

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

*На правах рукописи*

ЧЕРВОННАЯ ТАТЬЯНА АРТЕМОВНА

**Эколога – аналитический контроль загрязнения водных экосистем  
и почв полиароматическими углеводородами  
и полихлорбифенилами**

**1.5.15 – Экология (химические науки)**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
профессор Темердашев З.А.

Краснодар  
2024

## СОДЕРЖАНИЕ

Список используемых сокращений.....	5
Введение.....	7
1. Аналитический обзор.....	12
1.1 Общие сведения о суперэкотоксикантах.....	12
1.1.1 Полиароматические углеводороды.....	15
1.1.2 Полихлорированные бифенилы.....	19
1.2 Методы определения ПАУ и ПХБ в природных объектах.....	25
1.3 Способы извлечения ПАУ и ПХБ.....	29
1.3.1 Жидкостная экстракция.....	29
1.3.2 Жидкостная микроэкстракция с поверхностно-активными веществами.....	30
1.3.3 Применение глубоких эвтектических растворителей и растворителей с переключаемой гидрофильностью.....	33
1.3.4 Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция.....	41
1.3.5 Экстракционное вымораживание.....	48
1.4 Твердофазная экстракция.....	48
1.4.1 Твердофазная микроэкстракция.....	50
1.4.2 Микроэкстракция аналитов полимерами и магнитными наночастицами.....	51
1.4.3 Экстракция ПАУ в проточных системах.....	53
1.5 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования.....	54
2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов.....	56
2.1 Материалы и реактивы.....	56
2.2 Оборудование.....	57

2.3 Хроматографическое определение ПАУ в природных водах, почвах и донных отложениях .....	58
2.3.1 Условия ГХ-МС детектирования ПАУ .....	58
2.3.2 ГХ-МС определение ПАУ в водах с ультразвуковой жидкостной экстракцией .....	60
2.3.3 Хроматографическое определение ПАУ в природных водах с DLLME	64
2.3.3.1 Условия ВЭЖХ-ФЛД/ДМД детектирования ПАУ .....	64
2.3.3.2 Оптимизация состава экстрагирующей смеси для DLLME извлечения ПАУ из вод .....	66
2.3.3.3 Влияние физических воздействий на DLLME извлечение ПАУ из вод .....	70
2.3.3.4 Валидация методики ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ различного строения в природных водах с DLLME .....	73
2.3.3.5 Оценка расширенной неопределенности измерений методик ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС определения ПАУ в природных водах с DLLME .....	80
2.3.4 ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС определение ПАУ в почвах и донных отложениях с DLLME .....	82
2.3.4.1 Оптимизация условий этапа извлечения ПАУ из почв и донных отложений .....	83
2.3.4.2 Оптимизация состава экстрагирующей смеси для концентрирования ПАУ с DLLME .....	87
2.3.4.3 Валидация методики ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в почвах и донных отложениях с DLLME .....	88
2.4 ГХ-МС определение ПХБ в водах, почвах и донных отложениях .....	93
2.4.1 Условия ГХ-МС детектирования ПХБ .....	93
2.4.2 Пробоподготовка с DLLME при ГХ-МС определении ПХБ в водах, почвах и донных отложениях .....	95

2.4.3 Валидация методик ГХ-МС определения ПХБ в водах, почвах и донных отложениях с DLLME.....	104
2.5 Особенности применения ЭВЦ при хроматографическом определении ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях.....	110
2.5.1 Оптимизация процедуры извлечения ПХБ, ПАУ из вод с ЭВЦ.....	110
2.5.2 Оптимизация процедуры извлечения ПХБ, ПАУ из почв, донных отложений с ЭВЦ .....	117
2.5.3 Валидация методик ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ, ПХБ в водах, почвах и донных отложениях с ЭВЦ.....	121
2.6 ГХ-МС определение ПАУ и ПХБ при совместном присутствии в водах, почвах (донных отложениях).....	126
2.6.1 Экстракция ПАУ и ПХБ из вод при совместном присутствии с DLLME .....	126
2.6.2 Валидация методики ГХ-МС определения ПАУ и ПХБ в водах с DLLME с бинарным диспергирующим агентом.....	129
2.6.3 Оценка возможности совместного ГХ-МС определения ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях с ЭВЦ.....	131
2.7 Характеристики методик хроматографического определения ПАУ и ПХБ в почвах (донных отложениях) и водах .....	134
2.8 Апробация методик определения ПАУ и ПХБ в реальных объектах .....	137
Выводы .....	143
Приложение А .....	145
Приложение Б.....	149
Приложение В.....	152
Список литературы .....	154

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ПХБ – полихлорированные бифенилы

ПДК – предельно-допустимая концентрация

ВЭЖХ-ФЛД/ДМД – высокоэффективная жидкостная хроматография с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием

ГХ-МС – газовая хроматомасс-спектрометрия

ДО – донные отложения

УФД – ультрафиолетовый детектор

ДЭЗ – детектор электронного захвата

ГХ-МС/МС – тандемная газовая хроматомасс-спектрометрия

ЖЭ – жидкостная экстракция

ТФЭ – твердофазная экстракция

ЖМЭ – жидкостная микроэкстракция

ПАВ – поверхностно-активные вещества

DLLME – дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция

ИЖ – ионные жидкости

QuEChERS – вариант твердофазной экстракции, аббревиатура, образованная от «quick – быстрый, easy – простой, cheap – дешевый, effective – эффективный, rugged – точный, safe – надёжный»

УЗ – ультразвук

ЭВЦ – экстракционное вымораживание под действием центробежных сил

ПДМС – полидиметилсилоксан

ХОП – хлорорганические пестициды

ГХ-ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием

ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция

КХА – количественный химический анализ

СКО – среднее квадратическое отклонение

ОСКО – относительное среднее квадратическое отклонение

ПОбн – предел обнаружения

ПО – предел определения

МИ – методика измерений

## ВВЕДЕНИЕ

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

Анализ литературных данных показывает, что реальные суммарные содержания ПАУ и ПХБ в почвах и донных отложениях могут варьировать от 0,1 до 5000 мкг/кг, в водных объектах в ряде случаев их содержание достигает 10 мг/л (сточные воды). Устоявшегося мнения о канцерогенности индивидуальных ПАУ не существует, но их совместное присутствие в окружающей среде может способствовать проявлению синергетического эффекта. Поэтому установление полного перечня ПАУ, оказывающих неблагоприятное воздействие на водные экосистемы, для целей экологического контроля представляется актуальной проблемой.

