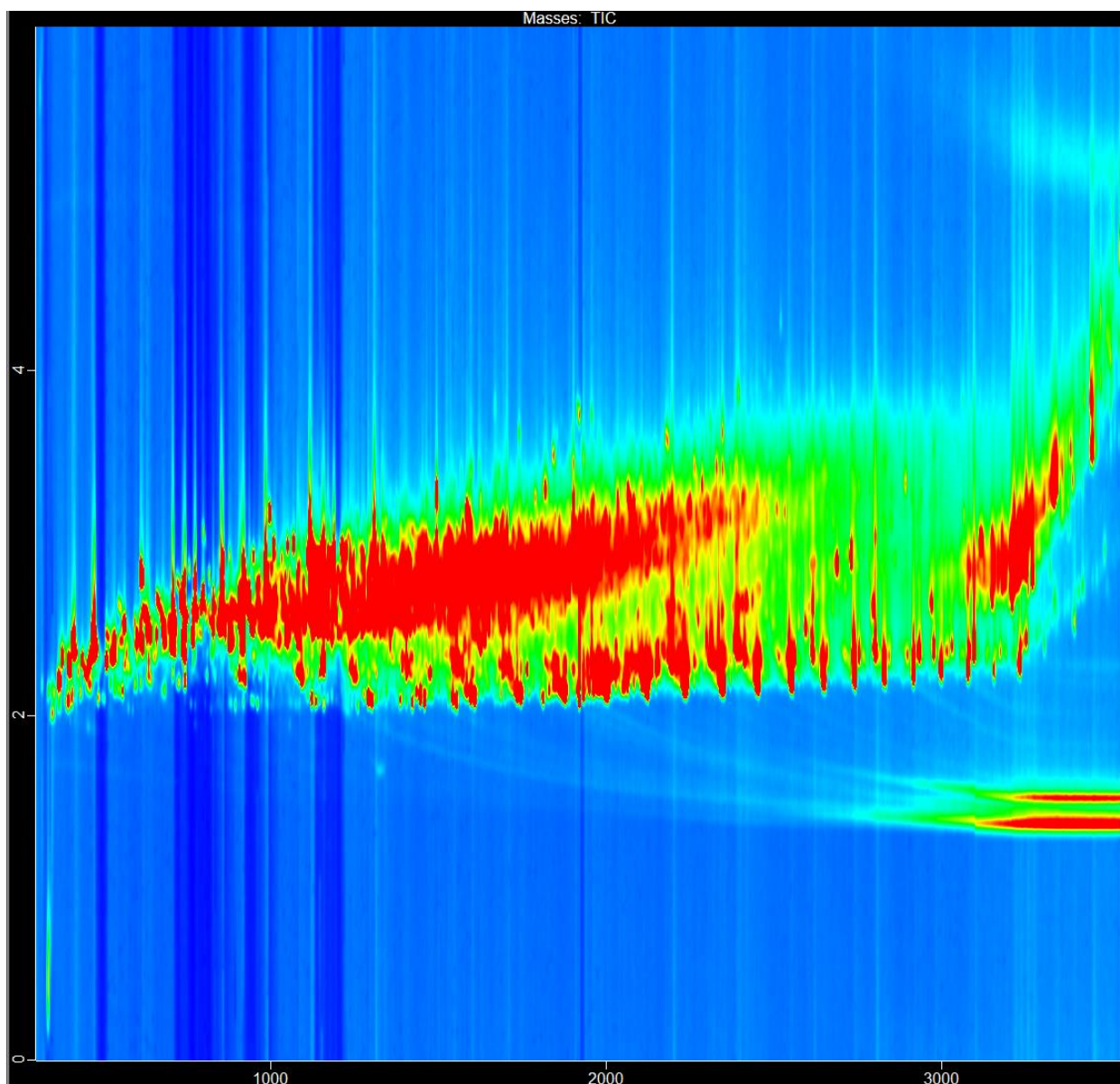


Рисунок 39 –Хроматограмма продуктов сгорания торфа (образец 4) (полный ионный ток, 2D), ось x – время удерживания по первой колонке, с; ось y – время удерживания по второй колонке, с.

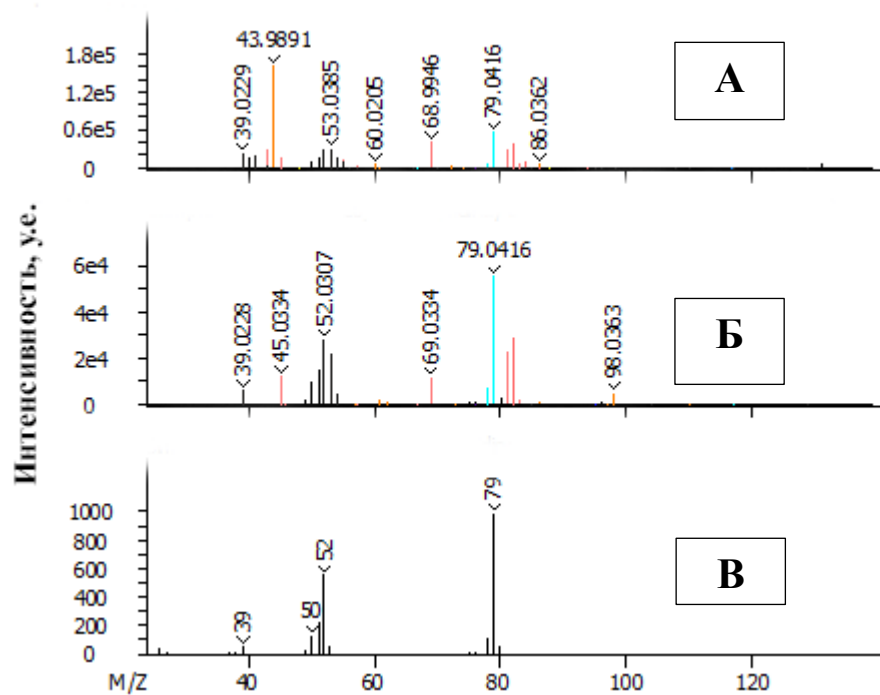


Рисунок 40 – Масс-спектр пиридина (А- экспериментальный, Б- деконволюционный, В-библиотечный).

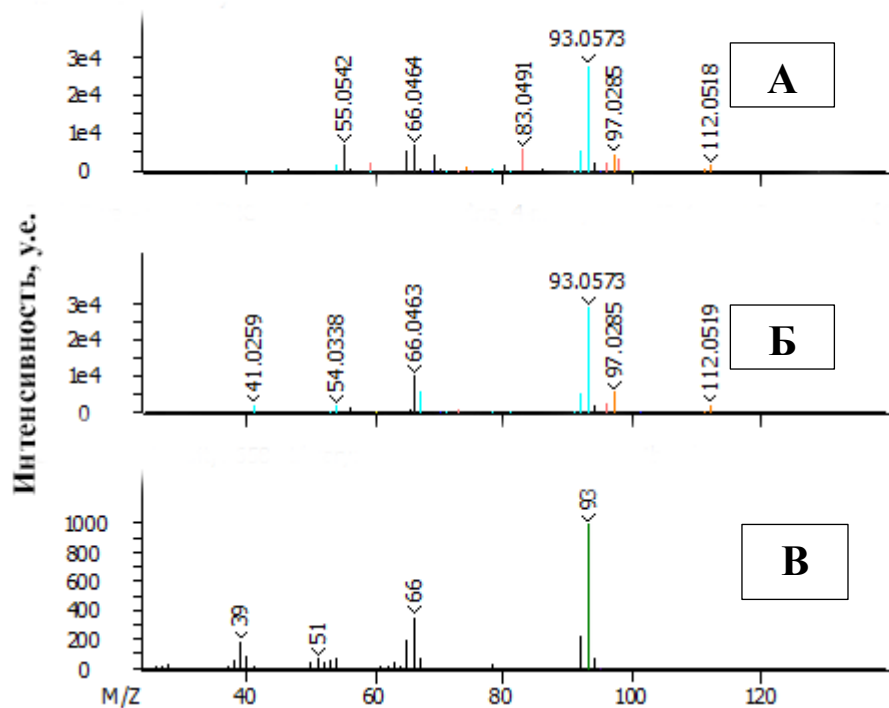


Рисунок 41 – Масс-спектр 4-метилпиридина (А- экспериментальный, Б- деконволюционный, В-библиотечный).

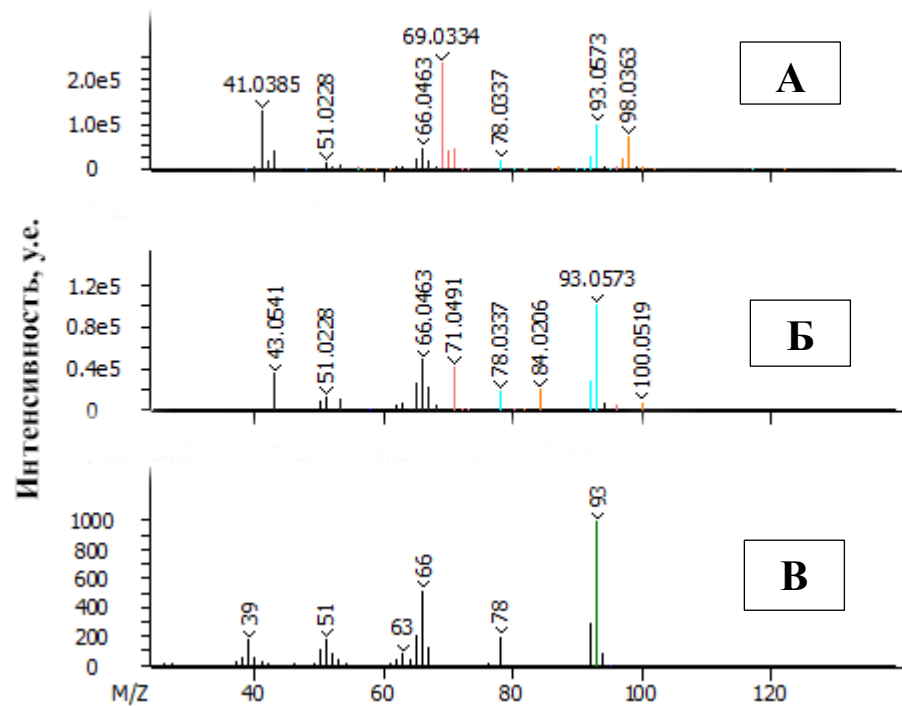


Рисунок 42 – Масс-спектр 2-метилпиридина (А- экспериментальный, Б- деконволюционный, В-библиотечный).

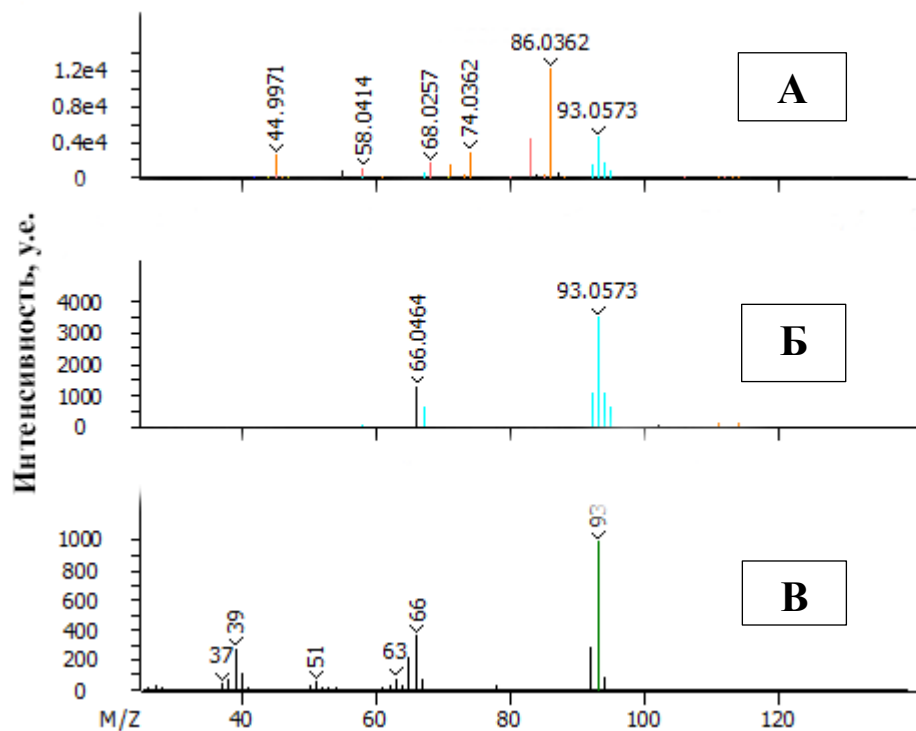


Рисунок 43 – Масс-спектр 3-метилпиридина (А- экспериментальный, Б- деконволюционный, В-библиотечный).

Таблица 12 – Производные пиридина, идентифицированные с помощью метода двумерной хромато-масс-спектрометрии в продуктах сжигания торфа.

№	Соединение	Формула	Время удерживания (с)		Наблюдаемый ион <i>m/z</i>	Теоретический ион <i>m/z</i>	$\Delta m/z$, м.д.
			По 1-й колонке	По 2-й колонке			
1	Пиридин	C ₅ H ₅ N	336	2,145	79,0416	79,0415	-1,9
2	2-метилпиридин	C ₆ H ₇ N	450	2,250	93,0573	93,0572	-1,1
3	3-метил-+ 4-метилпиридин	C ₆ H ₇ N	522	2,355	93,0573	93,0572	-1,1
4	2,6-диметилпиридин	C ₇ H ₉ N	570	2,280	107,0729	107,0729	-0,5
5	2-этилпиридин	C ₇ H ₉ N	606	2,315	107,0729	107,0729	-0,5
6	2,5-диметилпиридин	C ₇ H ₉ N	654	2,345	107,0729	107,0729	-0,5
7	2-этилпиридин	C ₇ H ₇ N	654	2,435	105,0573	105,0572	-0,9
8	2,4-диметилпиридин	C ₇ H ₉ N	678	2,390	107,0729	107,0730	-0,5
9	2-этил-6-метилпиридин	C ₈ H ₁₁ N	714	2,319	121,0886	121,0884	-1,7
10	3,5-диметилпиридин	C ₇ H ₉ N	750	2,426	107,0729	107,0729	-0,5
11	3-метоксипиридин	C ₆ H ₇ NO	780	2,545	109,0522	109,0522	-0,2
12	3-пиридинкарбонитрил	C ₆ H ₄ N ₂	786	2,684	104,0369	104,0369	0,0
13	2,4,6-триметилпиридин	C ₈ H ₁₁ N	798	2,374	121,0886	121,0885	-0,8
14	2,3,6-триметилпиридин	C ₈ H ₁₁ N	804	2,326	121,0886	121,0885	-0,8
15	2-этил-5-метилпиридин	C ₈ H ₁₁ N	810	2,370	121,0886	121,0884	-1,7
16	5-этил-2-метилпиридин	C ₈ H ₁₁ N	828	2,391	121,0886	121,0886	0,0
17	2,4,5-триметилпиридин	C ₈ H ₁₁ N	834	2,385	121,0886	121,0885	-0,8
18	N-метил-2-пиридинамин	C ₆ H ₈ N ₂	900	2,646	108,0682	108,0570	-0,9
19	3-пиридинкарбонитрил	C ₆ H ₄ N ₂	900	2,790	104,0369	104,0369	0,0
20	2,3,6-триметилпиридин	C ₈ H ₁₁ N	906	2,432	121,0886	121,0885	-0,8
22	3-гидроксипиридин	C ₅ H ₅ NO	960	2,550	95,0365	95,0366	0,3
23	2,6-диэтилпиридин	C ₉ H ₁₃ N	984	2,378	135,1042	135,1037	-1,1
24	3-пиридинол-1-оксид	C ₅ H ₅ NO ₂	1020	2,795	111,0314	111,0314	-0,7
25	4-гидроксипиридин	C ₅ H ₅ NO	1086	2,277	95,0365	95,0365	-0,7

Особый интерес представляет сравнение химического состава образцов 1–4, которые существенно различаются. Как и следовало ожидать, основные уровни пиридинов были обнаружены в криоловушке и пробке из минеральной ватки.

Образец №1 характеризует вещества, которые сорбировались на пробке из минеральной ватки. В данном образце было идентифицировано 340 веществ, 16 из которых принадлежат пиридину и его производным, хроматограмма представлена на рисунке 44.

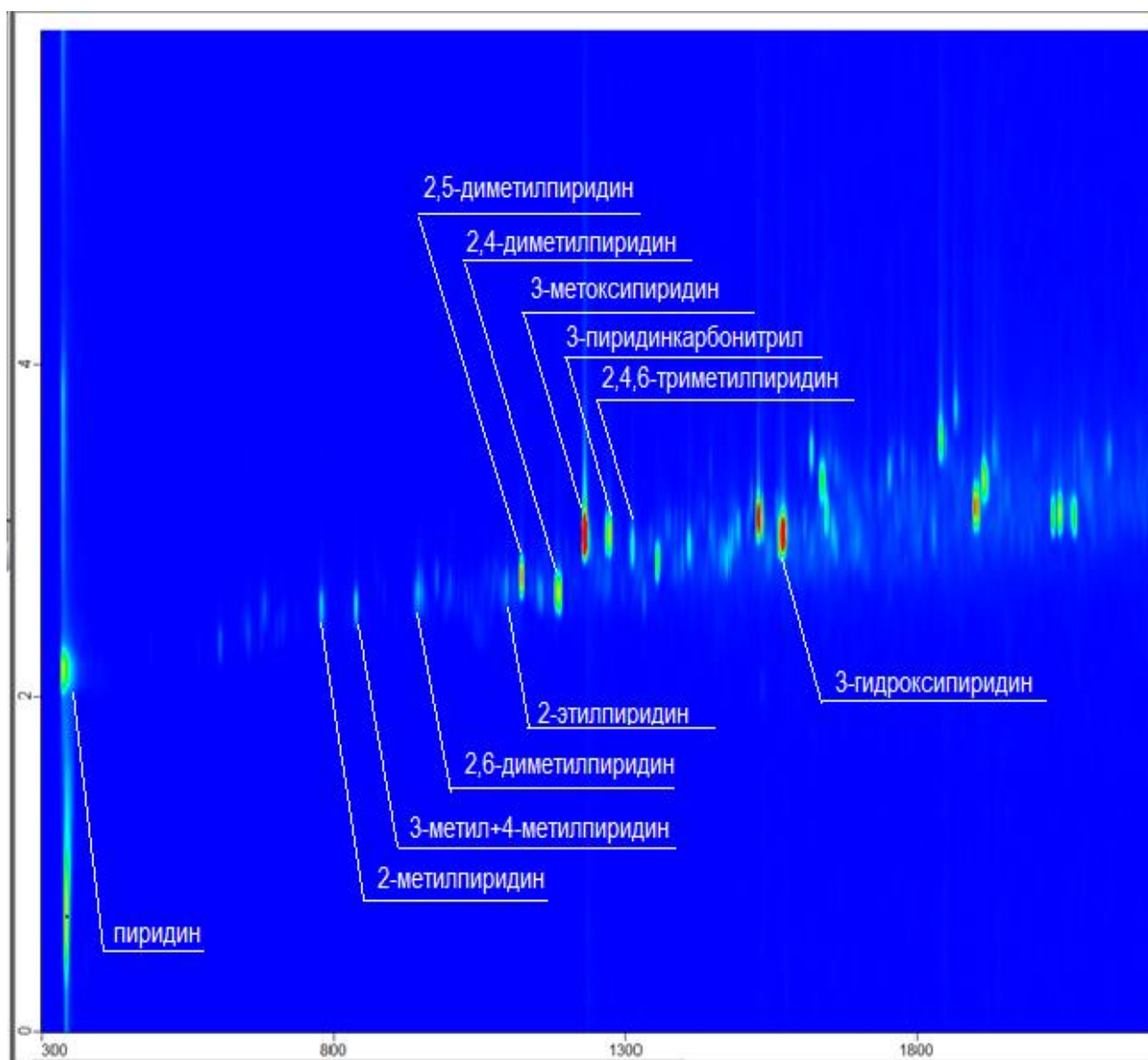


Рисунок 44 – Экстрагированная по точным массам хроматограмма пиридина и его производных образца №1 (2D), ось x – время удерживания по первой колонке, с; ось y – время удерживания по второй колонке, с.

Образец №2 характеризует вещества, которые способны сорбироваться на стеклянных поверхностях. В данном образце было идентифицировано порядка 510 различных веществ. При этом были обнаружены удивительно высокие уровни пиридинов, порядка 20 хроматографических пиков (рис. 45). Это демонстрирует довольно высокую сорбционную способность пиридинов на стеклянных поверхностях мелких аэрозольных частиц, оседающих на внутренней поверхности колбы.