Анализ нормативных документов и литературных данных по определению ПАУ и ПХБ в объектах окружающей среды показал, что для экоаналитического мониторинга исследователями выделены 16 ПАУ – нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[g,h,i]перилен, бенз[к]флуорантен,

дибенз[а,h]антрацен, бенз[а]пирен и индено[1,2,3-с,d]пирен, перечень ПХБ включает 7 наиболее распространенных конгенов – ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-180; входящие в состав распространенных коммерческих смесей тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилы – ПХБ-44, ПХБ-47, ПХБ-49, ПХБ-84, ПХБ-87, ПХБ-99, ПХБ-110, ПХБ-155, а также диоксиноподобные (ПХБ-105, ПХБ-156, ПХБ-157, ПХБ-167 и пр.) и низкохлорированные конгены ПХБ-5 и ПХБ-11, ПХБ-29, являющиеся индикаторами непреднамеренных выбросов при производстве красителей и пигментов. Для индивидуальных суперэкоксикантов в России практически не установлены предельно-допустимые концентрации (ПДК), они утверждены только для наиболее токсичного представителя ПАУ – бенз[а]пирена: в воде – 10 нг/л и почве – 20 мкг/кг. Суммарные ПДК по ПХБ установлены для трихлорбифенилов и пентахлорбифенилов в воде и составляют 0,0005 мг/л.

Существующая методическая основа оценки загрязненности природных объектов суперэкоксикантами в РФ в целом позволяет определять аналиты на уровне низких концентраций, но большинство аттестованных методик определения ПАУ и ПХБ являются трудоемкими, не в полной мере отвечают современным принципам «зеленой» химии. Актуальным представляется создание новых подходов к оценке уровня загрязненности ПАУ и ПХБ природных и искусственных экосистем, включающих экспрессное одновременное определение различных классов суперэкоксикантов с высокой производительностью, минимизацию объемов применяемых органических растворителей в схемах пробоподготовки.

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

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



- оптимизация условий экстракционного извлечения и концентрирования ПАУ и ПХБ из вод, почв и донных отложений;
- разработка аналитической схемы определения различных типов ПАУ в водах, почвах и донных отложениях методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД) и газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием различных способов извлечения аналитов;
- разработка схемы ГХ-МС-определения ПХБ различной степени хлорированности в водах, почвах и донных отложениях;
- разработка методики ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях при их совместном присутствии;
- установление метрологических характеристик методик ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ и ПХБ в природных водах и почвах (донных отложениях);
- апробация разработанных методик определения экотоксикантов на реальных объектах окружающей среды.

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

- аналитическую схему с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией 22 ПХБ различной степени хлорированности с последующим ГХ-МС определением в водах с пределами определения 0,005 – 0,010 мкг/л и почвах (донных отложениях) – от 0,5 до 1 мкг/кг в зависимости от аналита. Степени извлечения ПХБ составили более 90% при относительном стандартном отклонении 6 – 9% (почвы, донные отложения) и 4 – 8% (воды), при этом соленость воды в диапазоне от 1 до 22‰ не оказывала влияния на эффективность экстракции аналитов;

– одновременное ГХ-МС определение 20 ПАУ различной молекулярной массы (от 0,010 мкг/л в водах, от 0,2 мкг/кг почвах и донных отложениях) и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определение (от 0,0001 мкг/л в водах, 0,01 мкг/кг в почвах и донных отложениях) с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией аналитов.

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

Диссертационное исследование выполнялось при финансовой поддержке проектов РФФИ (№ 19-43-230003, 20-43-235001) и Государственного задания Минобрнауки РФ (проект № FZEN-2023-0006) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО «КубГУ».

## 1. Аналитический обзор

### 1.1 Общие сведения о суперэкоотоксикантах

Полихлорированные бифенилы и полиароматические углеводороды являются суперэкоотоксикантами и широко распространенными органическими загрязнителями природных объектов: вод, почв и донных отложений. Данные экологических мониторингов свидетельствуют о возможности их совместного присутствия в поверхностных водах, особенно в индустриально-развитых регионах [1, 2]. Оба класса соединений регламентируются для экологического мониторинга нормативными международными стандартами Всемирной организации здравоохранения. Полиароматические углеводороды и полихлорированные бифенилы выделяют в группу суперэкоотоксикантов. Совместно с другими классами веществ ПХБ входят в группу стойких органических загрязнителей «грязная дюжина». ПАУ и ПХБ обладают доказанным токсикологическим и канцерогенным воздействием на живые организмы [3, 4]. Данные загрязнители распространены повсеместно и обнаруживаются даже на территории Арктики, что свидетельствует об их способности перемещаться на длительные расстояния и накапливаться в объектах экосистем без изменения.

Ввиду разных подходов к оценке уровня содержания канцерогеноопасных веществ в природных объектах, предельно допустимые концентрации индивидуальных ПАУ в РФ, странах Европы и США разнятся. В РФ критично содержание бенз[а]пирена в водах на уровне 0,01 мкг/л, а в США согласно нормативам Природоохранного агентства – 0,2 мкг/л. В США, помимо бенз[а]пирена, установлены ПДК в водах для ряда канцерогеноопасных ПАУ: дибенз[а,h]антрацен (0,3 мкг/л), бенз[а]антрацен (0,1 мкг/л), бенз[b]флуорантен (0,2 мкг/л), хризен (0,2 мкг/л), индено[1,2,3-с,d]пирен (0,4 мкг/л). Показатель ПДК в почвах для бенз[а]пирена одинаков и составляет 20 мкг/кг, в других странах существует суммарный показатель для 16 ПАУ (100 мкг/кг). По принятой системе

категорий опасности ПАУ относят к канцерогенным и мутагенным, а также способным негативно влиять на репродуктивную систему.

По нормативам США содержание ПХБ в питьевой воде не должно превышать 0,5 мкг/л [5], согласно Закону о чистой воде эти концентрации составляют 0,014 мкг/л для пресных вод и 0,030 нг/л для морских [6]. В РФ суммарные ПДК по ПХБ установлены для трихлорбифенилов и пентахлорбифенилов (0,5 мкг/л) в воде [7]. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) 7 индикаторных ПХБ в почвах составляют 1 мкг/кг для ПХБ-28, ПХБ-52, для ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-138, ПХБ-153 и ПХБ-180 – 4 мкг/кг, суммарное значение ОДК для данных конгенов – 20 мкг/кг.

Среди полиароматических углеводородов выделяют группу из 8 ПАУ с доказанной канцерогенной активностью: бенз[а]антрацен, бенз[а]пирен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[j]флуорантен, бенз[е]пирен, дибенз[а,h]антрацен. При этом остальные ПАУ являются либо токсичными, либо занесены в категорию возможных канцерогенов, а также способны к проявлению синергетического эффекта в смеси, что повышает ее общую токсичность. С 1976 года повсеместно для контроля в объектах окружающей среды принят список 16 приоритетных загрязнителей, куда входят: нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен и индено[1,2,3-с,d]пирен. Среди 209 полихлорированных бифенилов выделяют 7 индикаторных: ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-138, ПХБ-153 и ПХБ-180, для обязательного определения в объектах окружающей среды в рамках экологического мониторинга [8], остальные конгены не являются обязательными для контроля. Однозначного мнения по синергетическому или антагонистическому эффекту, проявляемому ПХБ в смесях, на данный момент не существует [9]. Обновляются данные о поступлении ПХБ в окружающую среду, в которых подчеркивается значимость непреднамеренных источников выброса загрязнителей [10]. Индикаторами этих загрязнений, как правило, являются монохлорированные конгены (ПХБ-5,

ПХБ-8, ПХБ-11, ПХБ-18 и пр.). Также отмечено присутствие в природных объектах иных тетра-, пента- и гептахлорбифенилов, в том числе диоксиноподобных, что подчеркивает необходимость в расширении перечня аналитов, подлежащих контролю.

В поверхностных водах концентрации индивидуальных ПАУ редко достигают 50 нг/л, но при высоком уровне загрязнения их концентрации могут превышать 10 мг/л [11 – 17]. В грунтовых и питьевых водах концентрации ПАУ варьируют от 0,02 до 2 нг/л. ПХБ, с увеличением степени хлорированности, становятся более гидрофобными и агрегируются на твердых частицах с последующим оседанием в донных отложениях, что объясняет присутствие данных загрязнителей в водах на уровне низких концентраций до 100 нг/л [18]. Однако результаты исследований [19] показывают на преобладание в растворенной фазе даже высокохлорированных ПХБ в сравнении с агрегированными на частицах. В [20] показан перенос ПХБ микропластиком и пути их возможной биоаккумуляции в тканях микроорганизмов.

В почвах и донных отложениях, находящихся вдали от антропогенных источников, суммарные содержания ПАУ не превышают 100 мкг/кг, но на участках, прилегающих к промышленным предприятиям, могут достигать 10000 мкг/кг и более [21]. О повсеместном распространении ПХБ свидетельствуют исследования Антарктической зоны: в донных отложениях обнаружены 192 ПХБ в концентрации до 50 мкг/кг (для каждого конгенера), суммарные содержания варьировали от 4 до 250 мкг/кг [18]. При этом авторы отмечают наибольший вклад тетра-, гекса- и гептахлорированных ПХБ в смеси. В ходе исследований Антарктических донных отложений и почв установлено суммарное содержание ПХБ во всех образцах от 60 до 1436 пг/г. При этом доля семи индикаторных конгенов в общей смеси составляла всего 20%. Помимо наиболее распространенных ПХБ авторы во всех пробах обнаружили ПХБ-11 (42 пг/г в почвах, 5,0 пг/г в донных отложениях). Поскольку известно, что существующие промышленные смеси ПХБ содержат не более 0,5% данного конгенера, можно с

высокой вероятностью говорить о том, что загрязнение объектов ПХБ-11 имеет иную природу [22].

Таким образом, представляется необходимой разработка методик определения широкого списка данных суперэкоотоксикантов в природных образцах с учетом специфики исследуемых объектов. Извлечение групп ПАУ и ПХБ различной молекулярной массы и степени хлорированности в широком диапазоне концентраций необходимо проводить с использованием экспрессных и экологичных способов пробоподготовки, обеспечивающих полноту извлечения аналитов из многокомпонентных матриц образцов. Для детектирования ПАУ и ПХБ целесообразно применение современных высокочувствительных методов анализа, позволяющих проводить надежную идентификацию компонентов, в том числе на уровне низких концентраций.

#### 1.1.1 Полиароматические углеводороды

Поскольку ПАУ являются продуктами неполного сгорания, основными источниками их поступления в окружающую среду являются высокотемпературные процессы превращения органического материала на предприятиях, выбросы авиа- и автотранспорта, отопительные городские системы и т.д. [10, 23 – 26]. Повсеместная распространенность данных суперэкоотоксикантов, а также низкая степень их деградации в объектах окружающей среды определяет актуальность исследований по разработке достоверных подходов определения ПАУ для целей экологического контроля.

Для большинства из 16 приоритетных загрязнителей установлено наличие канцерогенной, тератогенной и мутагенной активности, а также коэффициенты токсичности [3, 15, 16, 27, 28]. Несмотря на некоторую общность свойств аналитов, в зависимости от их молекулярной массы, меняются и физико-химические характеристики (таблица 1). Поступая в первую очередь в атмосферу, ПАУ агрегируются на мелкодисперсных частицах и переносятся на большое расстояние от источника, после чего распределяются в объектах окружающей среды [29, 30]. При этом в газообразной среде или растворенной фазе находятся в

основном нафталин и схожие с ним по давлению паров и растворимости соединения – бифенил, аценафтен, аценафтилен и флуорен. Более тяжелые ПАУ агрегируются на поверхности различных частиц или осаждаются в почве и донных отложениях [25, 31]. Аккумулируясь в объектах окружающей среды, ПАУ могут впоследствии попадать в пищевые цепи, что ведет к прямому или косвенному воздействию на организм человека [32].

В почвы и водные объекты из атмосферы ПАУ попадают различными путями: при осаждении на частицах, со стоками, атмосферными осадками. Дождевая вода является ключевым звеном в транспорте городской пыли, являющейся переносчиком в том числе исследуемых органических загрязнителей, и попадании их в акватические экосистемы [33]. Перенос ПАУ в водоемах обусловлен их агрегированием на мелкозернистых частицах донных отложений [34].