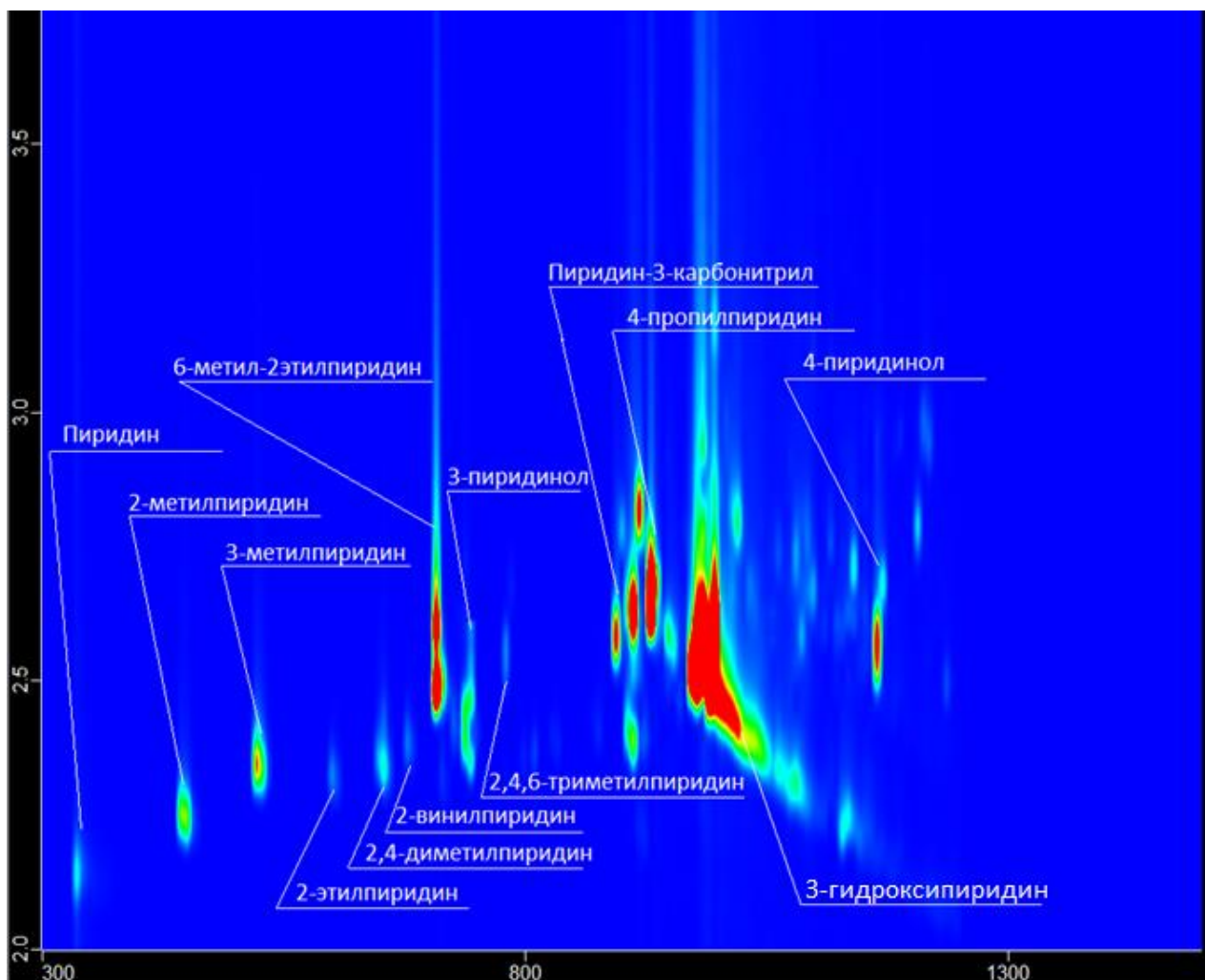


Рисунок 45 – Экстрагированная по точным массам хроматограмма пиридина и его производных образца №2 (2D), ось x – время удерживания по первой колонке, с; ось y – время удерживания по второй колонке, с.

Образец №3 характеризуют соединения, которые способны переноситься на большие расстояния с частичками воды в атмосферном воздухе. В данном образце было обнаружено наименьшее количество компонентов (165), среди которых можно выявить зоны, соответствующих

выходу: углеводородов, фурановых структур, ПАУ, азотосодержащих соединений, 16 хроматографических пиков принадлежат пиридинам (рис. 46). На основании результатов анализа образца 3, можно сказать, что пиридины, образующиеся при сжигании торфа, в значительном количестве могут переходить в водную фазу, то есть в капли жидкости, находящиеся в воздухе, и переноситься на дальние расстояния. Но не все пиридины могут переходить в воду, это наглядно показывают хроматограммы пиридинов двух образцов 3 и 4.

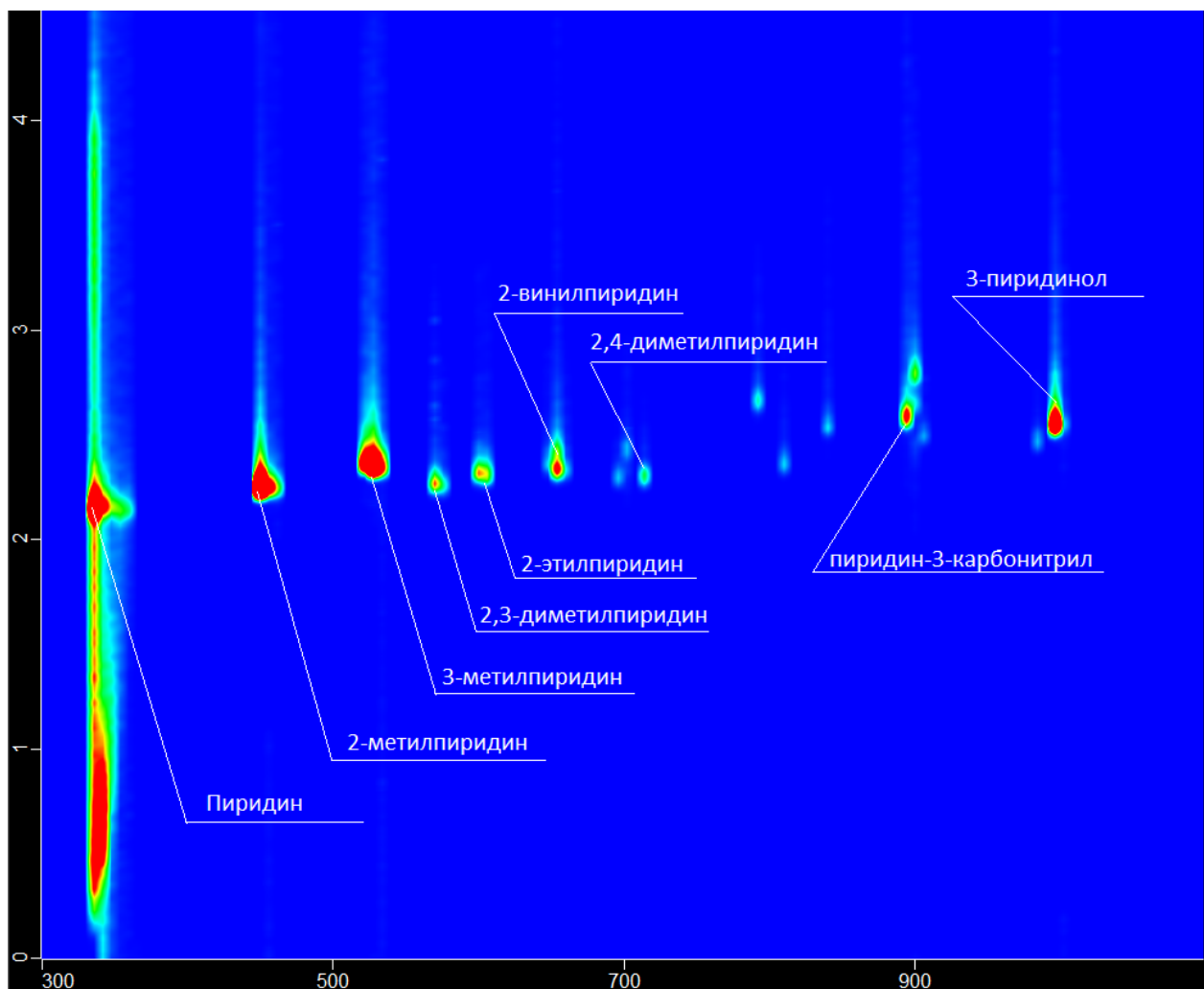


Рисунок 46 – Экстрагированная по точным массам хроматограмма пиридина и его производных образца №3 (2D), ось x – время удерживания по первой колонке, с; ось y – время удерживания по второй колонке, с.

Образец №4 отвечает полному кругу соединений, образующихся в значительных количествах при горении торфа, это отражается в максимальном количестве идентифицированных компонентов (900 веществ), а также в максимальном количестве обнаруженных пиридинов, изображено на рисунке 47.

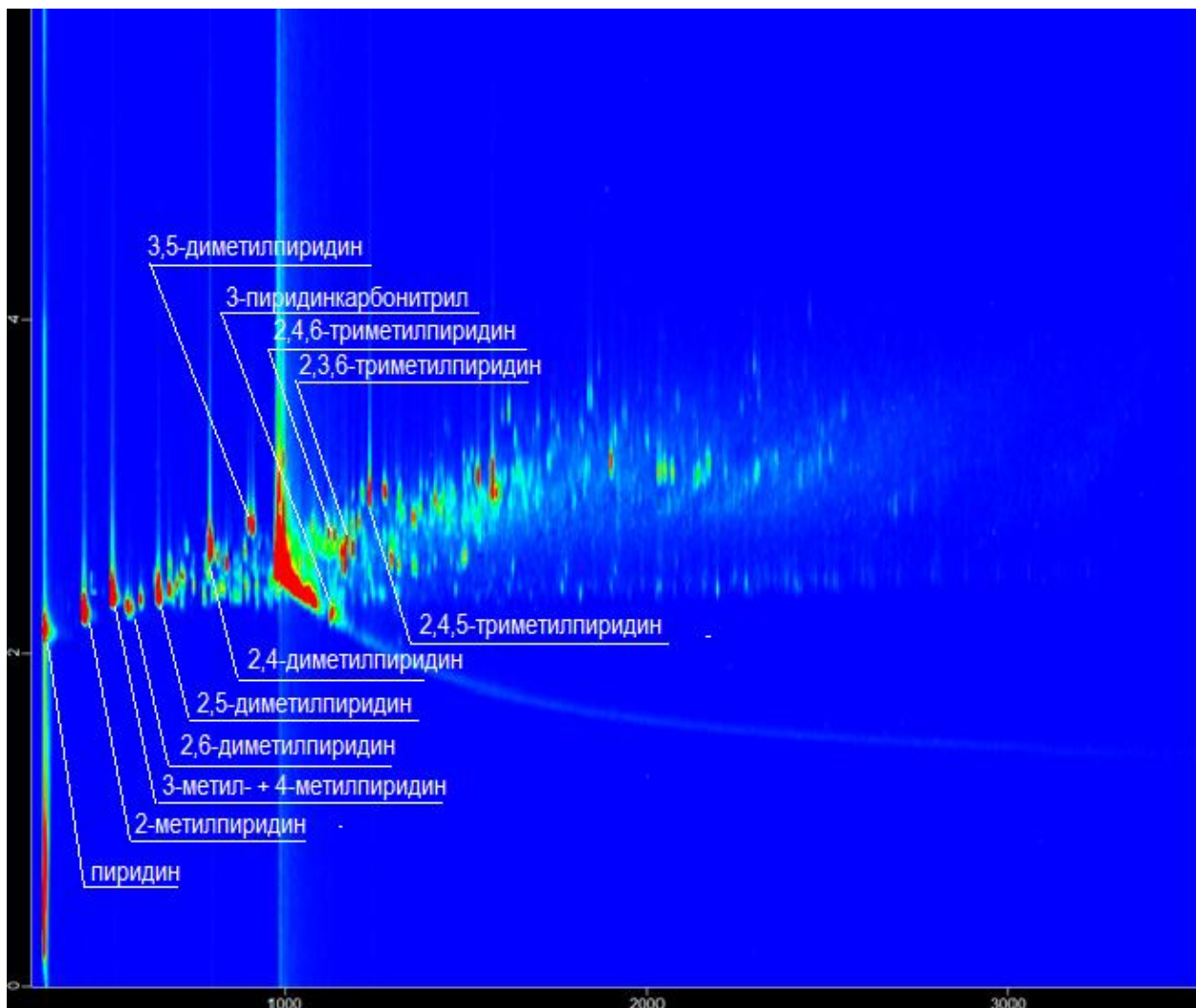


Рисунок 47 – Экстрагированная по точным массам хроматограмма пиридина и его производных образца №4 (2D), ось x – время удерживания по первой колонке, с; ось y – время удерживания по второй колонке, с.

Большой интерес представляет 3-гидроксипиридин, который является единственным основным компонентом в экстракте пробки из минеральной ватки (95 % от общей массы образца), его доля в конденсате криоловушки намного меньше (69 %), наименьшее количество было обнаружено в пробе смыва круглодонной колбы (50 %). Такая закономерность может указывать на

преобладающую сорбцию этого соединения на поверхности крупных частиц угля или сажи, а также на возможность образования 3-гидроксипиридина на этих частицах непосредственно в слое стекловаты в результате процессов вторичного окисления. В экстракте влажной минеральной ватки было выявлено чрезвычайно низкие концентрации оксигенатов. Это связано с плохим извлечением полярных и ионогенных соединений при экстракции дихлорметаном из водной среды.

По полученным данным так же можно сделать вывод, что пиридин и особенно алкилпиридины, являющиеся хорошо экстрагируемыми соединениями и основными азотсодержащими продуктами сгорания торфа, могут считаться надежными маркерами загрязнения воздуха в результате торфяных пожаров. В связи с этим химический состав и соотношение отдельных компонентов в этой группе имеет большое значение.

Проанализировав результаты количественного анализа продуктов горения торфа, представленные в таблице 13, можно сделать вывод о том, что общее количество пиридинов, образующихся при сжигании торфа, превышает 200 мг/кг.

Таблица 13 – Результаты количественного определения пиридина и его производных в продуктах сгорания торфа (в пересчете на воздушно высушенный торф) с помощью ГХ-ГХ/МСВР.

Соединение	Содержание (мг / кг) в образце №				
	1	2	3	4	сумма
1	2	3	4	5	6
Пиридин	0,86	6,00	4,60	14,00	26,00
2-метилпиридин	0,54	1,40	1,00	5,10	8,00
3-метилпиридин + 4-метилпиридин	0,51	1,50	0,68	3,00	5,70
2,6-диметилпиридин	0,08	0,16	0,11	0,27	0,62
2-этилпиридин	0,06	0,14	0,22	0,97	1,40
2,5-диметилпиридин	0,38	0,60	0,25	3,20	4,40
2-этилпиридин	-	0,05	0,03	0,21	0,29
2,4-диметилпиридин	0,08	0,19	0,01	0,87	1,20
2-этил-6-метилпиридин	-	0,09	0,03	0,22	0,34
3,5-диметилпиридин	-	0,03	-	0,25	0,28
3-метоксипиридин	0,16	0,23	0,05	0,58	1,00
2,3,6-триметилпиридин	-	0,01	-	0,03	0,04
2,4,6-триметилпиридин	0,03	0,03	0,01	0,08	0,15
2-этил-5-метилпиридин	0,05	0,14	0,03	0,21	0,43

Продолжение таблицы 13.

1	2	3	4	5	6
5-этил-2-метилпиридин	-	0,05	0,01	-	0,06
2,4,5-триметилпиридин	-	-	-	0,30	0,30
N-метил-2-пиридинамин	-	0,11	0,05	-	0,16
3-пиридинкарбонитрил	0,20	0,43	0,09	1,06	1,78
2,3,6-триметилпиридин	0,02	-	-	-	0,02
3-гидроксипиридин	68,00	11,00	0,43	76,00	155,00
2,6-диэтилпиридин	-	-	-	0,08	0,08
3-пиридинол-1-оксид	-	-	-	1,80	1,80
4-гидроксипиридин	0,05	-	-	2,10	2,20
Всего	71	22	8	110	211

* «-» - не обнаружено.

4.4 Воздействие температуры и кислорода воздуха на образование пиридинов при пиролизе торфа.

Для изучения процесса пиролиза торфа и влияния его условий на образование пиридинов был использован метод пиролитической одномерной хромато-масс-спектрометрии, позволяющий варьировать температуру пиролиза и проводить его как в инертной, так и в окислительной атмосфере. Температура пиролиза варьировалась в пределах 200–600 °С, что соответствовало фактическим условиям в почвах, созданных во время торфяных пожаров.

При выборе торфа предварительно был сделан элементный анализ, результаты которого, отображены в таблице 10. Для проведения исследования использовали образец торфа, отобранный на глубине 5–35 см, так как в выбранном образце содержание всех основных элементов сопоставимо с литературными данными по их содержанию в торфах. Так содержание веществ в торфе по литературным данным составляет: углерода 50–60 %, водород 5–6,5 %, кислород 30–40 %, азот 1–3 %, сера 0,1–1,5 % [169].

Полученные результаты количественного анализа, обобщенные в таблице 14, ясно продемонстрировали, что избыток кислорода в воздухе препятствует образованию пиридина и его алкильных производных - только один целевой продукт, 3(4)-метилпиридин, был обнаружен на полученных хроматограммах как при умеренной (300 °С), так и при высокой (600 °С) температуре пиролиза. Примечательно, что накопление продуктов пиролиза во

всем исследованном интервале температур (медленный нагрев) даже ухудшило ситуацию - анализ показал полное отсутствие определяемых соединений. Полученные данные могут свидетельствовать, что окислительная атмосфера приводит к полному окислению пиридинов, включая образование оксигенатов.

Проведения пиролиза в инертной атмосфере выявило восемь из девяти пиридинов, температура в данном случае оказала значительное влияние на их выход. При температуре пиролиза, равной 200°C, целевых компонентов выявлено не было (рис. 48).

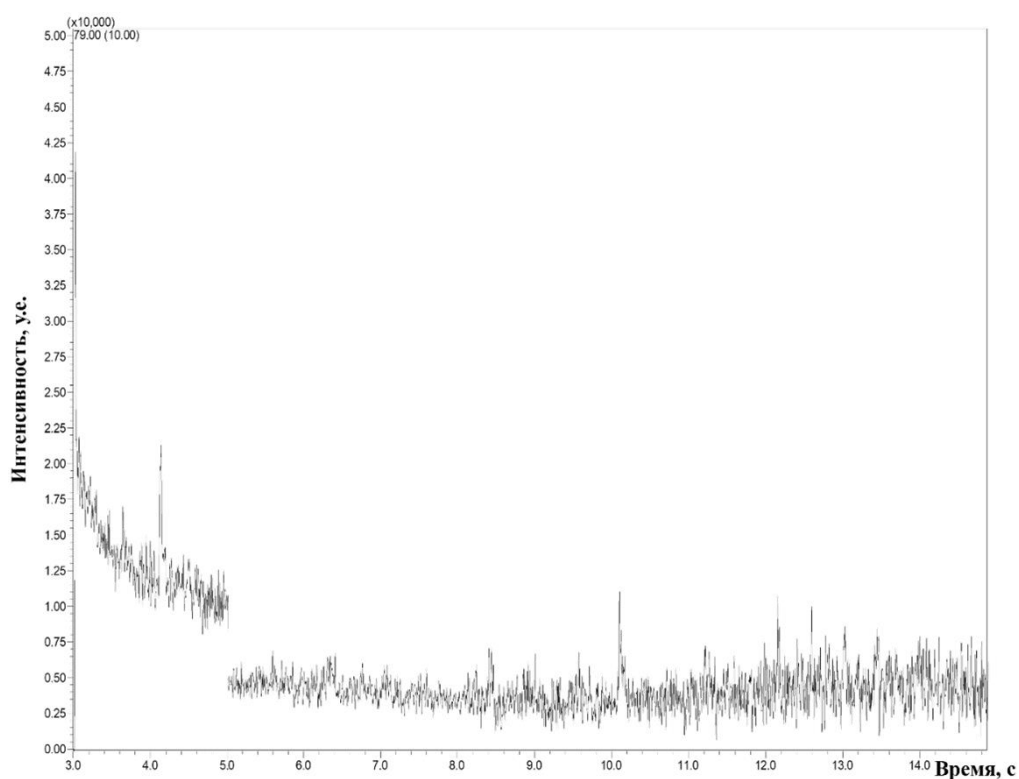


Рисунок 48 – Хроматограмма (полный ионный ток) продуктов пиролиза торфяной почвы при 200 °С.

Пиридины в небольшом количестве были идентифицированы при пиролизе 250°C в инертной атмосфере, при этом максимальные концентрации и количества обнаруженных пиридиновых веществ было выявлено при 500 °С (рис. 49), а также на графике (рис. 50). Температура 500 °С близка к реальной температуре в зоне тления торфа, что подтверждается литературными данными [170].

Таблица 14 – Результаты количественного определения пиридина и его алкильных производных в продуктах пиролиза торфа в инертной и воздушной атмосфере (мг/кг в пересчете на массу воздушно-сухого торфа) полученные с помощью метода пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии.

Вещество	Температура пиролиза									
	Инертная атмосфера							Атмосфера воздуха		
	600 °С	500 °С	400 °С	300 °С	250 °С	200 °С	200-600 °С*	600 °С	300 °С	200-600 °С*
Пиридин	60,0	105	69,0	28,7	8,35	-**	73,7	-	-	-
2-метилпиридин	22,6	41,7	24,3	5,74	1,34	-	47,9	-	-	-
4-метилпиридин + 3-метилпиридин	11,2	18,77	9,53	2,02	-	-	19,8	2,75	0,79	-
2,6-диметил- пиридин	2,55	3,86	1,96	-	-	-	3,57	-	-	-
2-этилпиридин	2,69	2,79	1,80	-	-	-	3,70	-	-	-
2,5-диметил- пиридин	4,87	7,23	4,35	-	-	-	7,81	-	-	-
3,5-диметил- пиридин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-триметил-пиридин	0,96	1,29	-	-	-	-	1,42	-	-	-
2,3,5-триметил пиридин	-	-	-	-	-	-	2,50	-	-	-
Всего	105	181	111	36,5	9,69	-	160	2,75	0,79	-

* Медленный нагрев с крио-улавливанием всех продуктов развивался в этом диапазоне температур;

** «-» - не обнаружено.

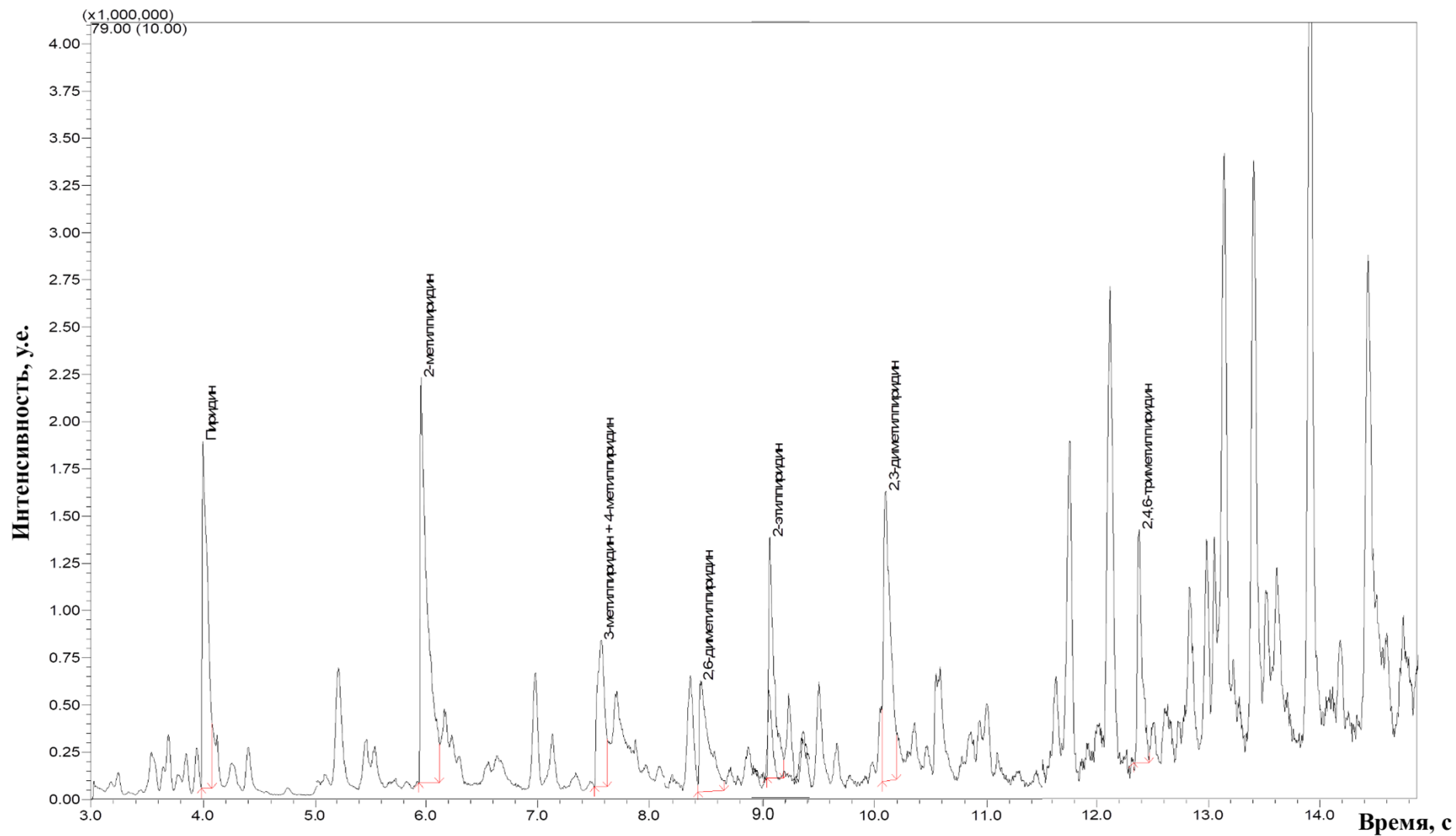


Рисунок 49 – Хроматограмма (полный ионный ток) продуктов пиролиза торфяной почвы при 500 °С.

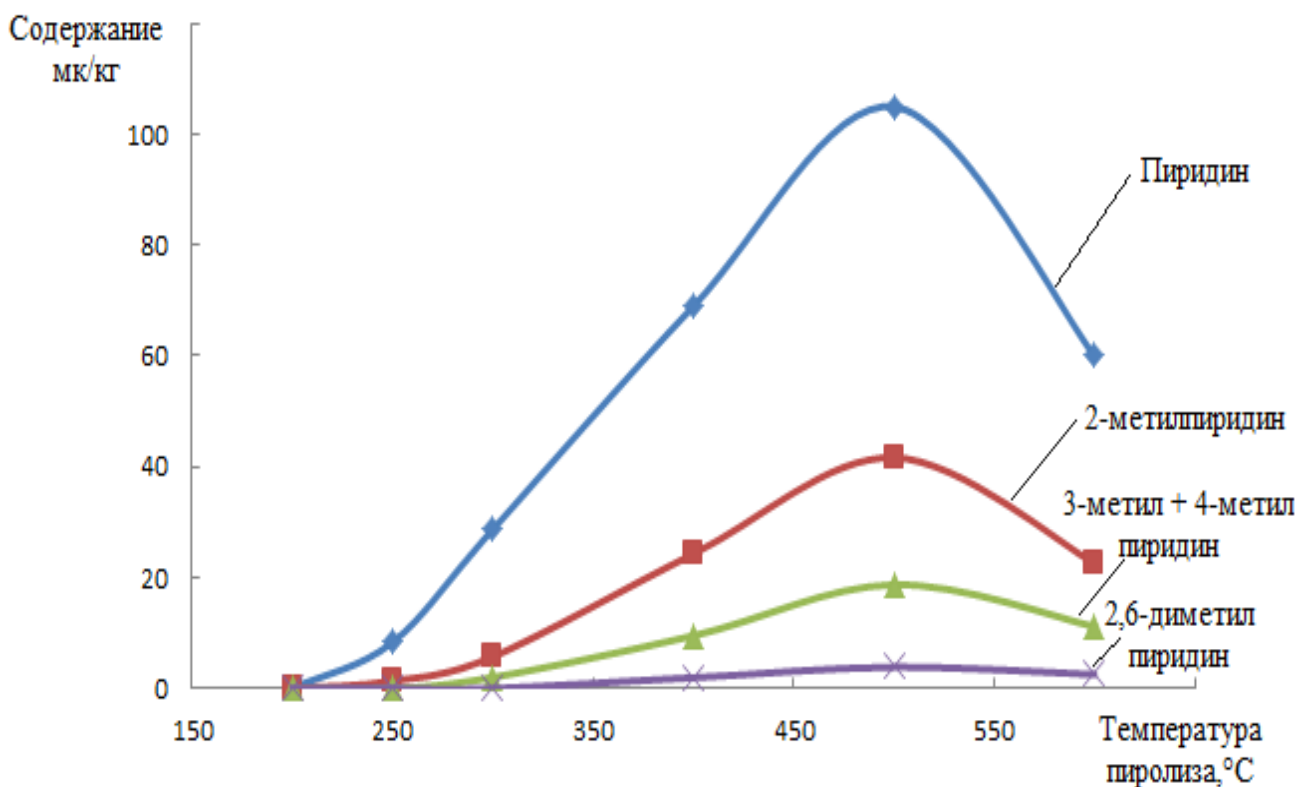


Рисунок 50 – Содержание пиридинов в зависимости от температуры пиролиза.

Повышение температуры пиролиза способствует образованию все более тяжелых алкильных производных. Так, метилпиридины появляются при 250–300 °C, диметилпиридины - при 400 °C, а триметилпиридин – только при 500 °C. Повышение температуры до 600°C приводит к снижению содержания всех анализируемых веществ в полученных продуктах разложения, также их общее количество уменьшилось в 1,5 раза. Что наиболее наглядно можно наблюдать при сопоставлении хроматограмм пиридина и метилпиридинов при разных температурах пиролиза (рис. 51–53). Это может объясняться тем, что температура разложения пиридина >500 °C [171, 172], поэтому при температуре пиролиза, превышающей 500 °C, происходит разложения пиридина на оксигенаты.

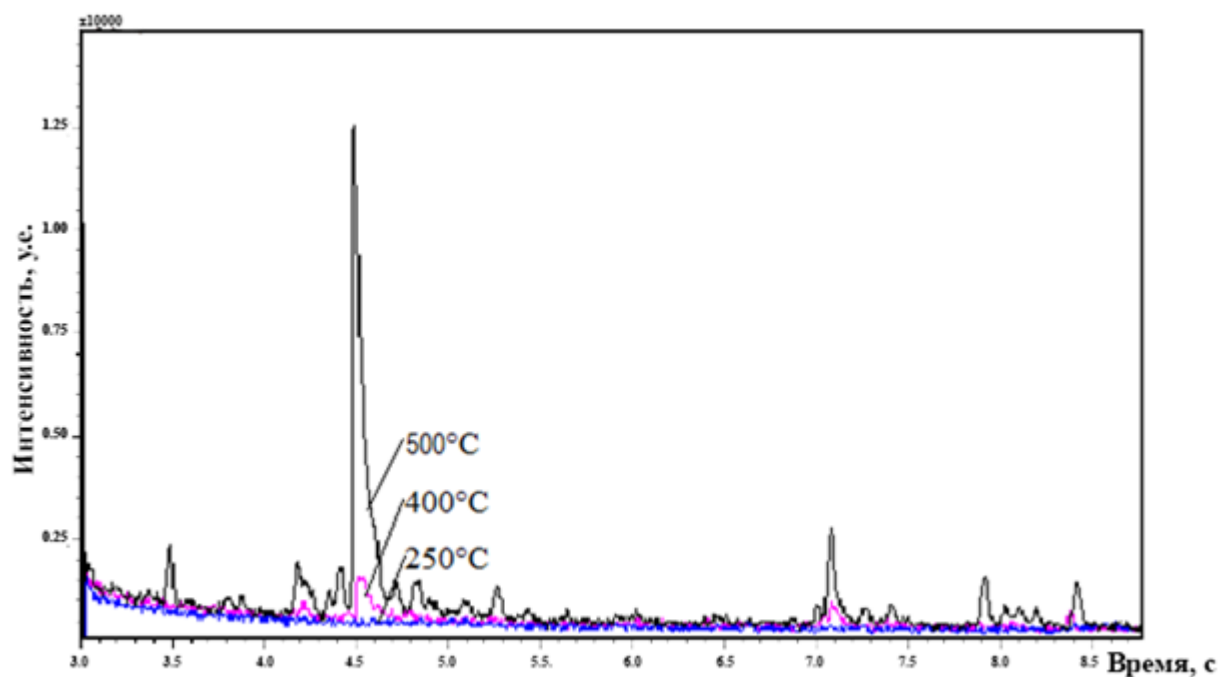


Рисунок 51 – Сопоставление хроматографического пика пиридина на хроматограммах полученных при разных температурах.

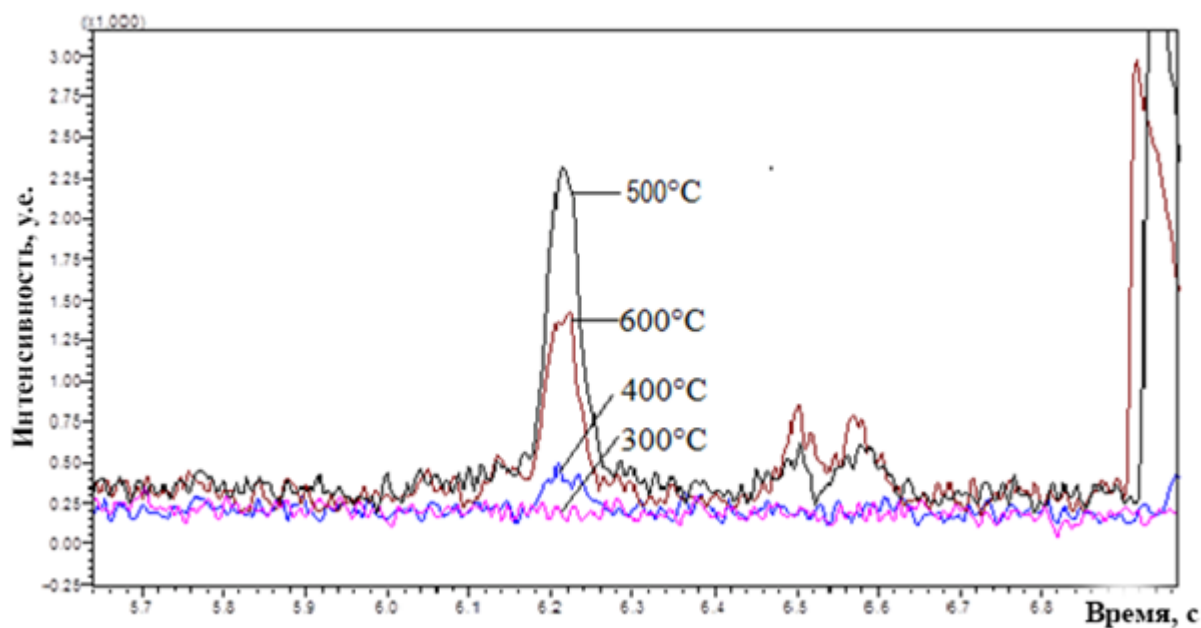


Рисунок 52 – Сопоставление хроматографического пика метилпиридина на хроматограммах полученных при разных температурах.

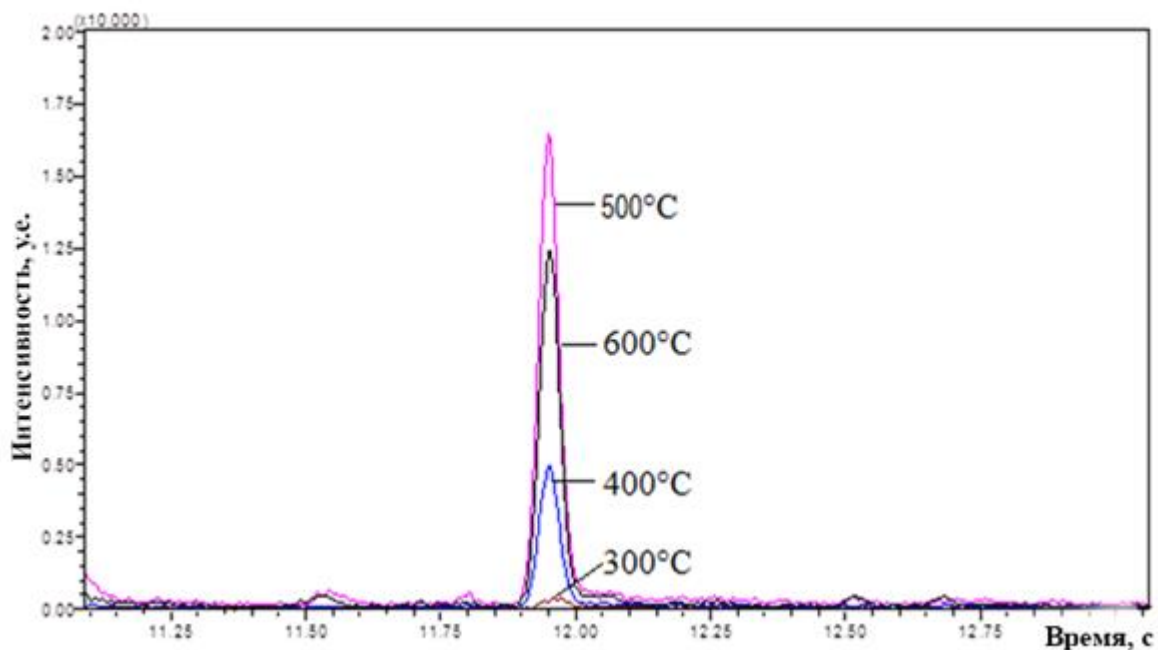


Рисунок 53 – Сопоставление хроматографического пика 2,5-диметилпиридина на хроматограммах полученных при разных температурах.

Концентрации исследуемых аналитов в продуктах пиролиза строго соответствуют той же серии, которая была получена в экспериментах по сжиганию торфа, а также литературным данным, по анализу дождевой воды, что является дополнительным подтверждением в достоверности полученных данных.

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что максимальная концентрация и количество пиридинов были обнаружены в условиях недостатка кислорода и температуры около 500 °С, что характерно для реальных условий торфяных пожаров.

4.5 Влияние глубины залегания торфа на образование пиридинов при пиролизе торфа.

Торфяные пожары распространяются на всю глубину залегания торфа до уровня грунтовых вод. Чаще всего торфяной слой горит неравномерно, торф в срединной части наиболее подвержен горению, поэтому анализ продуктов пиролиза торфа различной глубины залегания показывает, на какой

глубине максимальная концентрация и количество веществ образуется при горении торфа.

Двумерная хромато-масс-спектрометрия превосходит одномерную, так как в двумерной происходит дополнительное разделение за счет различной полярности двух колонок, а так же, как было сказано ранее, торфяные пожары ближе к пиролизу, поэтому был выбран метод пиrolитической двумерной хромато-масс-спектрометрии. На основании предыдущих результатов процедуру пиролиза проводили при температуре 500 °С.

Для анализа влияния глубины залегания торфа на образование пиридинов при пиролизе брали образцы грунта, отобранные с одного горизонта: 0 см (очёс), 0–16 см, 16–53 см, 53–67 см, 67–77 см, 77–84 см, 84–90 см (песок). Для этих образцов был проведен элементный анализ, результаты отображены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты элементного анализа образцов торфа.

№	Глубина залегания	N %	C %	H %	O+S %
1	0 см (очёс)	0,56±0,03	45,48±1,82	6,47±0,32	47,48±1,89
2	0–16 см	0,44±0,04	43,71±1,75	6,37±0,32	49,48±1,98
3	16–53 см	0,65±0,03	45,34±1,81	6,25±0,31	47,74±1,90
4	53–67 см	0,87±0,04	48,95±1,96	7,31±0,37	42,85±1,71
5	67–77 см	0,88±0,03	51,77±2,07	7,11±0,36	40,24±1,61
6	77–84 см	0,45±0,04	30,44±1,22	3,76±0,19	65,34±1,96
7	84–90 см	0,05±0,01	1,99±0,10	0,23±0,02	-

Результаты пиролиза торфяной почвы с различной глубины залегания демонстрируют присутствие как самого пиридина, так и его производных, при этом их содержание значительно варьируются с изменением глубины (табл. 16).

Таблица 16 – Результаты количественного определения пиридина и его алкильных производных в продуктах пиролиза (мг / кг в пересчете на массу воздушно высушенного торфа) методом ГХ-ГХ/МСВР.

Вещество	Глубина залегания торфа						
	Очёс (0), см	0-16, см	16-53, см	53-67, см	67-77, см	77-84, см	Песок(8 4-90), см
Пиридин	5,07	8,61	13,71	12,92	14,07	16,04	4,40
2-метилпиридин	4,42	4,73	8,96	7,52	10,29	15,14	3,60
3-метил- +4-метилпиридин	0,10	-*	0,02	0,02	0,61	2,05	0,70

Продолжение таблицы 16.

2-этилпиридни	0,21	0,13	0,36	-	0,43	0,55	0,22
3,4-диметилпиридин	-	-	-	0,29	0,48	0,57	-
3-метоксипиридин	-	-	-	-	0,14	0,77	-
2,6-диметилпиридин	0,02	0,04	0,22	0,01	0,02	0,03	0,02
3-пиридин-карбоксинитрил	-	-	-	-	0,03	0,05	0,15

* «-» - не обнаружено.

Рассмотрев график зависимости содержания пиридинов от глубины залегания торфа (рис 54), можно сделать вывод что, максимальная концентрация, а также наибольшее количество пиридинов и метилпиридинов были обнаружены на глубинах 67-77 см и 77-84 см, что по классификации торфяных пожаров соответствуют сильным пожарам [173]. Данный факт может быть обусловлен различным содержанием азота в анализируемых пробах в зависимости от глубины залегания, так как результаты экспериментов, представленных на рисунке 69 имеют схожий характер.