Таблица 1 – Физико-химические свойства полициклических ароматических углеводородов [35]

ПАУ		Mr	S при T=25 °C, мг/л	P, Па	K <sub>ow</sub>	Период полураспада в водных объектах, ч	
Низкомолекулярные	2-3 кольца	Нафталин	128	31 – 34	37 – 42	3,2 – 3,8	16 – 6193
		2-метилнафталин	142	20 – 27	6,3 – 11	3,9 – 4,1	54 – 9840
		Бифенил	154	7,0 – 7,8	1,3 – 6,9	3,2 – 4,3	36 – 336
		Аценафтилен	152	3,4 – 16	0,89 – 1,1	3,7 – 4,1	1020–1440
		Аценафтен	154	3,8 – 3,9	0,21 – 3,1	3,9 – 4,5	3 – 4896
	3-4 кольца	Флуорен	166	1,6 – 1,8	0,08 – 0,79	3,7 – 4,3	768 – 2880
		Фенантрен	178	1,0 – 1,2	0,02 – 0,11	4,5 – 4,6	3 – 9600
		Антрацен	178	0,04 – 0,08	$5,7 \cdot 10^{-4}$ – 0,1	4,2 – 5,3	1 – 22080
		Пирен	202	0,1 – 0,2	$1,7 \cdot 10^{-4}$ – 0,2	4,8 – 5,5	1 – 91200
		Флуорантен	202	0,21	$1,3 \cdot 10^{-4}$ – 0,1	4,5 – 5,2	21 – 21120
Высокомолекулярные	более 4 колец	Бенз[а]антрацен	228	0,0090 – 0,0094	$3,9 \cdot 10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-4}$	5,0 – 5,9	0,5 – 32640
		Хризен	228	0,0015 – 0,0170	$8,4 \cdot 10^{-7}$ – $2,3 \cdot 10^{-4}$	5,5 – 5,9	0,5 – 48000
		Трифенилен	228	0,040	$3,9 \cdot 10^{-7}$ – $1,2 \cdot 10^{-2}$	4,8 – 6,3	–
		Бенз[б]флуорантен	252	0,0011 – 0,0015	$5,0 \cdot 10^{-8}$ – $6,7 \cdot 10^{-5}$	5,8	9 – 29280
		Бенз[к]флуорантен	252	0,0008 – 0,0011	$1,3 \cdot 10^{-8}$ – $6,7 \cdot 10^{-5}$	5,9 – 7,2	4 – 102720
		Бенз[а]пирен	252	0,0016	$7,5 \cdot 10^{-7}$ – $1,1 \cdot 10^{-4}$	6,0 – 8,0	0,4 – 25440
		Бенз[е]пирен	252	0,0001 – 0,0073	$7,4 \cdot 10^{-7}$ – $1,8 \cdot 10^{-5}$	5,7 – 7,4	–
		Индено[1,2,3,-с,d]пирен	278	0,0002 – 0,0004	$1,3 \cdot 10^{-8}$ – $1,3 \cdot 10^{-7}$	6,7 – 8,2	–
		Дибенз[а,h]антрацен	276	0,0006 – 0,0025	$3,7 \cdot 10^{-10}$ – $2,5 \cdot 10^{-7}$	5,8 – 7,1	6 – 45120
		Бенз[g,h,i]перилен	276	0,0001 – 0,0008	$1,3 \cdot 10^{-8}$ – $6,7 \cdot 10^{-7}$	6,2 – 7,1	14160 – 31200

Mr – молекулярная масса, S – растворимость в воде,

P – давление насыщенных паров над раствором,

K<sub>ow</sub> – коэффициент распределения октанол/вода.

В зависимости от близости водоемов к индустриальным центрам, перерабатывающим заводам, содержание ПАУ в природных объектах может варьировать в широких пределах: в сточных водах их содержание может достигать 10 мг/л, в почвах и донных отложениях – от 20 до 5000 мкг/кг [11 – 13, 16, 17]. В индустриальных районах суммарная концентрация ПАУ в дождевой воде может составлять в среднем 300 нг/л (Турция), 3300 нг/л (Франция), 2200 нг/л (Индия), 500 нг/л (Германия), 400 нг/л (Греция) [36 – 40]. В Китае зафиксированы высокие содержания пирена в водах, а фенантрен считается повсеместным загрязнителем, поскольку встречается в 80% точек исследуемого участка, за ним в списке следует флуорантен (55%), бенз[а]антрацен (34%), индено[1,2,3-с,d]пирен (35 %), и нафталин (27%) [41]. При этом в зимний сезон наблюдается повышение концентрации высокомолекулярных ПАУ, что объясняется началом отопительного сезона, а также снижением фоторазложения ввиду низкой интенсивности солнечного света [23, 35].

Поскольку адсорбированные на частицах ПАУ практически небиоразлагаемы из-за малой доступности, в почвах и донных отложениях обычно наблюдаются высокие концентрации ПАУ в сравнении с другими объектами, поэтому они представляют больший интерес при изучении путей миграции и распределения ПАУ [42]. Сильное удерживание компонентов в почве может объясняться как взаимодействием аналитов с органическим веществом, так и проникновением в микропоры частиц почвы с удерживанием в глубинных абсорбционных центрах. В ходе взмучивания осадков различными гидродинамическими процессами (волны, приливы, течения, движение судов), адсорбированные в донных отложениях ПАУ могут высвободиться обратно в воду, вызывая тем самым вторичное загрязнение [43, 44]. Процесс десорбции ПАУ с поверхности отложений обусловлен возможностью взаимодействия аналитов с поровой водой и значениями коэффициента распределения октанол–вода: чем данный показатель выше, тем медленнее высвобождаются ПАУ из донных отложений [45]. Поэтому в донных отложениях наблюдаются преимущественно ПАУ, содержащие более четырех колец [46, 47]. Концентрации

ПАУ в донных отложениях варьируют от 2 до 30000 мкг/кг, при этом максимальные значения отмечены в некоторых районах Нигерии и Китая (более 200 000 мкг/кг) [48 – 50].

Вышеперечисленные особенности распределения и различия в физико-химических свойствах ПАУ необходимо учитывать при разработке методик их определения в объектах окружающей среды, поскольку это сказывается на поведении аналитов в экстракционных системах. Применение данного подхода позволяет управлять эффективностью и селективностью процесса извлечения.

### 1.1.2 Полихлорированные бифенилы

Полихлорированные бифенилы относятся к классу стойких органических загрязнителей окружающей среды, в которых атомы водорода в бифенильной структуре замещены на хлор [51, 52]. В зависимости от положения заместителя в молекуле возможно образование 209 различных конгенов. По степени хлорированности различают низко- (до 4 атомов хлора) и высокохлорированные (5 и более) конгены. Низкохлорированные ПХБ, как правило, характеризуются большими значениями растворимости и являются более летучими в сравнении с высокохлорированными конгенерами. По мере распределения в объектах окружающей среды полихлорбифенилы претерпевают различные трансформации, зачастую приводящие к образованию токсичных форм, нежели к дезактивации молекул. В конце прошлого столетия полихлорбифенилы были отнесены к стойким органическим загрязнителям, что приостановило производство ПХБ-содержащей продукции в большинстве стран (Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях) [53].