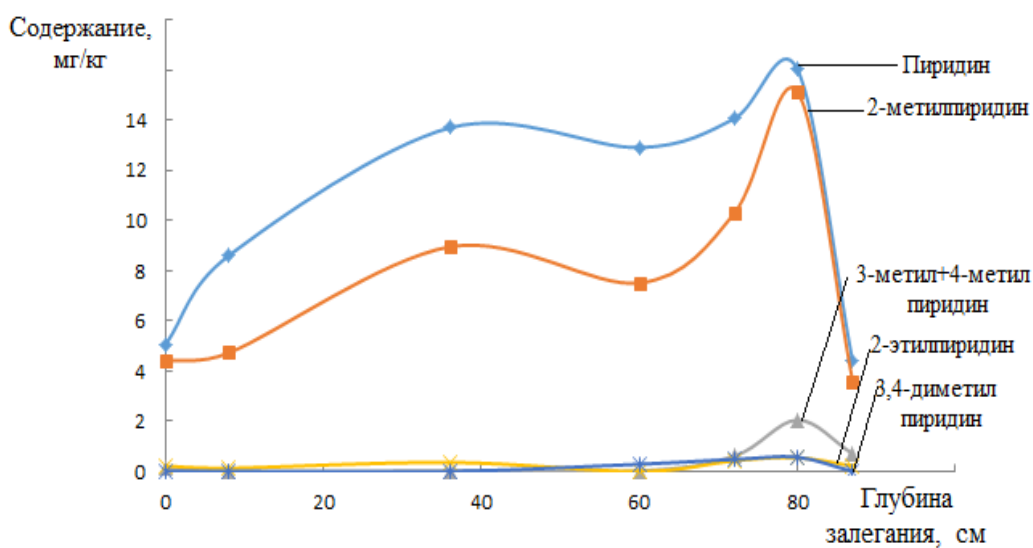


Рисунок 54 – Содержание пиридинов в зависимости от глубины залегания торфа.

В образцах торфа, взятых с различной глубины, разное содержание азота, для получения точных результатов, необходимо пересчитать какое количество общего азота претерпевает превращения в пиридины, исходя из содержания в образцах (табл. 17).

Таблица 17 – Результаты количественного определения азота претерпевающих превращения в пиридины и его алкильные производные в продуктах пиролиза (мг / кг в пересчете на массу азота) методом ГХ-ГХ/МСВР.

Вещество	Глубина залегания торфа						
	2	3	4	5	6	7	8
Пиридин	908	1956	2106	1475	1598	3494	8634
3-метил- +4-метил- пиридин	18	-*	3	2	69	446	1379
2-этил-пиридин	38	29	55	-	49	119	427
3,4-диметил- пиридин	-	-	-	33	54	124	-
3-метокси- пиридин	-	-	-	-	17	169	-
2,6-диметил- пиридин	4	9	33	1	3	7	43
3-пиридин- карбокси-нитрил	-	-	-	-	3	11	300

* «-» - не обнаружено.

Проанализировав полученные данные, можно заметить закономерность, что при пересчете количественного содержания образующихся в результате пиролиза пиридиновых веществ на массу азота в анализируемых пробах наблюдается увеличение их выхода при увеличении глубины залегания. Это может быть обусловлено тем, что с увеличением глубины возрастает степень разложения торфа и увеличивается содержание тех форм азота, которые претерпевают превращение в пиридины.

Сопоставив полученные данные с литературными, можно предположить, что это связано с содержанием аммонийным азотом, количество которого увеличивается с глубиной залегания, поэтому можно предположить, что он легче переходит при пиролизе в пиридины [174]. Также такую закономерность можно объяснять содержанием гуминовых кислот, количество которых так же увеличивается со степенью разложения, то есть с увеличением глубины залегания.

Результаты количественного выхода пиридинов, полученные при пиролизе образцов торфа с использованием методов одномерной и двумерной хромато-масс-спектрометрии, сопоставлять не представляется возможным, по причине того, что для исследования использовались образцы торфа с разных

точек отбора проб и различий в методиках проведения пиролиза. Торф, использовавшийся для исследования при одномерной ГХ-МС, содержит большее количество азота и имеет другую степень разложения. Пиролиз при одномерной хромато-масс-спектрометрии проводили в течение 20 мин, так как оснащение Shimadzu QP 2010 Plus позволяет криофокусировать все продукты пиролиза, а при двумерной хромато-масс-спектрометрии в течение 1 мин, поэтому полнота протекания пиролиза в этих экспериментах возможно различалась.

По полученным результатам можно сделать вывод, что с увеличением глубины залегания торфа увеличивается количество и концентрация пиридиновых веществ, а также количество азота претерпевающего превращения в пиридины при пиролизе торфа. Эти данные говорят о том, что при торфяном пожаре, чем глубже происходит тление, тем больше в атмосферу попадает пиридиновых веществ.

Следуя тому, что среднее содержание азота в образце торфа составляет ~ 1,2 % то можно сделать вывод, что около 0,25 % общего азота, содержащегося в торфе в различных формах, претерпевает превращение в пиридины. Принимая во внимание, что большая часть азота превращается в свою молекулярную форму при сгорании, эту величину нельзя считать незначительной, поэтому пиридины следует отнести к наиболее важным азотсодержащим продуктам неполного сгорания (или тления) торфа, поступающим в атмосферу. Чтобы представить реальную степень выброса пиридинов в атмосферу во время торфяных пожаров, необходимо обратить внимание на огромные объемы горящего торфа, достигающие сотен миллионов тонн. На основании полученных данных можно предположить, что в таких случаях в атмосферный воздух поступает более 20 000 тонн пиридинов, что соответствует годовому объему мирового производства пиридина [172].

Стоит отметить, что среди выявленных производных пиридина одно соединение, 3-гидроксипиридин, резко преобладает и составляет более 70% от

общей массы определяемых веществ. Три других кислородсодержащих пиридина: 3-метоксипиридин, 3-пиридиол-1-оксид и 4-гидроксипиридин были – обнаружены в концентрациях, меньших его на 2 порядка, и составляли 0,5, 0,9 и 1,0 % от общей массы образцов соответственно. Очевидно, что образованию кислородсодержащих соединений способствует окислительная атмосфера, создаваемая в использованном аппарате для сжигания путем пропускания воздушного потока через слой торфа. Распространенность оксигенатов среди азотсодержащих продуктов сгорания хорошо согласуется с результатами, полученными исследователями недавно в экспериментах с различными типами биомассы. Однако, нельзя игнорировать тот факт, что даже в присутствии избытка атмосферного кислорода сгорание торфа сопровождается образованием значительных количеств (~ 25 % от общей массы) пиридина и его алкильных производных. Последние в основном представлены 2-метил- и 2,5-диметилпиридинами. Этильные и триметильные производные также обнаруживаются в небольших количествах.

Важным наблюдением является то, что 3-гидроксипиридин, обнаруженный при проведении анализа методом двумерной хромато-масс-спектрологии, при анализе методом пиролитической одномерной хромато-масс-спектрологии не обнаруживается. Это может быть обусловлено тем, что при проведении пиролиза методом одномерной хромато-масс-спектрологии для ввода проб используется металлическая чашечка и имеется большой объем в линии передач в системе пиролиза, поэтому высокореактивный 3-гидроксипиридин подвергается практически полной деградации и не может быть надежно обнаружен в продуктах пиролиза торфа.

Также при детальном рассмотрении можно заметить закономерность в распределении пиридинов в исследуемых образцах. Проанализировав химический состав образцов, можно заметить исключительное сходство результатов данного эксперимента с литературными данными по анализу дождевой воды в Москве [120]. В обоих экспериментах была обнаружена

одинаковая серия основных соединений в порядке убывания концентрации: пиридин > 2-метилпиридин > 3-метилпиридин > 2,5-диметилпиридин > 2,6-диметилпиридин > 2-этилпиридин. С полученными данными согласуются с результатами анализа французской облачной воды, хотя пиридин не был обнаружен, уровни его гомологов снизились в одном ряду [121]. Отсутствие более летучего пиридина в этом случае может быть обусловлено несколько иной процедурой подготовки образца, что может привести к потере этого компонента. Хотя в очень чистых образцах арктического снега был обнаружен только сам пиридин, это не противоречит гипотезе его происхождения в результате сжигания торфа, поскольку концентрации алкилпиридинов, по видимому, были ниже уровня обнаружения. Противоположной тенденцией является чилийская дождевая вода, которая содержала только C₃-C₄-гомологические алкилпиридины.

Важным наблюдением является соответствие между уровнями пиридина и алкилпиридинов, полученных независимыми методами сжигания торфа с последующим анализом ГХ-ГХ/МСВР в автономном режиме продуктов сгорания и пиролитической одномерной газовой хромато-масс-спектрометрией в инертной атмосфере. Если в первом случае оно составляло 50 мг/кг (общее количество 211 мг/кг с оксигенатами), то во втором – от 105 до 181 мг/кг в зависимости от температуры пиролиза в диапазоне 400–600 °С.

Сжигание и пиролиз торфа приводит к выделению значительных количеств (более 200 мг / кг) пиридина, его алкильных производных (метилпиридины, диметилпиридины, этил- и триметилпиридины) и некоторых оксигенатов, среди которых 3-гидроксипиридин является основным соединением. Наиболее активное образование пиридинов происходит в условиях недостатка кислорода и температуры около 500 °С, которые характерны для реальных условий торфяных пожаров. Увеличение степени разложения торфа ведет к увеличению количества пиридинов претерпевающих превращение из азота. Распределение пиридиновых

гомологов остается неизменным в проведенных лабораторных экспериментах по сжиганию торфа и пиролизу, а также в экологических исследованиях, проводимых в Арктике, Центральной России и Франции. Это говорит о том, что тлеющий торф может быть причиной появления пиридина и низших алкилпиридинов в атмосфере Земли, являющихся основным и все еще недооцененным источником таких токсических соединений, превышающих масштабы техногенных выбросов. Учитывая глобальное потепление, сопровождающееся высыханием торфяников во всем мире и, как следствие, увеличением частоты и интенсивности торфяных пожаров, этот источник становится все более важным. Местные промышленные предприятия также могут участвовать в загрязнении атмосферы пиридинами. Однако в этом случае распределение алкилпиридинов должно отражать специфику каждого конкретного завода. Принимая во внимание глобальное потепление, сопровождающееся осушением болот во всем мире, и как следствие увеличению частоты пожаров, торф как источник приобретает все большее значение [175].

5. ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ – ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МСВР ДЛЯ ПОИСКА И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В СНЕГЕ

Учитывая низкие уровни концентраций большинства поллютантов в арктическом снеге, а также необходимость идентификации и определения большого количества соединений с различными свойствами, ключевую роль в разработке аналитических методик и подходов играет пробоподготовка. В настоящее время для определения полуволетучих органических загрязнителей в водных образцах наибольшее распространение получила жидкость-жидкостная экстракция дихлорметаном, показавшая свою эффективность для широкого круга аналитов и закрепленная в ряде методик, например, EPA 8270 Агентства по охране окружающей среды США. Несмотря на высокие степени извлечения, ее применение для решения задач анализа арктического снега имеет существенные ограничения. Они связаны с использованием больших объемов экстрагента, многостадийности процесса, а также необходимостью упаривания получаемых экстрактов с уменьшением объема в сотни раз для достижения требуемой чувствительности анализа. Это приводит к высокому риску контаминации образцов и нежелательному концентрированию микропримесей в экстрагенте до уровней, сопоставимых с концентрациями определяемых поллютантов. Особенно большие затруднения данный фактор создает для нецелевого скрининга микрополлютантов. Немаловажным является также недостаток, связанный с высокой токсичностью хлорорганических растворителей, что делает их несовместимыми с принципами зеленой аналитической химии.

Для решения данной проблемы в качестве мода пробоподготовки при ГХ-МСВР анализе снега нами предложено использование твердофазной микроэкстракции с перемешиванием (SBSE), реализуемой с использованием магнитного мешальника с полимерным сорбционным покрытием. Преимуществами SBSE являются простота, экологичность, а также высокая

чувствительность, обусловленная возможностью термодесорбционного ввода всей сконцентрированной пробы в хроматографическую колонку [176-180].

В данной главе нами поставлена задача разработки и оптимизации подхода к пробоподготовке при нецелевом скрининге неполярных органических загрязнителей в снежном покрове с использованием метода твердофазной микроэкстракции с перемешиванием (SBSE).

5.1 Разработка подхода к определению органических поллютантов в снеге методом SBSE – ТД-ГХ-МСВР

Наиболее важным фактором, определяющим круг доступных для определения аналитов и полноту их извлечения из водных растворов, является химическая природа используемого сорбционного покрытия. Сорбент на основе сополимера ПЭГ, содержащий как полярные, так и неполярные группы, в принципе обладает средством к более широкому кругу соединений по сравнению с ПДМС [181]. В то же время, ограниченная химическая и термическая стабильность ПЭГ позволяет проводить экстракцию в диапазоне рН от 3 до 7 в течение не более 1 ч, а температура термодесорбции при этом не должна превышать 220 °С [182], что может негативно отражаться на достигаемых степенях извлечения аналитов. Экспериментальное сравнение эффективности обоих сорбентов с использованием модельного раствора 76 аналитов (рис. 55) показало преимущество ПДМС не только при определении неполярных соединений, но и ряда аналитов с полярными группами. В связи с этим, в дальнейших исследованиях использовались магнитные стержни с покрытием ПДМС.

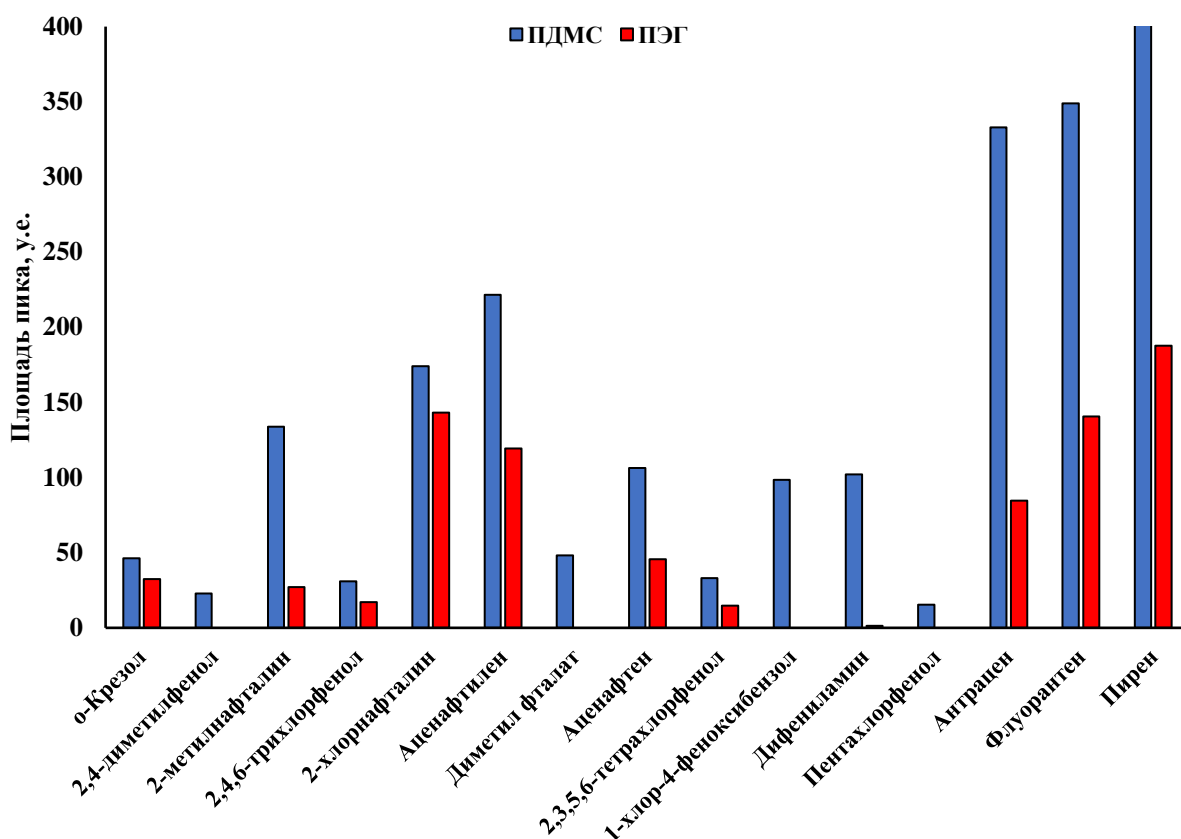


Рисунок 55. Сравнение эффективности извлечения аналитов методом SBSE-ТД-ГХ-МСВР из водной среды при использовании сорбентов на основе ПДМС и ПЭГ.

Разработка процедуры SBSE в первую очередь предполагает оптимизацию pH анализируемого раствора и продолжительности экстракции. Результаты экстракции в течение 1, 3 и 8 ч. (рис. 56) показали, что продолжительность 1 ч недостаточна для установления равновесия, особенно в случае азотсодержащих аналитов (нитробензол). Напротив, прирост площадей хроматографических пиков большинства аналитов при увеличении продолжительности экстракции с 3 до 8 ч является умеренным, а для некоторых соединений отсутствует, что позволяет рассматривать продолжительность 3 ч как оптимальную. Более того, эксперименты показали, что некоторый выигрыш в эффективности извлечения аналитов при 8 ч экстракции нивелируется увеличением необходимой продолжительности термодесорбции вследствие диффузии аналитов в объеме полимерной фазы.

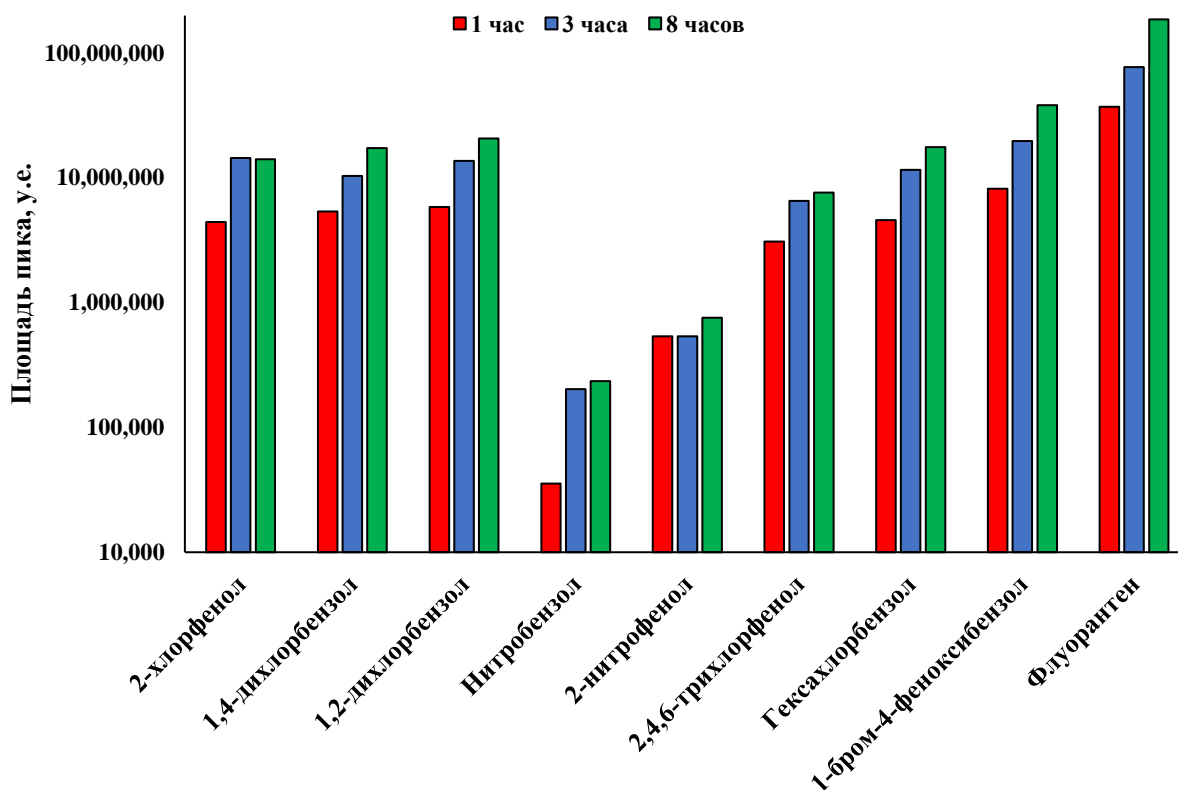


Рисунок 56. Сравнение эффективности извлечения аналитов методом SBSE-ГД-ГХ-МСВР с использованием магнитов, покрытых сорбентом на основе ПДМС из водной среды при разной продолжительности экстракции.

Для изучения влияния pH исследуемого водного образца проведена серия экспериментов при pH 3, 7 и 10 (рис. 57). Ожидается, при низких значениях pH наблюдается существенно лучшее извлечение аналитов с кислотными группами за счет подавления их диссоциации в водном растворе. Так, фенол и его хлорпроизводные вообще не экстрагируются при pH 10, в то время как неионогенные соединения демонстрируют сопоставимые степени извлечения при разных pH. Интересным наблюдением является лучшее извлечение некоторых основных соединений, например пиридина, из подкисленного образца воды. Данный факт может объясняться влиянием дополнительных факторов, таких как возможность адсорбции аналитов на поверхности стекла, играющих роль при исследовании растворов с крайне низкими концентрациями. Это позволило выбрать pH 3 в качестве наиболее

приемлемого уровня кислотности среды для разработки методики анализа снега.

Поскольку из соображений экспрессности методики предпочтительно максимально сократить продолжительность термодесорбции, для ее проведения выбрана максимально допустимая для ПДМС температура 300 °С. Установлено, что рекомендованная для данного типа сорбционных стержней продолжительность нагрева 10 мин обеспечивает практически количественное извлечение аналитов из полимерной фазы – повторные циклы термодесорбции позволяют детектировать лишь незначительные остаточные количества аналитов.

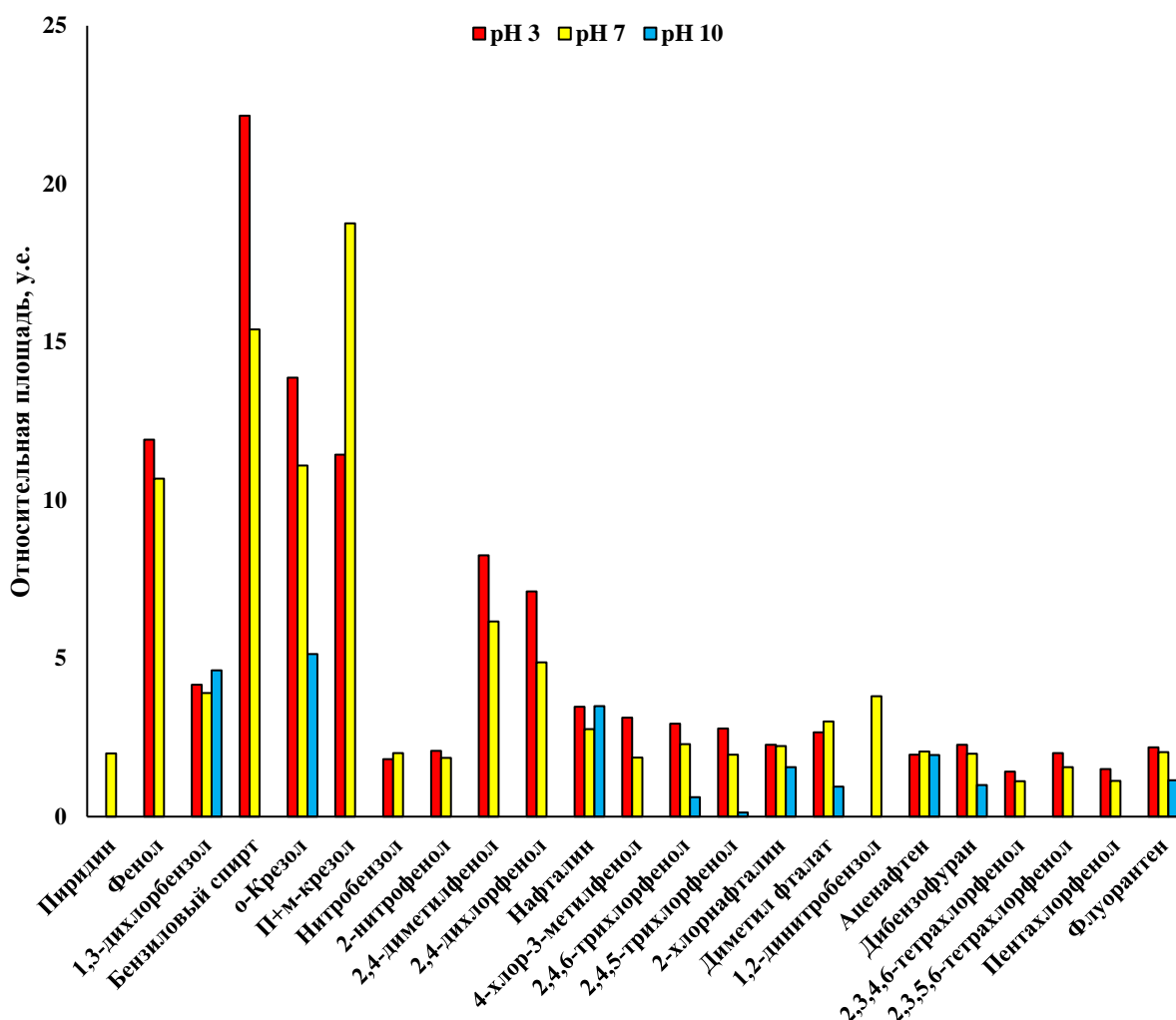


Рисунок 57. Эффективность извлечения аналитов методом SBSE-ТД-ГХ-МСВР с использованием магнитов, покрытых сорбентом на основе ПДМС, при разных рН.

5.2 Валидация методики

Проведение в выбранных условиях SBSE модельных образцов воды, загрязненных 76 тестовыми соединениями, с последующим ТД-ГХ-МСВР анализом показало возможность высокочувствительного (на уровне 0.2 нг/л) детектирования 62 аналитов. Остальные 14 соединений (№1, 2, 4, 7, 11, 14, 21, 26, 41, 48, 53, 65, 75, 76 в табл. 1) не были обнаружены вследствие крайне низких степеней извлечения в условиях SBSE.

Для 62 детектируемых соединений проводили анализ модельных растворов с различной концентрацией (0.2–2000 нг/л), при этом концентрация внутренних стандартов составляла (10 нг/л). Полученные результаты (табл. 3) показали, что для 41 аналита наблюдаются высокие ($R^2 > 0.98$) коэффициенты корреляции линейных градуировок, при этом пределы обнаружения (ПО) и количественного определения (ПКО) сильно различаются в зависимости от эффективности извлечения аналитов из водного раствора. Для 32 соединений они лежат в диапазоне от 0.01 до 0.25 нг/л, что обеспечивает решение задач их обнаружения в ультраследовых концентрациях в высокочистых образцах арктического снега. При этом типичный линейный диапазон определяемых концентраций таких аналитов охватывает 3–4 порядка. Остальные 9 аналитов, представленные фенолами, амино- и нитросоединениями могут быть определены в концентрациях от нескольких десятков и даже сотен нг/л с линейным диапазоном в 1–2 порядка.

Таким образом, сочетание SBSE с анализом методом ТД-ГХ-МСВР может быть рекомендовано для высокочувствительного (< 1 нг/л) количественного определения в водных образцах 32 соединений из исследуемого перечня и полуколичественной оценки содержания еще 9 соединений в существенно больших концентрациях (табл. 18).

Для остальных 20 детектируемых соединений наблюдалась крайне низкая воспроизводимость площадей пиков на хроматограммах, что не позволило получить адекватные градуировочные зависимости. Данный факт, однако, не является препятствием для обнаружения таких аналитов в водных

образцах, а достигаемые для некоторых из них величины ПО не превышают 1 нг/л (табл. 19). Наихудший результат получен для 2,4-динитрофенола (1,5 мкг/л), отличающегося повышенной кислотностью ($pK_a = 4.04$) и полярностью ($\log P = 1.55$). К соединениям данной группы закономерно относятся фталаты, невозможность воспроизводимого количественного определения которых обусловлена не низкими степенями извлечения из раствора, а присутствием следов таких соединений в окружающей среде, растворителях, посуде и пр. Неожиданной является невозможность воспроизводимого и высокочувствительного определения ряда полициклических ароматических углеводородов. Причиной этого, по-видимому, является невозможность полной десорбции таких неполярных и высококипящих аналитов с графитизированного углеродного сорбента ловушки термодесорбера при используемых температурах термодесорбции. Решение данной проблемы возможно путем модификации инструментального оформления методики и является предметом будущих исследований.

Проверка правильности методики с использованием теста «введено-найденно» на двух уровнях концентраций (2 и 200 нг/л) для большинства из 32 рекомендованных для количественного определения аналитов показала удовлетворительный для следового анализа результат – полученные в результате анализа значения концентраций лежали в диапазоне 70–130 % от истинного значения с относительной погрешностью (СКО) на уровне от единиц до 30 %.

Таблица 18. Результаты валидации методики определения полуволетучих поллютантов в снеге методом SBSE – ТД-ГХ-МСВР.

№	Название соединения	ПО, нг/л	ПКО, нг/л	a	R ²	линейный диапазон, нг/л	Введено 200 нг/л, найденно, %	Введено 2 нг/л, найденно, %
1	1,3-дихлорбензол*	0.03	20	1.4×10 ⁻¹	0.8679	20–2000	56±14	–
2	1,4-дихлорбензол	0.07	0.23	1.3×10 ⁻¹	0.9987	0.23–2000	78±15	122±1
3	1,2-дихлорбензол	0.01	0.03	1.3×10 ⁻¹	0.9987	0.03–2000	78±14	129±11
4	Дипропиламин*	5	20	2.5×10 ⁻⁴	0.9975	20–2000	142±8	–
5	Нитробензол	3	10	6.3×10 ⁻⁴	1.0000	10–2000	105±1	96±7
6	Изофорон	0.17	0.57	4.2×10 ⁻⁴	0.9997	0.60–2000	121±11	97±3
7	2-нитрофенол	0.23	0.76	1.2×10 ⁻³	1.0000	0.80–2000	101±1	98±8
8	2,4-диметилфенол*	0.11	0.38	2.0×10 ⁻⁴	0.9880	20–2000	145±23	–
9	2,4-дихлорфенол*	0.08	0.28	1.6×10 ⁻³	0.9931	200–2000	136±20	–
10	1,2,4-трихлорбензол	0.03	0.09	6.0×10 ⁻²	0.9991	0.10–2000	68±8	125±15
11	Нафталин	0.02	0.05	8.4×10 ⁻²	1.0000	0.05–2000	91±9	156±25
12	1,1,2,3,4,4-гексахлор-1,3-бутадиен	0.21	0.70	6.0×10 ⁻³	0.9982	0.70–2000	67±9	108±3
13	4-хлор-3-метилфенол	0.34	1.10	3.1×10 ⁻⁴	0.9988	1.10–2000	117±15	125±44
14	2-метилнафталин	0.04	0.12	7.0×10 ⁻²	0.9999	0.12–2000	85±11	110±10
15	1-метилнафталин	0.02	0.07	6.4×10 ⁻²	1.0000	0.07–2000	90±8	122±32
16	Гексахлорциклопентадиен*	40	140	1.5×10 ⁻⁴	0.9891	140–2000	29±1	–
17	2,4,6-трихлорфенол	0.05	0.15	7.2×10 ⁻³	0.9990	0.15–2000	125±3	131±23
18	2,4,5-трихлорфенол	0.17	0.57	6.3×10 ⁻³	0.9991	0.57–2000	123±3	119±29
19	2-хлорнафталин	0.04	0.14	1.1×10 ⁻¹	0.9999	0.14–2000	102±6	113±2
20	2-нитроанилин*	20	60	2.8×10 ⁻⁴	0.9988	60–2000	68±8	–
21	1,4-динитробензол*	30	90	1.4×10 ⁻⁴	0.9969	90–2000	53±4	–
22	1,3-динитробензол*	25	85	1.2×10 ⁻⁴	0.9997	85–2000	106±6	–
23	Аценафтилен	0.04	0.12	1.4×10 ⁻¹	0.9997	0.12–2000	113±2	94±3
24	Диметилловый эфир фталевой кислоты	0.07	0.22	5.8×10 ⁻³	0.9965	0.22–2000	150±2	142±12
25	1,2-динитробензол*	30	90	9.7×10 ⁻⁵	0.9990	90–2000	97±31	–
26	Аценафтен	0.07	0.24	3.6×10 ⁻²	1.0000	0.24–2000	116±3	101±4
27	Дибензофуран	0.05	0.17	1.2×10 ⁻¹	0.9994	0.17–2000	121±1	107±10
28	2,3,4,6-тетрахлорфенол	0.13	0.43	1.4×10 ⁻²	0.9997	0.43–2000	121±8	64±10
29	2,3,5,6-тетрахлорфенол	0.06	0.21	7.6×10 ⁻³	0.9987	0.21–2000	132±17	89±16
30	Флуорен	0.04	0.14	5.7×10 ⁻²	1.0000	0.14–2000	130±3	97±1
31	1-хлор-4-феноксibenзол	0.03	0.11	7.1×10 ⁻²	0.9993	0.11–2000	112±14	107±13
32	4,6-динитрокрезол*	5	15	1.3×10 ⁻³	0.9940	15–2000	39±1	–
33	Дифениламин	0.07	0.24	1.9×10 ⁻²	0.9993	0.24–2000	120±5	55±18
34	Азобензол	0.14	0.46	6.4×10 ⁻³	0.9992	0.46–2000	125±1	53±14
35	Гексахлорбензол	0.03	0.09	1.1×10 ⁻²	0.9978	0.09–2000	139±2	126±31
36	1-бром-4-феноксibenзол	0.06	0.21	1.7×10 ⁻²	0.9966	0.21–2000	149±1	99±10

Продолжение таблицы 18.

№	Название соединения	ПО, нг/л	ПКО, нг/л	a	R ²	линейный диапазон, нг/л	Введено 200 нг/л, найденно, %	Введено 2 нг/л, найденно, %
37	Пентахлорфенол	0.22	0.72	5.7×10^{-3}	0.9992	0.72–2000	84±12	66±13
38	Фенантрен	0.03	0.09	6.9×10^{-2}	0.9984	0.09–2000	131±4	99±3
39	Антрацен	0.07	0.25	7.5×10^{-2}	0.9992	0.25–2000	121±3	91±6
40	Карбазол	0.16	0.55	1.7×10^{-2}	0.9992	0.55–2000	111±20	95±1
41	Флуорантен	0.09	0.31	9.1×10^{-2}	0.9983	0.31–2000	132±4	106±5
42	Пирен	0.05	0.17	9.4×10^{-2}	0.9976	0.17–2000	141±1	110±1

* - Для данных соединений возможно только полуколичественное определение

Таблица 19. Пределы обнаружения аналитов, для которых невозможна количественная оценка.

№	Название соединения	ПО, нг/л	№	Название соединения	ПО, нг/л
1	Фенол	0.03	12	Бензилбутиловый эфир фталевой кислоты	0.01
2	2-хлорфенол	0.04	13	Бензо[а]антрацен	10
3	Бензиловый спирт	0.16	14	Хризен	30
4	о-Крезол	0.05	15	Бис(2-этигексильный) эфир фталевой кислоты	0.01
5+6	П+м-крезол	4.30	16	Диоктиловый эфир фталевой кислоты	0.09
7	2,4-динитрофенол	1500	17	Бензо[б]флуорантен	440
8	2-метил-1,3-динитробензол	300	18	Бензо[к]флуорантен	360
9	Диэтиловый эфир фталевой кислоты	0.02	19	Бензо[а]пирен	430
10	1-метил-2,4-динитробензол	220	20	Индено[1,2,3-с,d]пирен	410
11	Дибутиловый эфир фталевой кислоты	0.02			

Сравнение SBSE, ЖЖЭ и ТФЭ при анализе модельных образцов воды показало выигрыш в чувствительности первого метода пробоподготовки на 1–3 порядка (рис. 58) для 32 аналитов, рекомендуемых к определению методом ТД-ГХ-МСВР с предварительной экстракцией SBSE. При этом наибольший выигрыш достигается для наименее полярных аналитов. Напротив, в случае более полярных азотсодержащих соединений (2-нитроанилин, 1,3-динитробензол, и др.), достигаемые уровни пределов обнаружения или количественного определения различаются незначительно. Так, ПКО для 2-нитроанилина при использовании ЖЖЭ, ТФЭ и SBSE составляет 50, 150 и 60 нг/л, соответственно. Следует отметить, что указанные величины получены для SBSE из 100 мл водного образца, в то время как в процедурах ЖЖЭ и ТФЭ

объем пробы воды составлял 1 л. Возможность существенного снижения объема пробы имеет исключительно большое значение при исследовании труднодоступных арктических территорий, сохранение и доставка больших объемов снега с которых представляет собой сложную задачу.

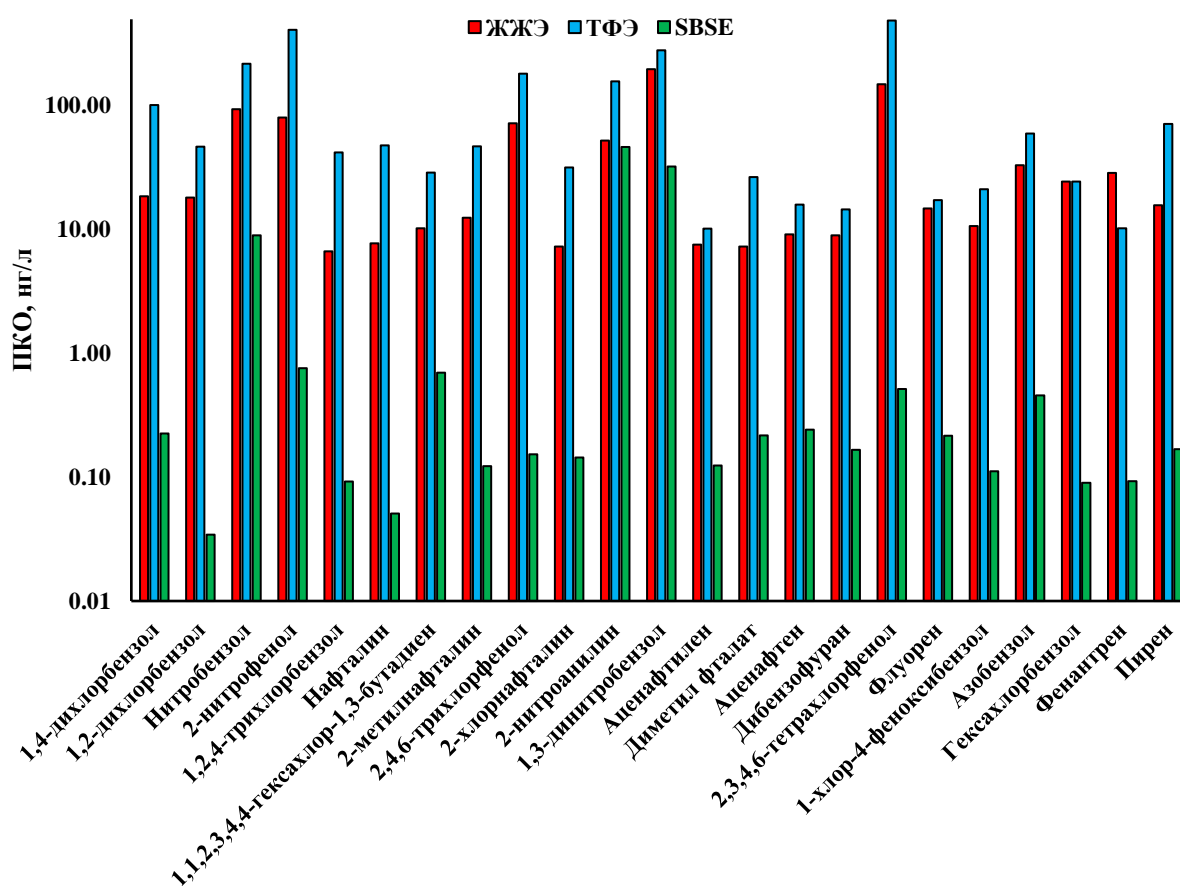


Рисунок 58 – Достигаемая чувствительность определения аналитов различными методами экстракции (ЖЖЭ, ТФЭ, SBSE).

5.3 Применение метода на реальном объекте

Апробацию разработанного подхода проводили на 10 образцах снега, отобранного на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа. В результате ТД-ГХ-МСВР анализа (рис. 59) обнаружено 29 органических загрязнителей различных классов (табл. 20, 21), при этом для 20 из них выполнен количественный анализ (табл. 21, рис. 59). Среди наиболее приоритетных хлорсодержащих органических поллютантов доминирует 1,2-дихлорбензол, содержание которого в пробах снега, отобранных на архипелаге

Новая Земля, составляет 1.5–14 нг/кг и оказывается существенно меньшим в образцах с более удаленной от материка Земли Франца-Иосифа (0.3–0.7 нг/кг). Содержание других соединений в пробах, отобранных на двух архипелагах, не показывает радикальных различий между собой. Например, количественное содержание различных полициклических ароматических углеводородов (нафталин и его производные, аценафтен, флуорантен, пирен, фенантрен) зависит от локальных источников загрязнения и распределяется неравномерно в каждом регионе, при этом концентрация данных соединений оказалась на порядок ниже, чем для проб антарктического снега [183]. На о. Земля Георга (ЗФИ) не ведется хозяйственная деятельность, однако наблюдается повышенное содержание нафталина, 2-метилнафталина, 1-метилнафталина, а также диметилфталата. Обратная тенденция характерна для образца снега, отобранного на Мысе Желаний (о. Новая Земля), с полярной станцией национального парка Русская Арктика, где обнаружено минимальное количество пирена, флуорантена, а также 2-метилнафталина и 1-метилнафталина. Таким образом, разная удаленность данных архипелагов от крупных материков с активной деятельностью человека не является основополагающим фактором в распределении некоторых загрязнителей.

Высокая чувствительность масс-анализатора на основе орбитальной ловушки в режиме сканирования спектра позволила, помимо целевых аналитов, проводить нецелевой скрининг поллютантов в исследуемых образцах снега. По результатам нецелевого скрининга было выявлено свыше 200 соединений различных классов. К ним относятся прежде всего различные ароматические соединения, в том числе алкилнафталины и тетрагидроалкилнафталины, а также алкилбензолы. Найдены также азотсодержащие (триметилбензоламин, индол, этиленимин, дибутилнитрофенол) и серосодержащие (диметилтрисульфид, бензотиазол, алкилбензотиофены, дифенил сульфид и др.) органические соединения. Среди галогенорганических соединений были обнаружены трибромметан,

иодбензол, бромметоксибензол. Для данных соединений была произведена полуколичественная оценка их содержания в снеге (табл. 22).