В зависимости от типа замещения, ПХБ подразделяют на три группы: копланарные, непланарные и моно-ортозамещенные [54]. Особенность моно-ортозамещенных или 12 диоксиноподобных планарных ПХБ – ПХБ-77, ПХБ-81, ПХБ-105, ПХБ-114, ПХБ-118, ПХБ-123, ПХБ-126, ПХБ-156, ПХБ-157, ПХБ-167, ПХБ-169 и ПХБ-189 заключается в том, что они могут взаимодействовать с

клеточными рецепторами, как копланарные и непланарные аналиты [55]. Наиболее токсичны из них ПХБ-126 и ПХБ-169 с коэффициентами токсической эквивалентности 0,1 и 0,03 соответственно [56]. Токсичность остальных диоксиноподобных ПХБ ниже и варьирует в диапазоне 0,0003 – 0,00003. Недидоксиноподобные ПХБ могут активироваться в процессе метаболизма в более опасные формы [57, 58]. Известно нейротоксическое и неврологическое воздействие обеих групп ПХБ на организм человека даже при низких концентрациях ПХБ [52]. В ходе метаболизма в живых организмах низкохлорированные ПХБ могут трансформироваться в полярные гидроксильированные метаболиты, а для высокохлорированных более характерна изомеризация и дехлорирование [24, 54]. ПХБ способны оказывать негативные эффекты на иммунную, эндокринную и репродуктивную системы [58, 59]. Как правило, ПХБ в большей степени обнаруживаются в печени, желудке, почках, жировых тканях, в меньшей степени в крови [60]. Около 50% ПХБ обнаруженных в сыворотке крови человека не относятся к коммерческим смесям типа «Арохлор», что вызывает сомнения в подходе, предполагающем контроль только входящих в эти смеси ПХБ. Данные органические соединения зафиксированы даже в грудном молоке, и установлен их переход при вскармливании в организм младенца [61].

Основное поступление ПХБ в окружающую среду – эмиссия при утилизации и/или ремонте оборудования (трансформаторы, конденсаторы), выпущенного с их применением [62]. Различные ПХБ (от 4 до 7 атомов хлора) были доступны в коммерческих смесях, известных под общими названиями «Арохлор» (США), «Хлофен» (Германия), «Канехлор» (Япония), «Фенхлор» (Италия) [55, 63 – 65]. Смеси типа «Арохлор» добавляют в широко используемые полимеры (поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол и т.д.) для придания таких свойств, как лучшая химическая стойкость, негорючесть, прочность [66]. Некоторые ПХБ также высвобождаются из пигментов красок при производстве резинотехнических изделий, герметиков, клеев [67, 68]. Несмотря на запрет ПХБ-содержащей продукции, известно о непреднамеренном образовании

полихлорбифенилов в некоторых материалах, например, пигментах [18, 19]. Изучение вопроса высвобождения ПХБ из пигментов началось после обнаружения ПХБ-11 в высоких концентрациях в самих пигментах и объектах окружающей среды [20, 69, 70]. ПХБ как побочные продукты образуются в ходе радикальных реакций и дедиазотирования при синтезе красителей, пигментов, связующих для красок, пластификаторов [71]. ПХБ-209 образуется в основном в результате реакции Ульманна между пента- и гексахлорбифенилами, либо путем хлорирования низкомолекулярных конгенов, а также в процессе карбохлорирования при производстве диоксида титана [72, 73].

Согласно отчету Агентства по регистрации токсичных веществ и заболеваний, после попадания в окружающую среду опасность ПХБ, особенно высокохлорированных, заключается в сравнительно медленной деградации и постоянной циркуляции загрязнителей внутри экосистемы. Замечено, что эффективность биodeградации связана с составом смеси «Арохлор»: для коммерческих смесей 1221 и 1232 – разложение происходит достаточно быстро, а для таких как 1248 разложения не происходило даже на уровне 10 мг/л [24]. Давление паров ПХБ над раствором снижается от монохлорбифенилов до тетрахлорбифенилов от 1,1 до 0,012 Па, у пентахлорбифенилов –  $2,6 \cdot 10^{-3}$  Па, а для самых хлорированных ПХБ данный показатель может достигать  $1,4 \cdot 10^{-6}$  Па (таблица 2) [35, 52, 60].

Таблица 2 – Физико-химические свойства индикаторных и диоксино-подобных ПХБ [35]

ПХБ		Mr	S при T=25 °C, мг/л	P, Па	K <sub>ow</sub>
Индикаторные	ПХБ-28	258	0,067 – 0,260	0,023 – 0,034	4,38 – 5,81
	ПХБ-52	292	0,006 – 0,46	0,0023 – 0,428	3,91 – 6,26
	ПХБ-101	326	0,0005 – 0,033	0,00096 – 0,00359	4,12 – 7,64
	ПХБ-138	361	$6,57 \times 10^{-3}$ – 0,0073	$5,37 \times 10^{-4}$ – $1,47 \times 10^{-4}$	6,42 – 7,90
	ПХБ-153	361	$5,28 \times 10^{-5}$ – 0,00914	$7,75 \times 10^{-5}$ – $6,63 \times 10^{-3}$	6,34 – 7,75
	ПХБ-180	395	$2,45 \times 10^{-4}$ – 0,00656	$3,14 \times 10^{-5}$ – $1,45 \times 10^{-4}$	6,56 – 7,36
Диоксиноподобные	ПХБ-77	292	$5,50 \times 10^{-4}$ – 0,175	$1,82 \times 10^{-5}$ – 0,00212	5,62 – 7,87
	ПХБ-81	292	0,0014 – 0,093	0,00165 – 0,0204	5,96 – 6,64
	ПХБ-105	326	0,00190 – 0,082	$5,62 \times 10^{-4}$ – 0,00124	4,97 – 7,14
	ПХБ-114	326	0,000732 – 0,0121	$3,45 \times 10^{-4}$ – 0,00136	6,29 – 6,78
	ПХБ-118	326	0,00107 – 0,0290	$3,54 \times 10^{-4}$ – 0,000167	6,24 – 7,42
	ПХБ-123	326	0,000299 – 0,00682	$9,08 \times 10^{-4}$ – 0,0013	6,19 – 6,74
	ПХБ-126	326	0,000305 – 0,0321	$2,51 \times 10^{-4}$ – $4,86 \times 10^{-4}$	6,38 – 7,00
	ПХБ-156	361	0,000711 – 0,00533	$1,26 \times 10^{-4}$ – 0,000809	6,70 – 7,84
	ПХБ-157	361	0,000119 – 0,0152	$1,17 \times 10^{-4}$ – $8,09 \times 10^{-4}$	6,73 – 7,60
	ПХБ-167	361	0,000107 – 0,0128	$1,88 \times 10^{-4}$ – $2,80 \times 10^{-4}$	6,82 – 7,50
	ПХБ-169	361	$5,22 \times 10^{-4}$ – 0,000215	$1,82 \times 10^{-6}$ – $1,03 \times 10^{-4}$	7,01 – 7,61
	ПХБ-189	395	$6,26 \times 10^{-5}$ – 0,0063	$2,69 \times 10^{-5}$ – $1,44 \times 10^{-4}$	7,14 – 7,72

Mr – молекулярная масса, S – растворимость в воде,

P – давление насыщенных паров над раствором,

K<sub>ow</sub> – коэффициент распределения октанол/вода.