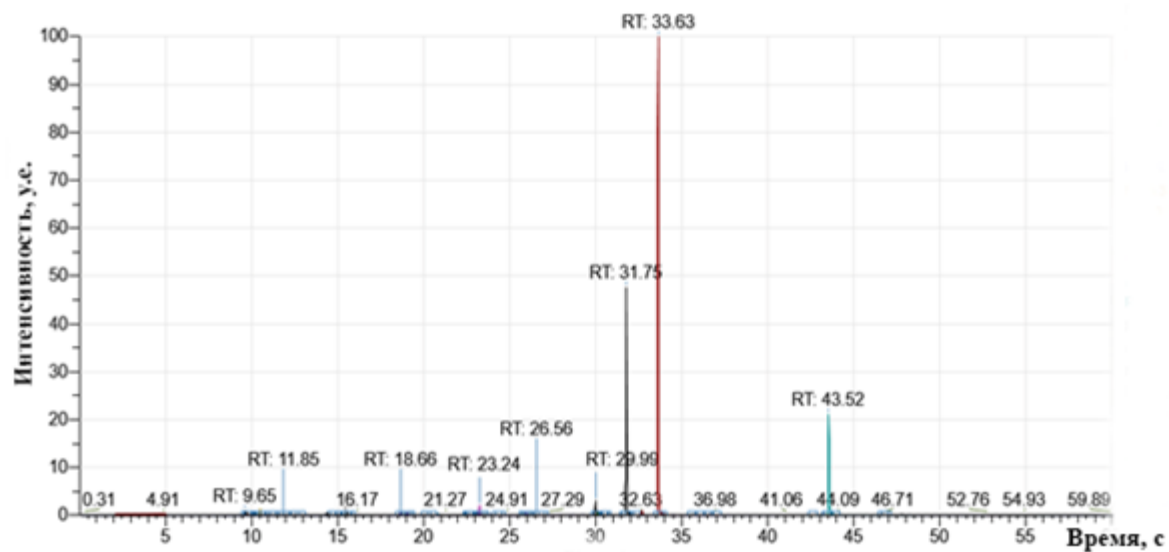


Рисунок 59 – Экстрагированная хроматограмма по выбранным ионам образца снега, отобранного на о. Земля Георга (ЗФИ).

Таблица 20 – Результаты качественного анализа проб арктического снега методом SBSE-ТД-ГХ-МСВР.

№	Название соединения	Площадь пика, у.е. x 10 ⁴									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Фенол	-	-	-	-	-	-	1000	600	2000	700
2	Бензиловый спирт	7	-	-	-	-	-	10	20	20	10
3	о-Крезол	40	30	20	20	10	4	40	30	60	20
3	П+м-крезол	70	40	50	30	30	10	200	90	100	60
4	2,4-диметилфенол	20	10	9	6	3	-	30	30	30	20
5	2,3,5,6-тетрахлорфенол	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
6	Диэтил фталат	600	600	300	1000	600	200	3000	1000	700	700
7	Дибутил фталат	200000	100000	10000	300000	300000	200000	100000	80000	60000	90000
8	Бензил бутил фталат	600000	400000	20000	600000	400000	300000	70000	100000	100000	200000
9	Бис(2-этигексиловый) фталат	6000	20000	50000	50000	2000	20000	10000	10000	40000	20000

Таблица 21 – Результаты количественного анализа проб арктического снега методом SBSE-ТД-ГХ-МСВР.

№	Название соединения	Концентрация, нг/л									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,2-дихлорбензол	12,57	1,45	14,19	11,13	11,23	6,94	0,29	0,28	0,67	0,39
2	Изофорон	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	35,88	35,71	12,87	16,21
3	2-нитрофенол	3,04	<ПКО	2,31	<ПКО	<ПКО	<ПО	3,82	1,90	<ПКО	1,21
4	1,2,4-трихлорбензол	1,58	0,67	1,53	0,87	0,96	0,51	0,39	0,26	0,84	0,58
5	Нафталин	17,34	9,25	22,76	15,83	17,22	17,86	50,05	18,05	7,71	30,34
6	2-метилнафталин	8,02	7,92	11,83	6,63	5,72	10,47	50,70	16,27	7,28	28,13
7	1-метилнафталин	6,05	4,68	9,82	5,25	6,44	9,25	34,46	10,01	4,48	19,77
8	2,4,6-трихлорфенол	1,79	1,51	0,65	0,43	<ПО	<ПО	0,94	0,35	1,80	0,61
9	2-хлорнафталин	0,67	0,31	0,68	0,44	1,73	1,21	0,83	0,37	0,29	0,28
10	Аценафтилен	0,38	0,23	0,50	0,37	0,33	0,21	0,87	0,12	0,23	0,28

Продолжение таблицы 21.

11	Диметил фталат	6,39	6,34	4,64	11,23	3,44	6,05	23,65	8,08	3,70	4,16
12	Аценафтен	0,34	0,24	0,47	0,32	0,29	0,45	0,89	<ПКО	<ПКО	0,27
13	Дибензофуран	0,87	1,00	1,06	0,60	0,65	0,86	2,42	0,97	0,74	1,28
14	Флуорен	0,45	0,58	0,60	0,52	0,35	0,49	1,50	0,66	0,43	0,80
15	Дифениламин	0,55	0,46	0,43	0,37	<ПКО	<ПКО	1,21	0,78	0,42	1,17
16	Гексахлорбензол	0,19	0,15	0,18	<ПКО	<ПКО	<ПО	0,10	<ПКО	0,25	<ПКО
17	Фенантрен	1,66	2,26	1,73	1,63	1,91	1,99	2,78	2,17	2,68	2,65
18	Карбазол	<ПО	<ПО	<ПКО	<ПКО	<ПО	<ПКО	0,91	<ПКО	<ПКО	<ПКО
19	Флуорантен	0,82	0,89	0,42	0,48	0,46	0,99	0,89	0,90	1,07	0,97
20	Пирен	0,98	1,01	0,86	0,66	0,43	1,13	0,70	0,68	1,03	0,97

Таблица 22. Результаты полуколичественного определения органических соединений, идентифицированных по результатам нецелевого скрининга образцов снега методом SBSE-ТД-ГХ-МСВР, отобранных на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа.

Название соединения	Концентрация, нг л ⁻¹									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Диметилдисульфид							1,37			
Толуол	92,59	27,99	76,53	102,14	89,31	96,79	5,23	15,17	18,45	24,40
3-Фуральдегид	34,29	10,43	21,72	16,26	6,67	33,80	20,44	10,29	17,59	5,84
2-Фуранметанол	4,65	3,43	2,14	4,63	0,74	1,29	2,99	3,91	5,82	1,36
Этилбензол	5,01	10,27	3,62	5,82	5,02	9,42	1,05	21,70	11,73	38,35
<i>m+n</i> -Ксилол	9,37	20,44	5,67	10,04	8,75	19,86	3,60	69,95	38,51	136,51
Стирол	7,00	2,72	7,10	7,65	6,14	6,78	0,75	2,98		3,86
Трибромметан							3,34		0,77	
<i>o</i> -Ксилол	10,59	9,48	8,09	10,28	9,34	14,24	3,19	34,55	27,27	77,61
(1-метилэтил)бензол										3,35
Пропилбензол								2,27	2,25	5,72
1-Этил-4-метилбензол	2,50	2,30	2,30	2,55	2,18	2,01	1,38	6,90	6,88	17,50
1-Этил-3-метилбензол	1,41	1,30	1,54	1,62	1,50	2,27	0,75	4,10	3,81	9,49
Диметилтрисульфид	0,49		1,01		0,16		2,05	1,43		
Мезитилен	1,55		1,56		1,50	2,27	0,75	3,81	3,15	9,06
1-Этил-2-метилбензол			1,42	1,66	1,54	2,11	0,74	3,23	2,65	8,30
4-Метиленциклогексанметанол	1,73	4,61	2,11				0,84		0,48	0,82
Бензофуран	2,81		2,75	2,48	2,00					
1,2,4-Триметилбензол	7,15	5,64	6,41	7,22	6,40	11,23	4,20	14,86	12,66	35,94
(1-Метилэтил)бензол	2,78	1,99	2,98	3,10	2,74		1,82	4,34	2,65	10,43
<i>n</i> -Кумол										3,55
<i>o</i> -Кумол	3,38	2,07	3,82	3,17	1,55		2,12	5,50	3,17	10,90
Эвкалиптол							0,94			1,18
Йодбензол	2,63		3,02	1,98	1,92					
Индан	1,64		1,61		1,87	2,22	1,55	3,00	1,68	6,33
Алкилбензол									0,44	1,24
Алкилбензол								1,81	1,82	4,72
Алкилбензол			1,06		1,05				1,48	1,33
Алкилбензол	2,16	1,58	2,28	2,15	1,93		1,07	3,29	3,01	7,79
Алкилбензол	0,75	0,78	0,82		0,71	1,07	0,39	1,03	1,15	3,71
Алкилбензол	1,48	1,45	1,57	1,82	1,19	2,29	0,79	2,10	1,89	5,44
2,5-Фурандикарбоксальдегид	0,26	0,09	0,17	1,49	1,22	0,29	1,65	0,60	2,12	6,21
Этиленмин						9,03				
Алкилбензол	1,83	1,36	2,16	2,51	1,44		1,18	2,63	2,41	7,23
Алкилбензол	2,53	1,75	2,84		2,02		1,62	4,11	3,26	9,29
2-Карен	0,10	0,10	0,10	0,16	0,17	0,22	0,17	0,34	0,20	0,86
Алкилбензол	3,21	4,87	2,80	6,07				6,97	5,27	

Продолжение таблицы 22.

Название соединения	Концентрация, нг л ⁻¹									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ацетальдегид	12,95	16,57	9,79	20,18		5,73	14,79	24,54	21,79	14,56
Алкилбензол							0,78	1,51	0,42	3,48
Алкилбензол	1,75		2,10	1,82	1,48		1,02		1,50	5,22
2-Фуранметанол			24,49				17,49			
Алкилбензол	4,16	2,56	5,54	4,47	3,80	4,96	3,37	4,29	3,18	11,08
Алкилбензол	1,26						1,26	1,64	0,85	3,16
Алкилбензол	6,43									
Алкилбензол		4,05	9,29	6,99	5,88		6,23	3,59	2,44	
Алкилбензол	1,26	1,36	1,59		1,19		2,10	2,17	1,24	5,58
Алкилбензол	6,43	4,05	9,29	7,00	5,88	7,52	6,23	3,59	2,44	11,39
Фенилпропанон								2,61		5,50
L-Ментон							0,56		1,16	1,18
Тетрагидронафталин	2,31	1,06	3,32	2,49	2,07	2,33	0,93	0,90	0,44	2,65
Алкилбензол		0,64	1,00	0,82	0,63		0,45		0,75	2,62
Этиловый эфир бензойной кислоты	3,94	3,63	1,64				1,73	3,03	4,96	3,15
Алкилбензол	0,70		0,93				0,55	0,83	0,66	2,23
Монотерпен							1,36		0,54	1,45
Терпиненол								0,92		
1-(4-метилфенил)этанон		0,58					0,71	2,34	0,49	1,47
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден	1,14		1,29		0,88		1,00	1,12	0,97	3,60
1-Бромметоксибензол	0,42	0,02	0,62	0,27	0,25	0,10				
Триметилбензенамин				0,65	0,27				0,72	
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден				0,73	0,73		0,77	0,71	0,58	2,52
<i>n</i> -Аллиланизол							0,66			
Триметилбензенамин	0,13									
Алкилбензол	0,97		1,32				0,78	0,59	0,47	1,82
Алкилбензол	1,64	0,81	2,35	1,42	1,45	1,55	1,32		0,52	2,37
Диметилбензальдегид							13,88			
1,2,3,4-тетрагидроалкилнафталин-(C ₁₀ H ₁₁ +))										1,32
Бензотиазол		1,22	0,94	1,19	0,94		2,47	1,41	1,08	2,40
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден							0,37			1,04
Алкилбензол							0,60			1,11
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден	0,39	0,53	0,49	0,32	0,27	0,57	0,67	0,86	0,66	2,18
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден	0,54	0,51	0,63	0,41	0,40	0,71	0,81	0,64	0,46	1,93
2,3,4,5,6,7-Гексагидро-1Н-циклопента[а]пентален	0,58	0,86	0,64	0,53	0,33	1,15	1,10	1,15	0,66	3,11
Алкилбензол	0,61	0,34	0,96	0,49	0,48	0,80	0,89	0,46	0,28	1,49
Алкилфенол								4,09	1,78	4,99

Продолжение таблицы 22.

Название соединения	Концентрация, нг л ⁻¹									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден		0,39					0,62	0,60		1,53
Йодоанизол	13,55	2,08	22,96	8,44	7,22	4,46				
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден	0,59	0,74	0,78		0,47		1,23	0,79	0,46	2,25
Индол	0,33	0,13	0,69	0,41	0,16		2,92	0,94	0,52	0,41
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден	0,58	0,42	0,77		0,41		0,56	0,35	0,27	1,64
Йодоанизол	0,09	0,08	0,07	0,05	0,05	0,10				
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден	0,58	0,42	0,77	0,46	0,41	0,66	0,58	0,35	0,27	1,22
1,2-Бензолдикарбоновая кислота	3,56		2,10	4,46	2,31		3,53	5,59	26,00	4,06
1,2,3,4-Тetraгидроалкилнафталин							0,79	0,65	0,40	1,65
Алкилфенол								6,62	1,39	8,14
4-Этоксibenзальдегид								8,93	1,15	5,35
1,2,3,4-Тetraгидроалкилнафталин	0,89		1,37				0,61			
Монотерпен							2,47	11,11	9,76	25,80
1,3-Диизоцианато-2-метилбензол		1,06	1,09							
2,4-Диизоцианато-1-метилбензол		2,52	1,99							
1,2,3,4-Тetraгидроалкилнафталин			1,28				0,70			0,98
1,2,3,4-Тetraгидроалкилнафталин							0,38	0,75	0,32	1,27
Дигидроалкил-2(3Н)-фуранон							0,79	1,05		0,72
Алкилфенол		4,89						35,66	9,06	42,89
Тексанол	2,16	3,70	0,25	1,18	0,44	2,30	16,53	2,28	0,83	6,01
С6Н8NO2+							0,94			8,05
2-Алкенилнафталин	1,05	1,25	1,32		0,67		4,06			2,13
1-(4-Этоксифенил)-2-пропанол								0,83		3,83
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден							1,34	1,88	0,99	3,45
2-Этилнафталин		0,85	1,11	0,58	0,43		3,69	1,37	0,61	2,02
Дифенилметан		0,15					0,36	0,15	0,08	0,31
o-Гидроксидифенил							0,67			
Алкилнафталин	0,39	0,43	0,54	0,22	0,23	0,42	1,55	0,13	0,32	0,84
Алкилнафталин	0,41	0,64	0,75	0,31	0,27	0,59	1,99	0,19	0,44	1,17
Алкилнафталин	1,06	1,37	1,75	0,73	0,75	1,35	5,39	1,88	0,91	2,57
1,2,3,4-Тetraгидроалкилнафталин							0,34			0,54
Алкилнафталин	0,99	1,24	1,65		0,69		4,36	1,40	0,85	1,99
Алкилбензотиофен	0,08		0,16	0,06			0,64	0,11	0,06	0,18
2,3-Дигидроалкил-1Н-Инден							0,56		0,14	0,86
Метил-1,1'-бифенил							0,45		0,05	0,28
Алкилнафталин			0,02	0,43	0,34		3,10		0,54	1,38

Продолжение таблицы 22.

Название соединения	Концентрация, нг л ⁻¹									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(триэтоксисалкил)Бензол								38,57		43,68
Алкилнафталин		0,50	0,55				1,68	0,44	0,28	0,60
<i>n</i> -Терт-бутилфенол							2,42	0,84	0,82	1,38
Метил-1,1'-бифенил							1,02	0,62		0,77
(триэтоксисалкил)Бензол										0,76
Метил-1,1'-бифенил							0,40	0,30		0,34
Кашмеран	1,08	1,22	0,89	1,60	1,07	4,02	1,94	0,58	2,69	3,44
Алкилнафталин	0,13	0,61	0,19	0,45	0,40	0,74	1,55	0,82	0,52	1,04
бутилгидрокситолуол	2,17	1,76	1,03	1,34			3,27	2,97	2,08	5,73
2,4-Ди-терт-бутилфенол	4,84	14,97	5,82	10,73	7,76	9,05	6,56	15,75	5,71	22,56
Алкилнафталин							0,12	0,69	0,40	0,39
Алкилбензотиофен							0,36	0,09	0,10	0,12
Алкилнафталин	0,37	0,41	0,61	0,33	0,28	0,50	0,56	0,27	0,34	0,44
Этиловый эфир 4-этоксibenзойной кислоты		12,67					1,71	259,39	24,93	208,98
Метил-4-(фенилметил)-бензол							0,57			
Алкилнафталин	0,53	0,66	0,85	0,48	0,41	0,60	1,65	0,62	0,50	0,81
(триэтоксиметил)Бензол										0,47
Алкилнафталин							1,54	0,54	0,43	0,67
Алкилбензол								0,39	0,22	0,48
Метил-4-(фенилметил)-бензол							0,66			
Алкилнафталин	0,44	0,59	0,72		0,40		0,44	0,50	0,42	0,65
Алкилбутиролактон							0,74		0,36	0,70
Карбоновая кислота				26,12		0,77	2,36	0,27	0,21	0,52
Алкилнафталин								1,14		
Дифенилсульфид		0,25	0,36				0,32	0,26	0,25	1,06
Алкилнафталин							0,15	0,69	0,21	0,77
Сесквитерпен	0,04			0,10	0,11	0,36	0,21	0,09	0,12	0,04
1-(4-Этоксифенил)этанол								1,07		2,09
<i>n</i> -Октилацетофенон	1,64	0,86		4,07	1,62	2,06	1,54	2,71	1,16	4,11
Бензофенон	1,48	0,90	1,14	1,46	1,37	1,34	9,47	1,30	1,07	1,71
Алкилдифенил		0,09					0,09	0,71	0,26	0,81
Трибутилфосфат	128,01	130,59	3,38	257,44	45,43	194,32	13,26	29,43	16,82	30,53
Октагидроантрацен								0,28		0,39
Amberonне (изомер)	0,45	0,46	0,22	0,46	0,37	1,30	0,60	0,28	0,65	0,89
Алкилбифенил					0,34		1,09	0,13	0,10	
Amberonне (изомер)	6,43	7,68	3,41	7,62	5,14	21,77	9,98	4,05	11,31	15,65
Диизопропилнафталин	0,92		0,72	0,42	0,39	1,25	0,79	0,30	0,21	0,30
Диизопропилнафталин	0,83		0,68	0,35	0,30	1,12	0,79	0,34	0,23	0,32
Amberonне (изомер)	1,94	2,36	1,08	2,03	1,42	6,07	3,24	1,19	3,28	4,22

Продолжение таблицы 22.

Название соединения	Концентрация, нг л ⁻¹									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Алкилбифенил	1,16	0,50	1,23	1,95	2,40	3,08	5,94	1,67	1,66	1,44
2,4-Ди-терт-бутил-6-нитрофенол	1,42	3,39					0,59	0,79	0,37	9,12
Дигидроалкилнафталин								0,61		0,87
Гексилсалицилат									1,33	1,71
Amberonpe (изомер)	0,47	0,53	0,22	0,39	0,26	1,16	0,71	0,28	0,62	0,81
Amberonpe (изомер)	0,72	0,99	0,45	0,94	0,57	2,87	0,82	0,58	1,40	1,84
Диметилбифенил	0,33	0,43	0,43	0,74	0,75	0,97	0,39	1,74	0,63	2,31
Тетраметилбифенил			0,68	1,43	1,65	1,94	2,10	1,03	0,97	0,64
Алкиловый эфир бензойной кислоты									0,79	1,16
Диизопропилнафталин	1,02	0,09	0,86	0,40	0,32	1,58	0,85	0,35	0,23	0,32
Диизопропилнафталин	1,04	0,15	0,90	0,38	0,28	1,43	0,91	0,48	0,37	0,31
Алкилбифенил								0,95	0,43	1,05
Диизопропилнафталин	0,92	0,15	0,80	0,38	0,26	1,32	0,84	0,41	0,37	0,37
Диметилбифенил								1,05	0,40	1,13
9Н-Флуорен-9-он							0,59	2,05	1,00	0,87
Диаллилфталат								1,86		
2-(фенилметил)октаналь							0,16	0,13	0,33	0,37
Алкилбифенил							0,20			
3,5-Ди-терт-бутил-4-гидроксибензальдегид	1,10	1,40		7,11	3,67	4,59	4,36	1,27	0,79	1,43
Карбоновая кислота	1,25	1,08	1,74	6,63		4,47	4,00	1,91	2,00	3,28
Тимохинон								0,64	0,21	0,97
2-Терт-бутил-4,6-динитрофенол							0,38			
N-Алкилбензолсульфонамид (C ₇ H ₈ NO ₂ S ⁺)							0,34	0,80	0,16	0,47
Этоксиацетофенон								1,37	0,35	2,00
1-Хлоро-2-пропанол фосфат (3:1)	46,67	48,13	8,24	76,43	18,96	53,68	13,52	13,02	17,84	47,87
Алканнитрил							0,11			
3,5-Ди-терт-бутил-4-гидроксиацетофенон		0,41		4,40	1,44	3,46	0,66			0,24
Этил 4-Ацетил-3,5-диметилбензоат (РРСР)	0,85	0,39	0,27	4,85	1,39	3,65	4,06	7,32	2,21	9,02
Карбоновая кислота	0,86	0,64	1,12	1,81		2,16	1,94	0,87	1,70	1,32
2,6-Ди-терт-бутил-4-нитрофенол (DBNP)	0,33	0,61					7,41	0,62	0,30	4,91
Дифенилацетилен	5,63	0,56	2,81	3,72	3,16	5,10	92,54	0,00	0,00	0,03
1,4-дигидроалкил-2,3-нафталиндион								0,56		2,72
Сесквитерпеноид	0,16	0,10					0,09			
Дифенилсульфон	0,48	0,53							0,95	
Этил 4-Ацетил-3,5-диметилбензоат (РРСР)				3,32	0,61	1,93	2,26	2,03	1,12	3,40
Карбоновая кислота	0,31	0,38		1,41		2,21	0,77		1,16	0,37

Продолжение таблицы 22.

Название соединения	Концентрация, нг л ⁻¹									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Карбоновая кислота	20,16	7,38	63,15	39,61		34,84	46,51	32,77	42,04	65,61
Фенозан				2,08		2,51	1,22	0,92	0,98	2,81
Дитерпеноид	0,11	0,07	0,03	1,56	0,40	1,64	0,50	2,61	0,07	2,47
Этил 4-Ацетил-3,5-диметилбензоат (РРСР)	1,53	0,58		23,62	4,76	19,30	8,15	43,86	17,30	42,74
Алканнитрил			0,38				0,26			
Сера (S8)	0,07	0,04	0,19	0,35		0,15	0,31	0,11	0,10	0,74
Амин(5-Амино-2-метокси-4-пиколин)		0,08	0,08	0,06		0,05			0,03	0,04
Эфир карбоновой кислоты			0,32				0,38	0,17	0,20	0,19
Дитерпеноид		1,04	0,43	2,12	0,14	0,81	0,24	0,33	2,60	0,88
Дитерпеноид		0,47	0,20	0,88	0,14	1,41	0,43	0,20	3,19	0,89
Алкиловый эфир карбоновой кислоты	3,53	12,00	0,55	5,57	31,21	554,46	0,16	0,04		0,09
Карбоновая кислота		4,26	102,11	55,70	1,44	54,83	55,38	29,35	20,60	61,25
Трибутилцитрат	1,34	1,66	3,93	6,38	0,60	19,12		1,06	1,74	1,58
Амин(2,6-Диметил-N,N-дифенилбензоламин)							0,96	0,11		
Амин(Терт-октилдифениламин)		0,07	0,07	0,05		0,54		1,50	0,18	0,04
Дитерпеноид	0,05	0,54	0,20	0,97	0,12	0,75	0,10	0,09	0,05	
Дитерпеноид	3,90	2,79	1,66	6,50	1,19	11,03	0,62	0,42	0,56	0,75
Холестадиен (изомер)		0,38	1,05	0,39		0,56	1,69	0,23	0,16	0,18
Холестадиен (изомер)		0,10	0,24	0,10		1,72	0,31		0,04	0,05
Холестадиен (изомер)		0,49	0,89	0,52		1,04	0,37		0,18	0,30
Холестадиен (изомер)	4,85	1,03	2,42	1,07		1,92	3,59		0,39	0,58
Амин(4-(1,1,3,3-Тетраметилбутил)-N-[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]-бензоламин)						12,18			0,09	0,03

Впервые предложенный метод твердофазной микроэкстракции с перемешиванием в сочетании с газовой хроматографией – масс-спектрометрией высокого разрешения для анализа высокочистых проб арктического снега с одновременной идентификацией в нем большого количества полуволетучих органических соединений, характеризуется экспрессностью, экологичностью, высокой чувствительностью на уровне десятков пг/л, и его можно отнести к зеленым методам химии. Данный метод позволяет идентифицировать 61 целевых аналитов различных классов (ПАУ, фенолы, фталаты, нитро-, хлор-, броморганические соединения и их

производные). Среди них количественное определение возможно для 15 компонентов. По результатам апробации метода на пробах снега, отобранных на архипелагах ЗФИ и Новая Земля, было обнаружено 29 загрязнителей различных классов (ПАУ, фенолы, фталаты, нитро-, хлорорганические соединения и их производные). Количественная оценка была дана для 20 данных компонентов, например, концентрация нафталина 8–50 нг/л, 1,2-дихлорбензола 0,3–14 нг/л, 2-нитрофенола 1–4 нг/л, диметил фталата 3–24 нг/л [184]. Впервые была дана количественная оценка таким ПЛОС как, 1,2-дихлорбензол, изофорон, 2-нитрофенол, 1,2,4-трихлорбензол, 2,4,6-трихлорфенол, гексахлорбензол. Одновременно с целевым анализом, также возможно проводить нецелевой поиск с полуколичественной оценкой различных полуволетучих экотоксикантов. По результатам нецелевого анализа было обнаружено свыше 200 соединений различных классов, например, галогенсодержащие органические соединения были представлены трибромметаном (0,7–3,3 нг/л), йодбензолом (1,9–3 нг/л), также были обнаружены серосодержащие органические соединения, например, дифенилсульфид (0,2–1,1 нг/л), а также различные азотсодержащие органические соединения, например, индан (1,5–6,3 нг/л) и ароматические соединения – алкилбензолы, алкилнафталины, тетрагидронафталины и др.

В качестве очевидного недостатка метода следует назвать невозможность эффективного извлечения из водных растворов полярных аналитов, что существенно сужает область его применения.

ВЫВОДЫ

На основе полученных результатов исследования можно сформулировать следующие выводы:

1. Обосновано применение двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрией высокого разрешения для поиска и определения микрополлютантов в арктическом снеге. Данным методом исследованы образцы снега, отобранные на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа, по результатам которых идентифицированы более 130 органических соединений различных классов, в том числе токсичные производные пиридина, концентрации приоритетных поллютантов варьировали от 0,01 до 1500 нг/кг. Амиды жирных кислот и ряд других поллютантов впервые обнаружены в арктическом снеге.

2. Проведено моделирование горения торфа в ходе торфяных пожаров и анализу сложных смесей образующихся продуктов методами двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения и пиролитической ГХ-МС. Установлено, что неполное сгорание торфа приводит к эмиссии в атмосферу значительных количеств (до 200 мг/кг) пиридина и более 20 его производных, среди которых преобладают пиколины, лутидины, а также 3-гидроксипиридин. Показано, что торфяные пожары являются одним из основных источников загрязнения атмосферы пиридинами.

3. Показано, что твердофазная микроэкстракция с перемешиванием на полидиметилсилоксановом сорбенте обеспечивает эффективное извлечение неполярных и малополярных соединений из талого снега. Разработан экспрессный подход к поиску, идентификации и определению органических микрополлютантов в снеге, основанный на твердофазной микроэкстракции с перемешиванием и газовой хроматографии - масс-спектрометрии высокого разрешения, характеризующейся низкими пределами обнаружения аналитов (от 30 пкг/л до 2 мкг/л), простотой и экологической безопасностью.

4. Применение разработанной схемы анализа позволило определить 29 компонентов из списка приоритетных загрязнителей атмосферы в концентрациях от 0,09 до 51 нг/л в снеге, отобранном в Арктической зоне. По результатам нецелевого скрининга обнаружено свыше 200 органических соединений различных классов в концентрациях от 0,01 до 500 нг/л.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Lebedev A.T. Snow Samples as Markers of Air Pollution in Mass Spectrometry Analysis / Lebedev A.T. et al. // Environmental Indicators. – 2015. – P. 515–541.
- 2 U.S. Environmental Protection Agency. Priority Pollutants List. 2014. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> Доступно на 28 мая 2023.
- 3 U.S. Environmental Protection Agency. "Method 8260D (SW-846): Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)," Washington, DC. 2017 https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-04/documents/method_8260d_update_vi_final_03-13-2017.pdf Доступно на 28 мая 2023.
- 4 U.S. Environmental Protection Agency. "Method 8270E (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)," Washington, DC. 2018 https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-10/documents/method_8270e_update_vi_06-2018_0.pdf Доступно на 28 мая 2023.
- 5 Loomis D. Carcinogenicity of benzene / Loomis D. et al. // The Lancet Oncology. – 2017. – Vol. 18(12), – P. 1574-1575. [http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045\(17\)30832-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045(17)30832-X)
- 6 Barrie L.A. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways / Barrie L.A. et al. // The Science of the Total Environment. – 1922. – Vol. 122. – P. 1–74.
- 7 Butt C.M. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment / Butt C.M. et al. // The Science of the Total Environment. – 2010 – Vol. 408. – P. 2936–2965.

- 8 El-Shahawi M.S. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants / El-Shahawi M.S et al. // *Talanta*. – 2010. – Vol. 80(5). – P. 1587–1597.
- 9 AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). – Norway, Oslo: AMAP – 2004. – P. 310.
- 10 Breivik K. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – A mass balance approach 2. Emissions / Breivik K. et al. // *Science of the Total Environment*. – 2002. – Vol. 290. – P. 199–224.
- 11 Jensen S. DDT and PCB in Marine Animals from Swedish Waters / Jensen S. et al. // *Nature*. – 1969. – Vol. 224. – P. 247–250.
- 12 Waid J.S. PCBs and the Environment / Waid J.S. et al. // – Florida: CRC Press Inc. – 1986. – P. 256.
- 13 Oehme M. Sources and pathways of persistent polychlorinated pollutants to remote areas of the North Atlantic and levels in the marine food chain: a research update / Oehme M. et al. // *Science of the Total Environment* – 1996. – Vol. 186. – P. 13–24.
- 14 AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). – Norway, Oslo: AMAP – 1998. – P. 859.
- 15 Hung H. Atmospheric monitoring of organic pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993-2006. *Science of the Total Environment*. – 2010. – Vol. 408. – P. 2854–2873.
- 16 Berg T. Temporal trends in atmospheric heavy metal and organochlorine concentrations at Zeppelin, Svalbard / Berg T. et al. // *Arctic Antarctic and Alpine Research*. – 2004. – Vol. 36. – P. 284–291.

17 AMAP Arctic Pollution 2009. Arctic Monitoring and Assessment Programme. – Norway, Oslo: AMAP – 2009. – P. 83.

18 Kallenborn R. Long-term atmospheric monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in the Arctic: a versatile tool for regulators and environmental science studies / Kallenborn R. et al. // Atmospheric Pollution Research. – 2012. – Vol. 3. – P. 485–493.

19 Ma J.M. Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change / Ma J.M. et al. // Nature Climate Change. – 2011. – Vol. 1. – P. 255–260.

20 Gabrielsen G.W. MOSJ Statusrapport 2011 Miljogifter. MOSJ. – 2012. – Vol. 137. – P. 45.

21 Hung H. Temporal trends of persistent organic pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the arctic monitoring and assessment programme (AMAP). Environmental Pollution. – 2016. – Vol. 217. – P. 52–61.

22 Ahrens L. Polyfluoroalkyl compounds in the canadian arctic atmosphere / Ahrens L. et al. // Environmental Chemistry. – 2011. – Vol. 8. – P. 399–406.

23 Kavita S. Persistent organic pollutants and diabetes among Inuit in the Canadian Arctic / Kavita S. et al. // Environment International. – 2017. – Vol. 101. – P. 183–189.

24 Jörundsdóttir H.O. Pristine Arctic: Background mapping of PAHs, PAH metabolites and inorganic trace elements in the North-Atlantic Arctic and sub-Arctic coastal environment / Jörundsdóttir H.O. et al. // Science of The Total Environment. – 2014. – Vol. 493. – P. 719–728.

25 Hung H. Atmospheric monitoring of organic pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993-2006. Science of the Total Environment. – 2010. – Vol. 408. – P. 2854–2873.

- 26 Collin G. "Anthracene" / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry // Weinheim: John Wiley & Sons. – 2012. – P. 497–499.
- 27 Zhong Y. Immediate Consequences of Cigarette Smoking: Rapid Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Diol Epoxides / Zhong Y. et al. // Chemical Research in Toxicology. – 2010. – Vol. 24(2). – P. 246–252.
- 28 Oliveira M. Single and combined effects of microplastics and pyrene on juveniles (0+ group) of the common goby *Pomatoschistus microps* (Teleostei, Gobiidae) / Oliveira M. et al. // Ecological Indicators. – 2013. – Vol. 34. – P. 641–647.
- 29 Oliveira M. Acute toxic effects of pyrene on *Pomatoschistus microps* (Teleostei, Gobiidae): Mortality, biomarkers and swimming performance / Oliveira M. et al. // Ecological Indicators. – 2011. – Vol. 19. – P. 206-214.
- 30 Oliveira M. Effects of exposure to microplastics and PAHs on microalgae *Rhodomonas baltica* and *Tetraselmis chuii* / Oliveira M. et al. // Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology. – 2012. – Vol. 163. – P. 19–20.
- 31 Oliveira M. Effects of short-term exposure to microplastics and pyrene on *Pomatoschistus microps* (Teleostei, Gobiidae) / Oliveira M. et al. // Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology. – 2012. – Vol. 163. – P. 20.
- 32 Sun J. Oxidative degradation of phenols and substituted phenols in the water and atmosphere: a review. / Sun J. et al. // Adv Compos Hybrid Mater. – 2022. – Vol. 5. – P. 627–640.
- 33 Adeola AO. Fate and Toxicity of Chlorinated Phenols of Environmental Implications: A Review / Adeola AO. et al. // Med & Analy Chem Int J. – 2018. – Vol. 2(4). – P. 000126.

34 Faria K. Cytotoxicity and oxidative stress induced by atmospheric mono-nitrophenols in human lung cells / Faria K. et al. // *Environmental Pollution*. – 2022. – Vol. 301. – P. 119010.

35 Kosyakov D.S. Occurrence of Volatile and Semi-Volatile Organic Pollutants in the Russian Arctic Atmosphere: The International Siberian Shelf Study Expedition (ISSS-2020) / Kosyakov D.S. et al. // *Atmosphere*. – 2021. – Vol. 12. – P. 767.

36 Field J.A. What is “emerging”? / Field J.A. et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 40. – P. 7105.

37 AMAP. Assessment 2016: Chemicals of Emerging Arctic Concern. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. – 2017.

38 Ghisari M. Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions / Ghisari M. et al. // *Toxicol Lett.* – 2009. – Vol. 189 (1). – P. 67-77.

39 Alae M. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release / Alae M. et al. // *Environment international*. – 2003. – Vol. 29 (6). – P. 683-689.

40 United Nations Environment Programme (2019). Global Chemicals Outlook II – From Legacies to Innovative Solutions: Implementing the 2030 Agenda for Sustainable Development - Synthesis Report. <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/27651>. – Доступно на 28 мая 2023.

41 Van der Veen I. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis / Van der Veen I. et al. // *Chemosphere*. – 2012. – Vol. 88(10). – P. 1119-1153.

42 Zuiderveen E. A R. Novel brominated flame retardants-A review of their occurrence in indoor air, dust, consumer goods and food / Zuiderveen E. A R. et al. // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 255. – P. 126816.

43 Blum A. Organophosphate ester flame retardants: are they a regrettable substitution for polybrominated diphenyl ethers? / Blum A. et al. // *Environmental science & technology letters*. – 2019. – Vol. 6(11). – P. 638-649.

44 Fu J. Long-range transport, trophic transfer, and ecological risks of organophosphate esters in remote areas / Fu J. et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2021. – Vol. 55(15). – P. 10192-10209.

45 Salamova A. Organophosphate and halogenated flame retardants in atmospheric particles from a European Arctic site / Salamova A. et al. // *Environmental science & technology*. – 2014. – Vol. 48(11). – P. 6133-6140.

46 Möller A. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in airborne particles over the Northern Pacific and Indian Ocean toward the polar regions: Evidence for global occurrence / Möller A. et al. // *Environmental science & technology*. – 2012. – Vol. 46(6). – P. 3127-3134.

47 Xiong P. A review of environmental occurrence, fate, and toxicity of novel brominated flame retardants / Xiong P. et al. // *Environmental science & technology*. – 2019. – Vol. 53(23). – P. 13551-13569.

48 Yan Z. The potential connections of adverse outcome pathways with the hazard identifications of typical organophosphate esters based on toxicity mechanisms / Yan Z. et al. // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 266. – P. 128989.

49 U.S. Environmental Protection Agency. TSCA Work Plan for Chemicals Assessments: 2014 Update. – 2014. <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/tsca-work-plan-chemicals-assessments-2014-update> Доступно по состоянию на 30 апреля 2023.

- 50 Yanfen H. Concentrations and distribution of novel brominated flame retardants in the atmosphere and soil of Ny-Ålesund and London Island, Svalbard, Arctic / Yanfen H. et al. // *Journal of Environmental Sciences*. – 2020. – Vol. 97. – P. 180-185.
- 51 Rossberg M. Chlorinated Hydrocarbons / *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* // – 2006. Weinheim: Wiley-VCH.
- 52 Fiedler H. Short-chain chlorinated paraffins: production, use and international regulations / Fiedler H. et al. // *Chlorinated paraffins*. – 2010. – P. 1-40.
- 53 Katrin V. A review of chlorinated paraffin contamination in Arctic ecosystems / Katrin V. et al. // *Emerging Contaminants*. – 2019. – Vol. 5. – P. 219-231.
- 54 Hung H. Northern contaminants air monitoring: organic pollutant measurement // *Synopsis of Research Conducted under the 2014-2015 Northern Contaminants Program*. / Aboriginal Affairs and Northern Development Canada. – P. 161-171.
- 55 Bohlin-Nizzetto P. Monitoring of environmental contaminants in air and precipitation // *Annual report 2020. NILU rapport*. – 2021.
- 56 Vanapalli K. R. Emissions and environmental burdens associated with plastic solid waste management / Vanapalli K. R. et al. // *Plastics to energy*. – 2019. – P. 313-342.
- 57 Bipp H. Formamides / *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* // Weinheim: Wiley-VCH. – 2011.
- 58 Kennedy GL Jr. Acute and subchronic toxicity of dimethylformamide and dimethylacetamide following various routes of administration / Kennedy GL Jr. et al. // *Drug Chem Toxicol*. – 1986. – Vol. 9(2). – P. 147-70.

- 59 Shimizu S. Pyridine and Pyridine Derivatives / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry // Weinheim: Wiley-VCH. – 2012.
- 60 Shahpoury P. Snow scavenging and phase partitioning of nitrated and oxygenated aromatic hydrocarbons in polluted and remote environments in central Europe and the European Arctic / Shahpoury P. et al. // Atmos. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 18(18). – P. 13495-13510.
- 61 Vinogradova A.A. Transport of air masses and pollutants to the Russian arctic islands (1986-2016): long-term, interannual, and seasonal variations / Vinogradova A.A. et al. // Izvestiya Atmos. Ocean. Phys. – 2018. – Vol. 54(7). – P. 688-699.
- 62 Lehmann-Konera S. Comparison of hydrochemistry and organic compound transport in two non-glaciated high Arctic catchments with a permafrost regime (Bellsund Fjord, Spitsbergen) / Lehmann-Konera S. et al. // Sci. Total Environ. – 2018. – Vol. 613-614. – P. 1037-1047.
- 63 Lebedev A.T. The Contamination of birds with organic pollutants in the lake Baikal region / Lebedev A.T. et al. // Sci. Total Environ. – 1988. – Vol. 212. – P. 153-162.
- 64 Rein G. Smouldering fires and natural fuels // Fire phenomena and the Earth system: an interdisciplinary guide to fire science / Weinheim: Wiley-VCH. – 2013. – P. 15-33.
- 65 Santoso M. A. Smouldering fires and soils / Santoso M. A. et al. // Fire effects on soil properties. – 2019. – P. 203-216.
- 66 McCarty J.L. Arctic fires re-emerging / McCarty J.L. et al. // Nat. Geosci. – 2020. – Vol. 13. – P. 658–660.
- 67 Ma J. The influence of global climate change on the environmental fate of persistent organic pollutants: a review with emphasis on the Northern Hemisphere

and the Arctic as a receptor / Ma J. et al. // *Global Planet. Change.* – 2016. – Vol. 146. – P. 89-108.

68 Mazur D.M. Novel pollutants in the Moscow atmosphere in winter period: Gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry study / Mazur D.M. et al. // *Environmental Pollution.* – 2017. – Vol. 222. – P. 242-250.

69 Paulo C. Seasonal soil/snow-air exchange of semivolatile organic pollutants at a coastal arctic site (Tromsø, 69°N) / Paulo C. et al. // *Science of The Total Environment.* – 2018. – Vol. 636. – P. 1109-1116.

70 Benedetta G. M. Untargeted analysis of environmental contaminants in surface snow samples of Svalbard Islands by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry / Benedetta G. M. et al. // *Science of The Total Environment.* – 2023. – Vol. 858 (Part 1). – P. 159709.

71 Yanfen H. Air monitoring of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in West Antarctica during 2011–2017: Concentrations, temporal trends and potential sources / Yanfen H. et al. // *Environmental Pollution.* – 2019. – Vol. 249. – P. 381-389.

72 Coscollà C. Combined target and post-run target strategy for a comprehensive analysis of pesticides in ambient air using liquid chromatography-Orbitrap high resolution mass spectrometry / Coscollà C. et al. // *Journal of Chromatography A.* – 2014. – Vol. 1368. – P. 132-142.

73 López A. Retrospective screening of pesticide metabolites in ambient air using liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry / López A. et al. // *Talanta.* – 2016. – Vol. 150. – P. 27-36.

74 Yu N. Non-target and suspect screening of per-and polyfluoroalkyl substances in airborne particulate matter in China / Yu N. et al. // *Environmental science & technology.* – 2018. – Vol. 52(15). – P. 8205-8214.

75 Yu N. Nontarget discovery of per-and polyfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter and gaseous phase using cryogenic air sampler / Yu N. et al. // *Environmental Science & Technology*. – 2020. – Vol. 54(6). – P. 3103-3113.