Большая растворимость в воде наблюдается у низкохлорированных полихлорбифенилов, с увеличением количества хлора в молекуле растворимость ПХБ снижается, и достигает порядка 0,0006 мг/л (ПХБ-180) [20]. Так, в ряде случаев ПХБ-180 не обнаруживается в пробах воды, либо находится на уровне низких концентраций 7 – 20 нг/л, это обусловлено его большей склонностью к агрегированию на частицах. Авторы работы [21] отмечают повышение концентрации ПХБ в водах в дождливые сезоны в сравнении с засушливыми, объяснимое более интенсивным массопереносом загрязнителей от источников к водоемам и внутри них.

Реальные суммарные концентрации ПХБ в природных водах обычно не превышают 10 мкг/л, но встречаются данные о более высоких значениях (более 50 мкг/л) [75 – 80]. ПХБ могут испаряться с поверхности в условиях теплого климата, переноситься с потоками атмосферы на длительные расстояния и при попадании в более холодную климатическую зону (например, Арктика) осаждаться на различных поверхностях [18].

Интересно, что, несмотря на большое число работ по изучению корреляции между содержанием органического вещества в почвах (донных отложениях) и концентрацией ПХБ, единого мнения не существует: известны работы, подтверждающие значимость этого фактора [81, 82], и показывающие отсутствие корреляции [83]. Есть предположение, что снижение значимости фактора «органическое вещество» может происходить из-за адсорбирования ПХБ на неорганических частицах, например, карбонате кальция [84].

Результаты исследований образцов донных отложений из Китая показали присутствие 79 конгенов из 209, при этом большая часть приходилась на долю низкохлорированных (87 – 99% от общей концентрации ПХБ): монохлорированных (30 – 70%), дихлорированных (10 – 40%) и трихлорированных (5 – 16%) [84]. Содержание ПХБ в пробах варьировало от 12 до 30 нг/г, что не превышало значения критериев оценки качества почвы (34 нг/г). Также методами хемометрического анализа устанавливали схожесть профиля загрязнения образцов с профилем коммерческих смесей «Арохлор». Из

проанализированных образцов только в нескольких сегментах обнаружили схожий профиль, что также подтверждает важность исследования непреднамеренных источников ПХБ. Анализ образцов донных отложений из Нигерии показал, что при общем содержании исследуемых ПХБ: ПХБ-18, ПХБ-28, ПХБ-44, ПХБ-52, ПХБ-66, ПХБ-77, ПХБ-81, ПХБ-101, ПХБ-105, ПХБ-114, ПХБ-118, ПХБ-126, ПХБ-128, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-156, ПХБ-157, ПХБ-167, ПХБ-169, ПХБ-170, ПХБ-180, ПХБ-187, ПХБ-195, ПХБ-206, составившем 10 – 80 мкг/кг в засушливый и дождливый сезоны, самые высокие концентрации наблюдали для ПХБ-101 – на его долю приходилось 33 – 47% [21].

При разработке методик, как правило, останавливаются на определении 7 ПХБ (ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-118, ПХБ-153 и ПХБ-180), регламентируемых для обязательного контроля программой мониторинга вод и наиболее часто встречающихся в пробах [85]. Однако в природных объектах наблюдаются и другие тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилы, входящие в состав распространенных коммерческих смесей [86]. Можно выделить из них ПХБ-8, ПХБ-18, ПХБ-28, ПХБ-44, ПХБ-49, ПХБ-52, ПХБ-66, ПХБ-77, ПХБ-101, ПХБ-105, ПХБ-118, ПХБ-128, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-170, ПХБ-180, ПХБ-187, ПХБ-195 и ПХБ-206 [86, 87]. Также в настоящее время выделяют непреднамеренные источники поступления ПХБ в окружающую среду [88]. ПХБ: 1–13, 28, 35, 40, 52, 56, 77, 114, 123 и 208, обнаружены в органических пигментах и красителях, при этом ПХБ-11 встречается практически во всех желтых пигментах в самой высокой концентрации по отношению ко всем остальным исследуемым ПХБ, а также ПХБ-28, ПХБ-52 и ПХБ-77 [69, 70]. В неорганических пигментах наблюдаются в основном диоксиноподобные конгенеры – ПХБ-77, ПХБ-105, ПХБ-118, ПХБ-156, ПХБ-157, ПХБ-167 и пр. [89 – 91]. Также имеются сведения об образовании ПХБ в процессе сжигания отходов и утилизации автомобилей [90], известно о выбросах ПХБ на металлургических предприятиях [91].

Данные по ПДК для индивидуальных компонентов в объектах окружающей среды отсутствуют, и преимущественно оценивают их суммарное воздействие. В



Канаде, согласно действующему нормативу, суммарная концентрации ПХБ в донных отложениях не должна превышать 277 мкг/кг для пресных и 189 мкг/кг – для морских водоемов [93]. Считается, что в случае превышения этих концентраций, ПХБ могут оказывать влияние на живые организмы. Природоохранное агентство США регламентирует суммарное содержание ПХБ в водах на уровне 0,0005 мг/л, что согласуется с принятыми в РФ нормативами для суммарных концентраций три- и пентахлорбифенилов [7].

## 1.2 Методы определения ПАУ и ПХБ в природных объектах

Многокомпонентность матрицы образцов природных объектов обуславливает высокие требования к разделению смесей. Помимо этого, согласно проведенному литературному анализу, разрабатываемые методики должны обеспечить определение аналитов в широком диапазоне концентраций, в том числе на низком уровне их содержаний. Это диктует необходимость применения высокочувствительных физико-химических методов анализа при разработке методик определения ПАУ и ПХБ [94 – 96]. Для решения данных задач широкое распространение получили хроматографические методы [97 – 102].

В основе большинства методик определения ПАУ лежит метод ВЭЖХ с ультрафиолетовым или флуориметрическим детектированием [102 – 104]. Методики США предусматривают сочетание ФЛД и УФД. Так, отдельно детектируют нафталин, аценафтилен, аценафтен и флуорен при помощи УФ детектора, а флуориметрический используют для определения остальных ПАУ. Сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием может стать перспективным методом для определения органических соединений [104].

Газовая хроматомасс-спектрометрия широко востребована как метод определения суперэкотоксикантов для целей экологического мониторинга благодаря наличию интегрированной библиотеки масс-спектров и возможности разделения близких по свойствам и строению изомеров [103]. Сочетание этих методов в значительной степени расширяет возможности аналитических лабораторий, поскольку позволяет увеличить спектр аналитов, диапазоны

определяемых концентраций, повышает надежность анализа природных объектов со сложной матрицей [15, 104 – 106].

Для определения ПХБ в природных объектах применяют хроматографические методы с различными вариантами детектирования – электронно-захватный и масс-спектрометрический высокого или низкого разрешения. При анализе природных объектов на содержание хлорорганических загрязнителей широко применяют ДЭЗ [87], однако, несмотря на высокий отклик детектора на галогенорганические соединения, для анализа многокомпонентных смесей селективности ДЭЗ недостаточно [69, 105].

При определении ПХБ в природных образцах рекомендуется использовать тандемную газовую хроматомасс-спектрометрию [107]. Однако ГХ-МС низкого разрешения также применима для решения подобных задач при сочетании ее с надлежащим способом пробоподготовки, обеспечивающим селективное извлечение аналитов и достаточную степень их концентрирования [108]. Большинство действующих методик определения ПАУ подразумевают применение ВЭЖХ-ФЛД и/или УФД, в то время как для ПХБ используют ГХ-МС или ГХ-ДЭЗ (таблица 3).

Таблица 3 – Методики определения ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях

Методика/ объект	Аналиты	Метод детектирования	Пределы определения
1	2	3	4
ПНД Ф 14.1:2:3:4.204–04 (вода природная поверхностная, подземная)	ПХБ:1, 11, 28, 29, 47, 52, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 121, 123, 126, 138, 153,156, 157, 167, 169, 180, 185, 189, 194, 206, 209	ГХ-ДЭЗ/ ГХ-МС	0,1 – 50 мкг/л
ФР.1.31.2011.10538 (вода природная: пресная и морская)	ПХБ: 5, 28, 29, 44, 47, 49, 52 ,87, 98, 99, 101, 105, 110, 118, 138, 153, 156, 157, 167, 180	ГХ-МС	1 нг/л
ГОСТ ISO 10382-2020 (почвы, донные отложения)	ПХБ: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	ГХ-ДЭЗ	1 мкг/кг
ФР.1.31.2013.14194 (почвы, донные отложения)	ПХБ: 28, 29, 44, 47, 49, 52, 87, 98, 99, 101, 105, 110, 118, 138, 153, 156, 157, 167, 180	ГХ-МС	1 мкг/кг
ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62–09 (почвы, донные отложения)	ПАУ: нафталин, бифенил, фенантрен, антрацен, пирен, бенз[а]пирен, аценафтен, 2–метилнафталин, флуорен, флуорантен, трифенилен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен	ВЭЖХ-ФЛД	1 –20 мкг/кг
ФР.1.31.2007.03947 (вода природная: пресная и морская)	ПАУ: нафталин, бифенил, фенантрен, антрацен, пирен, бенз[а]пирен аценафтен, 2–метилнафталин, флуорен, флуорантен, трифенилен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен	ВЭЖХ-ФЛД	0,02 – 20 нг/л

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
ФР.1.31.2007.03548 (почвы, донные отложения)	ПАУ: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[a]пирен, дибенз[a,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен	ВЭЖХ-ФЛД	0,02 – 20 мкг/кг
ЕРА 1628 (воды, почвы, донные отложения)	209 ПХБ	ГХ-МС	0,5 – 10 нг/л 0,2 – 2 мкг/кг
ЕРА 8270D (почвы, донные отложения)	ПАУ: аценафтен, аценафтилен, бенз[a]антрацен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[g,h,i]перилен, бенз[a]пирен, дибенз[a,h]антрацен, дибенз[a,e]пирен, индено[1,2,3-c,d]пирен, фенантрен, антрацен, хризен, флуорантен, флуорен, пирен, 2-метилнафталин,	ГХ-МС	660 – 3300 мкг/кг
ЕРА 8310 (грунтовые и поверхностные воды)	ПАУ: нафталин, бифенил, фенантрен, антрацен, пирен, бенз[a]пирен аценафтен, 2-метилнафталин, флуорен, флуорантен, трифенилен, хризен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, дибенз[a,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен	ВЭЖХ-ФЛД/УФД	0,02 – 2 мкг/л

Из таблицы 3 видно, что при определении ПХБ наиболее востребованным методом анализа природных объектов является ГХ-МС низкого разрешения. Из применяемых методик определения ПАУ в природных объектах наибольший интерес представляет сочетание УФД и ФЛД детектирования при реализации ВЭЖХ, расширяющее спектр определяемых аналитов. При этом в зарубежной практике для определения ПАУ и ряда других органических загрязнителей в почвах и донных отложениях применяют ГХ-МС детектирование, что целесообразно ввиду более сложной матрицы образцов, чем в случае водных объектов. Применение ГХ-МС для детектирования ПАУ и ПХБ открывает возможность разработки методик совместного определения данных классов аналитов в природных объектах.

### 1.3 Способы извлечения ПАУ и ПХБ

#### 1.3.1 Жидкостная экстракция

Лимитирующей стадией разрабатываемых методик определения ПАУ и ПХБ является пробоподготовка. Извлечение ПАУ и ПХБ из природных объектов осуществляют различными вариантами жидкостной и твердофазной экстракции.

ПАУ и ПХБ в случае ЖЭ извлекают индивидуальными органическими растворителями либо их смесями [109 – 111]. Большая эффективность извлечения аналитов различного строения наблюдается с использованием бинарных и тройных смесей растворителей смешанной полярности [112]. Традиционные варианты экстракции успешно применяются в стандартизованных методиках РФ и в зарубежных странах [113 – 118]. При этом обычно экстракцию проводят *n*-гексаном, дихлорметаном, ацетоном или их смесями, затем в стадию пробоподготовки включают длительную процедуру очистки на силикагелевом сорбенте или оксиде алюминия. Концентрирования аналитов, как правило, достигают посредством упаривания экстракта и его перерастворением в меньшем объеме растворителя, сочетаемым с последующим хроматографическим анализом. При ГХ-МС анализе важным этапом является осушение полученного

экстракта, проводимое в большинстве случаев добавлением солей-осушителей (сульфат натрия, магния). Как видно, действующие методики являются трудоемкими и времязатратными, характеризуются многоэтапностью, что сказывается на метрологических характеристиках методики: чувствительности и точности определения.