76 Giorio C. Direct target and non-target analysis of urban aerosol sample extracts using atmospheric pressure photoionisation high-resolution mass spectrometry / Giorio C. et al. // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 224. – P. 786-795.

77 Avagyan R. Target and suspect screening of OH-PAHs in air particulates using liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectrometry / Avagyan R. et al. // *Talanta*. – 2017. – Vol. 165. – P. 702-708.

78 Avagyan R. Suspect screening of OH-PAHs and non-target screening of other organic compounds in wood smoke particles using HR-Orbitrap-MS / Avagyan R. et al. // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 163. – P. 313-321.

79 Pu W. Three-year monitoring of atmospheric PCBs and PBDEs at the Chinese Great Wall Station, West Antarctica: Levels, chiral signature, environmental behaviors and source implication / Pu W. et al. // *Atmospheric Environment*. – 2017. – Vol. 150. – P. 407-416.

80 Lee S. Optimization of suspect and non-target analytical methods using GC/TOF for prioritization of emerging contaminants in the Arctic environment / Lee S. et al. // *Ecotoxicology and environmental safety*. – 2019. – Vol. 181. – P. 11-17.

81 Marco V. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: Occurrence in continental and coastal surface snow / Marco V. et al. // *Microchemical Journal*. – 2015. – Vol. 119. – P. 75-82.

82 Christopher D. W. Development and Use of a Method for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Organochlorine Pesticide Concentrations in Freshly Fallen Snow / Christopher D. W. et al. // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 2015. – Vol. 35(1). – P. 57-73.

83 Angela A. Helical multi-walled carbon nanotube-coated fibers for solid-phase microextraction determination of polycyclic aromatic hydrocarbons at ultra-trace levels in ice and snow samples / Angela A. et al. // *Journal of Chromatography A*. – 2020. – Vol. 1631. – P. 461589.

84 Polyakova O.V. Priority and emerging pollutants in the Moscow rain / Polyakova O.V. et al. // *Science of The Total Environment*. – 2018. – Vol. 645. – P. 1126-1134.

85 Lebedev A.T. Detection of semi-volatile compounds in cloud waters by GC×GC-TOF-MS. Evidence of phenols and phthalates as priority pollutants / Lebedev A.T. et al. // *Environmental Pollution*. – 2018. – Vol. 241. – P. 616-625.

86 John M. K. Green microextraction methodologies for sample preparations / John M. K. et al. // *Green Analytical Chemistry*. – 2022. – Vol. 3. – P. 100023.

87 Reyes-Garces N. Advances in solid phase microextraction and perspective on future directions / Reyes-Garces N. et al. // *Analytical chemistry*. – 2017. – Vol. 90(1). – P. 302-360.

88 Juan S.-A. Stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry: An effective tool for determining persistent organic pollutants and nonylphenol in coastal waters in compliance with existing Directives / Juan S.-A. et al. // *Marine Pollution Bulletin*. – 2010. – Vol. 60(1). – P. 103-112.

89 Teglada I. D. Direct immersion single-drop microextraction of semi-volatile organic compounds in environmental samples: A review / Teglada I. D. et al. // *Journal of hazardous materials*. – 2020. – Vol. 393. – P. 122403.

90 Mogaddam M. R. A. Headspace mode of liquid phase microextraction: A review / Mogaddam M. R. A. et al. // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 110. – P. 8-14.

- 91 Jain A. Single-drop microextraction // Liquid-phase extraction / Elsevier. – 2020. – P. 439-472.
- 92 Kokosa J. M. Dispersive liquid-liquid microextraction // Liquid-Phase Extraction / Elsevier. – 2020. –P. 473-497.
- 93 Moradi M. Emulsion-based liquid-phase microextraction: a review / Moradi M. et al. // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2014. – Vol. 11. – P. 1087-1101.
- 94 Ul'yanovskii N. V. Rapid quantification and screening of nitrogen-containing rocket fuel transformation products by vortex assisted liquid-liquid microextraction and gas chromatography – high-resolution Orbitrap mass spectrometry / Ul'yanovskii N. V. et al. // Microchemical Journal. – 2021. – Vol. 171. – P. 106821.
- 95 Lisa M. Uncertainties in monitoring of SVOCs in air caused by within-sampler degradation during active and passive air sampling / Lisa M. et al. // Atmospheric Environment. – 2017. – Vol. 167. – P. 553-565.
- 96 Popov M.S. Application of Atmospheric Pressure Photoionization to the Determination of 1,1-Dimethylhydrazine Transformation Products by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry / Popov M.S. et al. // J Anal Chem. – 2020. – Vol. 75. – P. 1700–1707.
- 97 Younghun C. Ny-Ålesund-oriented organic pollutants in sewage effluent and receiving seawater in the Arctic region of Kongsfjorden / Younghun C. et al. // Environmental Pollution. – 2020. – Vol. 258. – P. 113792.
- 98 Deutsch H. Theoretical determination of absolute electron-impact ionization cross sections of molecules / Deutsch H. et al. // International Journal of Mass Spectrometry. – 2000. – Vol. 197(1–3). – P. 37-69.
- 99 Harrison A.G. Chemical Ionization Mass Spectrometry (2nd ed.) / Routledge. – 1992. – P. 220.

100 Roudabeh S. M. P. Non-targeted Gas Chromatography Orbitrap Mass Spectrometry qualitative and quantitative analysis of semi-volatile organic compounds in indoor dust using the Regions of Interest Multivariate Curve Resolution chemometrics procedure / Roudabeh S. M. P. et al. // *Journal of Chromatography A*. – 2022. – Vol. 1668. – P. 462907.

101 Khaled M. Thin-film microextraction combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry screening for presence of multiclass organic pollutants in drinking water samples / Khaled M. et al. // *Talanta*. – 2022. – Vol. 242. – P. 123301.

102 Lacorte S. Ultra-trace determination of Persistent Organic Pollutants in Arctic ice using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry / Lacorte S. et al. // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216(49). – P. 8581-8589.

103 Oetjen K. Emerging analytical methods for the characterization and quantification of organic contaminants in flowback and produced water / Oetjen K. et al. // *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 15. – P. 12-23.

104 Röhler L. Non-target and suspect characterisation of organic contaminants in ambient air – Part 1: Combining a novel sample clean-up method with comprehensive two-dimensional gas chromatography / Röhler L. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* – 2021. – Vol. 21. – P. 1697–1716.

105 Schymanski E.L. Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: critical review using a collaborative trial on water analysis / Schymanski E.L. et al. // *Anal Bioanal Chem*. – 2015. – Vol. 407. – P. 6237–6255.

106 Parfenova L.N. Influence of climatic and hydrological factors on structure and composition of peat from northern wetland territories with low anthropogenic impact / Parfenova L.N. et al. // *Science of The Total Environment*. – 2016. – Vol. 551–552. – P. 108-115.

- 107 Quack B. Air–sea flux of bromoform: controls, rates, and implications / Quack B. et al. // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2003. – Vol. 17(1). – P. 23.
- 108 Polyakova O.V. Estimation of contamination of atmosphere of Moscow in winter / Polyakova O.V. et al. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 67. – P. 1039–1049.
- 109 Santoro R.J. A Review of Oxidation of Aromatic Compounds / Santoro R.J. et al. // *Combustion Science and Technology*. – 1979. – Vol. 19. – P. 161–164.
- 110 Rhäsa D. Atmospheric oxidation of hydrocarbons / Rhäsa D. et al. // *Free Radical Research Communications*. – 1987. – Vol. 3. – P. 199–209.
- 111 Stockwell C.E. Characterization of biomass burning emissions from cooking fires, peat, crop residue, and other fuels with high-resolution proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry / Stockwell C.E. et al. // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 15. – P. 845–865.
- 112 Lim S. Studies on the catalytic deactivation in propylene polymerization / Lim S. et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 153. – P. 103–118.
- 113 Zito P. Molecular-level Insights into the Increased Toxicity of Crude Oil Environmental Transformation / Zito P. et al. // *65th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. – USA, Indianapolis. – 2017. – P. 12.
- 114 Ruddy B.M. Targeted Petroleomics: Analytical Investigation of Macondo Well Oil Oxidation Products from Pensacola Beach / Ruddy B.M. et al. // *Energy & Fuels*. – 2014. – Vol. 28(6). – P. 4043–4050.
- 115 Zito P. Sunlight creates oxygenated species in water-soluble fractions of Deepwater Horizon oil / Zito P. et al. // *Journal of hazardous materials*. – 2014. – Vol. 280. – P. 636–643.

- 116 Kosyakov D.S. Halogenated fatty amides – A brand new class of disinfection by-products / Kosyakov D.S. et al. // *Water Research*. – 2017. – Vol. 127. – P. 183–190.
- 117 Brody F. Synthetic and Natural Sources of the Pyridine Ring / Brody F. et al. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2008. – Vol. 14. – P. 474–496.
- 118 Stevens N. A. GC-AED studies of nicotine fate in a burning cigarette / Stevens N. A. et al. // *Analytical chemistry*. – 1999. – Vol. 71(11). – P. 2179-2185.
- 119 Lebedev A.T. Semi volatile organic compounds in the snow of Russian Arctic islands: Archipelago Novaya Zemlya / Lebedev A.T. et al. // *Environmental Pollution*. – 2018. – Vol. 239. – P. 416-427.
- 120 Polyakova O. V. Priority and emerging pollutants in the Moscow rain / Polyakova O. V. et al. // *Science of The Total Environment*. – 2018. – Vol. 645. – P. 1126-1134.
- 121 Lebedev A.T. Detection of semi-volatile compounds in cloud waters by GC×GC-TOF-MS. Evidence of phenols and phthalates as priority pollutants / Lebedev A.T. et al. // *Environmental Pollution*. – 2018. – Vol. 241. – P. 616-625.
- 122 McLafferty F. W. Interpretation of mass spectra / McLafferty F. W. – California: Mill Valley. – 1993. – P. 379
- 123 Grosjean E. Incorporation of organic contaminants into geochemical samples and an assessment of potential sources: Examples from Geoscience Australia marine survey S282 / Grosjean E. et al. // *Organic Geochemistry*. – 2007. – Vol. 38(6). – P. 853-869.
- 124 Makou M.C. High-sensitivity measurement of diverse vascular plant-derived biomarkers in high-altitude ice cores / Makou M.C. et al. // *Geophys. Res. Lett.* – 2009. – Vol. 36. – P. 13501.
- 125 Rushdi AI. Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning / Rushdi AI. et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37(1). – P. 16-21.

- 126 Mazur D.M. Regression algorithm for calculating second-dimension retention indices in comprehensive two-dimensional gas chromatography / Mazur D.M. et al. // *Journal of Chromatography A*. – 2018. – Vol. 1569. – P. 178-185.
- 127 Dembitsky V.M. Fatty acid amides from freshwater green alga *Rhizoclonium hieroglyphicum* / Dembitsky V.M. et al. // *Phytochemistry*. – 2000. – Vol. 54(8). – P. 965-967.
- 128 Kawasaki W. Volatiles from *Zostera marina* / Kawasaki W. et al. // *Phytochemistry*. – 1998. – Vol. 47(1). – P. 27-29.
- 129 Bin Abas M R. Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malaysia / Bin Abas M R. et al. // *Atmospheric Environment*. – 2004. – Vol. 38(25). – P. 4223-4241.
- 130 Schauer J.J. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils / Schauer J.J. et al. // *Environ Sci Technol*. – 2002. – Vol. 36(4). – P. 567-575.
- 131 Nolte C.G. Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere / Nolte C.G. et al. // *Environ Sci Technol*. – 2001. – Vol. 35(10). – P.1912-1919.
- 132 Fraser M.P. Measuring and modeling the concentrations of individual organic compounds in the urban atmosphere / California Institute of Technology. – 1998. – P. 352.
- 133 Seinfeld J.H. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change / John Wiley & Sons. – 2016. – P. 1152.
- 134 Schauer J.J. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1-C30 organic compounds from medium duty diesel trucks / Schauer J.J. et al. // *Environ. Sci. Technol*. – 1999. – Vol. 33. – P. 1578-1587.

- 135 Schauer J.J. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles / Schauer J.J. et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36. – P. 1169-1180.
- 136 Johansson I. Amides, fatty acid // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* / John Wiley & Sons. – 2007. – P. 1084.
- 137 Cooper I. Hydrolysis studies on oleamide in simulated gastrointestinal fluids / Cooper I. et al. // *Food Addit. Contam.* – 1995. – Vol. 12(6). – P. 769-777.
- 138 Denig R. Untersuchung von tensiden durch pyrolyse-gas-chromatographie / Denig R. et al. // *Fette Seifen Anstrichm.* – 1974. – Vol. 76. – P. 412-416.
- 139 Wulf V. Analysis of special surfactants by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry / Wulf V. et al. // *Journal of Chromatography A.* – 2010. – Vol. 1217(5). – P. 749-754.
- 140 Patrauchan M.A. Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp. K / Patrauchan M.A. et al. // *J Appl Microbiol.* – 2003. – Vol. 94(2). – P. 266-272.
- 141 Qin Y. Primary aerobic biodegradation of cationic and amphoteric surfactants / Qin Y. et al. // *J. Surfactants Deterg.* – 2005. – Vol. 8. – P. 55-58.
- 142 Van Ginkel C.G. Biodegradation of cationic surfactants // *Handbook of Detergents Part B: Environmental Impact* / Marcel Dekker. Inc., New York, USA. – 2004. – Vol. 121. – P. 523-549.
- 143 Ash M. Handbook of preservatives / M. Ash. – Synapse Info Resources. – 2004. – P. 873.
- 144 Mazur D.M. Arctic snow pollution: A GC-HRMS case study of Franz Joseph Land archipelago / Mazur D.M. et al. // *Environmental Pollution.* – 2020. – Vol. 265, Part B. – P. 114885.

- 145 Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении / Орлов Д.С. – М.: Высшая школа. – 2002. – С. 334.
- 146 Гордеев К. Аналитическая спектроскопия сегодня: от новых технологий к новым открытиям / Гордеев К. и др. // Аналитика. – 2016. – №1. – С. 36–61.
- 147 Cereceda F. Emerging contaminants in Valparaiso, Chile rain water: changes in composition and concentration levels over fifteen years (2003-2017) / Cereceda F. et al. // 67th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, USA, 2-6 June 2019.
- 148 Sims G.K. Degradation of pyridines in the environment / Sims G.K. et al. // Critical Reviews in Environmental Control. – 1989. – Vol. 19. – P. 309–340.
- 149 Khasaeva F. A novel soil bacterial strain degrading pyridines / Khasaeva F. et al. // Environ. Chem. Lett. – 2011. – Vol. 9. – P. 439–445.
- 150 Зверева Э.Р. Ресурсо-, энергосберегающие технологии в мазутных хозяйствах тепловых электрических станций / Зверева Э.Р. Монография. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. – 2010. – С. 184.
- 151 Ma Y. Thermal extraction – two-dimensional gas chromatography – mass spectrometry with heart-cutting for nitrogen heterocyclics in biomass burning aerosols / Ma Y. et al. // Journal of Chromatography A. – 2008. – Vol. 1200. – P. 228–234.
- 152 Zhang Q. Free and combined amino compounds in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) and fog waters from Northern California / Zhang Q. et al. // Atmos. Environ. – 2003. – Vol. 37. – P. 2247–2258.
- 153 Laskin A. Molecular Characterization of Nitrogen-Containing Organic Compounds in Biomass Burning Aerosols Using High-Resolution Mass Spectrometry / Laskin A. et al. // Environ. Sci. Technol. – 2009. – Vol. 43. – P. 3764–3771.

154 Smith J.S. Molecular Characterization of Biomass Burning Aerosols Using High-Resolution Mass Spectrometry / Smith J.S. et al. // *Analytical Chemistry*. – 2009. – Vol.81. – P. 1512–1521.

155 Hatch L.E. Identification and quantification of gaseous organic compounds emitted from biomass burning using two-dimensional gas chromatography – time-of-flight mass spectrometry / Hatch L.E. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 15. – P. 1865–1899.

156 Hatch L.E. Measurements of I/SVOCs in biomass-burning smoke using solid-phase extraction disks and two-dimensional gas chromatography / Hatch L.E. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 18. – P. 17801–17817.

157 Суворов В.И. Актуальные вопросы использования торфа и болот / Суворов В.И. – Тверь: Триада. – 2012. – С.152-183.

158 Лиштван И.И. Физика и химия торфа / Лиштван И.И. – М: Недра. – 1989. – С. 304.

159 Гришин А.Н. О механизме заглубления очага горения торфа / Гришин А.Н. и др. // *Инженерно-физический журнал*. – 2013. – Т.86(№5). – С.937-942.

160 Томсон А.Э. Торф и продукты его переработки / Томсон А.Э. и др. // *НАН Беларуси, Ин-т природопользования*. – Минск: Белорусская наука. – 2009. – С. 328.

161 Хорошавин Л.Б. Торф: возгорание торфа, тушение торфяников и торфокомпозиаты / Хорошавин Л.Б. и др. // *МЧС России. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ)*. – 2013. – С. 256.

162 Недайводин Е.Г. Термохимическое исследование пиролиза верхового торфа / Недайводин Е.Г. и др. // *Вестник Воронежского института ГПС МЧС России*. – 2016. – №2-19. – С.17-20.

163 Rein G. The severity of smouldering peat fires and damage to the forest soil / Rein G. et al. // *Catena*. – 2019. – Vol. 74. – P. 304–309.

- 164 George I. J. Volatile and semivolatile organic compounds in laboratory peat fire emissions / George I. J. et al. // *Atmospheric Environment*. – 2016. – Vol. 132. – P. 163-170.
- 165 Popovicheva O.B. Aerosol emissions from long-lasting smoldering of boreal peatlands: chemical composition, markers, and microstructure / Popovicheva O.B. et al. // *Aerosol and Air Quality Research*. – 2019. – Vol. 19. – P. 484–503.
- 166 Shi G. Organic tracers from biomass burning in snow from the coast to the ice sheet summit of East Antarctica / Shi G. et al. // *Atmos. Environ.* – 2019. – Vol. 201. – P. 231–241.
- 167 Stockwell C.E. Characterization of biomass burning emissions from cooking fires, peat, crop residue, and other fuels with high-resolution proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry / Stockwell C.E. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 15. – P. 845–865.
- 168 Blake D. Peat fires and air quality: Volatile organic compounds and particulates / Blake D. et al. // *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 76. – P. 419–423.
- 169 Введенский Б.А. Большая советская энциклопедия. В 50т. Т.43 / Введенский Б.А. и др. –М: Советская энциклопедия. – 1950–1957. – Т. 43. – С. 672.
- 170 Guillermo R. Smouldering wildfires in peatlands, forests and the arctic: Challenges and perspectives / Guillermo R. et al. // *Current Opinion in Environmental Science & Health*. – 2021. – Vol. 24. – P. 100296.
- 171 ГОСТ 30333-2007 Паспорт безопасности химической продукции. Введен 2007-09-24. Москва: Стандартинформ. – 2007. – С. 11.
- 172 Shimizu S. Pyridine and Pyridine Derivatives / *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* // Weinheim: Wiley-VCH. – 2012. – Vol. 30. – P. 557–589.

173 Соловьев С.В. Экологические последствия лесных и торфяных пожаров / – Москва: Академия ГПС МЧС России. – 2016. – С. 222.

174 Кузьменок Н.М. Органическая химия. Гетероциклические соединения / – Минск: БГТУ. – 2015. – С.146.

175 Kosyakov D.S. Peat burning – An important source of pyridines in the earth atmosphere / Kosyakov D.S. et al. // Environmental Pollution. – 2020. – Vol. 266, Part 1. – P. 115109.

176 Gilles R. On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC–MS / Gilles R. et al. // Talanta. – 2005. – Vol. 66(3). – P. 540-546.

177 Galmiche M. Determination of nitroaromatic explosive residues in water by stir bar sorptive extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry / Galmiche M. et al. // Anal Bioanal Chem. – 2021. – Vol. 413. – P. 159–169.

178 Gałuszka A. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices / Gałuszka A. et al. // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 50. – P. 78-84.

179 Raccary B. Life cycle assessment of sample preparation in analytical chemistry: a case study on SBSE and SPE techniques / Raccary B. et al. // Advances in Sample Preparation. – 2022. – Vol. 1. – P. 100009.

180 Hao W. Quantification of persistent organic pollutants in human whole blood samples using stir bar sorptive extraction coupled with GC/MS/MS and isotope dilution mass spectrometry / Hao W. et al. // Microchemical Journal. – 2020. – Vol. 153. – P. 104279.

181 Kortés S. de la H. Different coatings for the HS-SBSE grape volatile analysis in model solution: Preliminary results / Kortés S. de la H. et al. // Food Chemistry. – 2016. – Vol. 212. – P. 814-820.

182 GERSTEL. Handling of GERSTEL Twister (01/2014 ed.). Germany: GERSTEL GmbH & Co. KG. 2017.

183 Na G. S. Distribution and characteristic of PAHs in snow of Fildes Peninsula / Na G. S. et al. // Journal of Environmental Sciences. – 2011. – Vol. 23(9). – P. 1445–1451.

184 Латкин Т.Б. Применение твердофазной микроэкстракции с перемешиванием для определения органических поллютантов в снеге методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения / Латкин Т.Б. и др. // Масс-спектрометрия. – 2023. – Т.20(3–4). – С. 135–147.