Снижение количества применяемых растворителей для соответствия концепции «зеленой аналитической химии», а также длительности пробоподготовки и числа её этапов делают варианты жидкостной микроэкстракции более привлекательными для исследователей [119, 120]. Для выделения ПАУ и ПХБ из объектов окружающей среды известно множество разновидностей ЖМЭ: в каплю, полость мембраны, дисперсионная, гомогенная и т.д. Жидкостная микроэкстракция в полое волокно предложена для извлечения из воды некоторых низкохлорированных конгенов (ПХБ-4, ПХБ-8, ПХБ-18, ПХБ-28, ПХБ-31, ПХБ-33, ПХБ-37, ПХБ-44, ПХБ-49, ПХБ-52, ПХБ-56, ПХБ-64, ПХБ-70), где применяли 3 мкл толуола [107]. При этом время экстракции не превышало 15 мин, степени извлечения по всем компонентам варьировали от 86 до 92%, а пределы ГХ-МС определения составили 13 – 41 нг/л.

### 1.3.2 Жидкостная микроэкстракция с поверхностно-активными веществами

Применение поверхностно активных веществ и ионных жидкостей в качестве растворителей для экстракции суперэкоотоксикантов из объектов различного типа – одно из популярных направлений аналитической химии [121]. Экстракция в точке помутнения считается достаточно экологичной процедурой для предварительного концентрирования широкого спектра аналитов. В рамках реализации концепции «зеленой химии» предложены варианты с использованием поверхностно-активных веществ – неионогенных (полиоксиэтилен-10-лауриловый эфир, Triton X-114 и Brij 30) или анионных (додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия и додекан-1-сульфонат натрия) [122 –129]. Высокие степени извлечения суперэкоотоксикантов продемонстрированы с использованием неионогенного ПАВ – полиоксиэтилен-10-лаурилового эфира

[124]. Авторы отмечают, что смесь неионогенных ПАВ обеспечивает большую стабильность и эффективность извлечения компонентов при ГХ-МС-определении ПАУ в морской воде. При этом использование ультразвуковой обработки или микроволнового воздействия приводит к резкому снижению степени извлечения легких ПАУ. Для извлечения ПХБ из донных отложений известно применение смеси неионогенных ПАВ (моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля и полиоксиэтилен-10-лауриловый эфир) в сочетании с микроволновой экстракцией, со степенями извлечения аналитов различной степени хлорированности от 66 до 86% [130]. Пределы ГХ-МС определения предложенной методики варьировали 0,50 – 5,1 нг/мл.

Применение анионогенных ПАВ – додецилсульфата натрия, додецилбензолсульфоната натрия и додекан-1-сульфоната натрия, упрощает схему анализа за счет исключения необходимости варьирования рН, температуры и ионной силы раствора. Экстракция с додецилсульфатом натрия позволяет определять бенз[а]пирен в воде на уровне 0,05 мкг/л при степени извлечения до 93% [131].

В этом направлении интересно использование микроэмульсий, состоящих из экстрагента, воды и ПАВ (в ряде случаев добавляют со-ПАВ). Разделение на водную и органическую фазу происходит под действием внешних факторов [132]. Авторы работы [133] предложили способ определения десяти ПАУ в почве с использованием микроэмульсии с 3% додецилсульфата натрия, 0,8% бензола, 6% н-бутанола, 90,2% воды, которая обеспечила степени извлечения аналитов от 91 до 106% с пределами ВЭЖХ-ФЛД определения 0,1 – 0,7 мкг/кг. В работе [134] известно применение ПАВ в роли диспергирующего агента для варианта DLLME. При сравнении неионогенных веществ Tween 60, Tween 80, Triton X-100, Triton X-114, было отмечено, что большей эффективностью обладает поверхностно-активное вещество Triton X-114.

В последние годы исследователей привлекают супрамолекулярные растворители за счет образования большого числа амфифильных молекул и различных вариантов взаимодействий с аналитами (ионное, водородное,

гидрофобное), что повышает эффективность экстракции [135]. В работе [136] для очистки воды от органических загрязнителей, в том числе бенз[а]пирена, применяли супрамолекулярные растворители на основе декановой кислоты, деканоата и тетрагексиламмония. Применение везикулярных супрамолекулярных растворителей обеспечивало экстрагирование на уровне 0,01 нг/мл бенз[а]пирена со степенью извлечения 101%. Интересный подход извлечения канцерогенных высокомолекулярных ПАУ из почв описан в [137], где в качестве экстрагента применяют супрамолекулярные наноструктуры карбоновых кислот с неполярными доменами, состоящими из углеводородных цепей ( $C_6 - C_{10}$ ), диспергированных в тетрагидрофуране. В этом случае степени извлечения аналитов составили от 97 до 117%, а пределы ВЭЖХ-ФЛД определения ПАУ варьировали в диапазоне 0,51 – 49 мкг/кг.

Недостатком, ограничивающим широкое распространение варианта экстракции с использованием ПАВ, является тот факт, что может происходить повреждение неподвижной фазы капиллярной колонки [121]. Достоинства и недостатки применения ионных жидкостей в экстракционных системах обсуждаются в обзоре [138]. При использовании ионной жидкости тригексил-(тетрадецил)-фосфоний-трис-(пентафторэтил)-трифторфосфата для экстракции из водопроводной и природной воды в одну каплю степени извлечения 8 ПАУ (нафталин, бифенил, аценафтен, флуорантен, флуорен, фенантрен, антрацен, пирен) варьировали от 85 до 129%, при этом наименьшее значение наблюдалось для нафталина [139], а пределы ВЭЖХ-УФД определения варьировали от 0,03 до 0,2 мкг/л. Экстракцию в каплю ионной жидкости также применяли для извлечения пяти ПХБ из вод, включая тетра-, пента- и гексаизомеры (ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153) [140]. Для всех аналитов, кроме ПХБ-138, наблюдали высокие степени извлечения 97 – 103%, пределы ГХ-МС определения составили 0,005 – 0,007 мкг/л. Однако эти данные не позволяют утверждать о высоких степенях извлечения при одновременной экстракции большой группы конгенов с различными структурами.



Ионные жидкости весьма успешно применимы для извлечения ПАУ из воды по технике дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции, для аналитов различной молекулярной массы степени извлечения превышали 94% [141]. Предложено использование ионных жидкостей в технике водных двухфазных систем, образующихся смешиванием в воде растворимых веществ и разделяющихся на две сосуществующие фазы при определенных их концентрациях. Для извлечения 5 ПАУ из вод описано применение двухфазных систем с использованием малотоксичных ионных жидкостей на основе катиона гуанидиния с короткой алкильной цепью, степени извлечения при этом варьировали от 75 до 121% [142]. При этом для ПАУ средней молекулярной массы степени извлечения не превышали 89%, низкое извлечение наблюдали также для индено[1,2,3-с,d]пирена (75%). Пределы ВЭЖХ-ФЛД определения составили 0,02 нг/л для бенз[а]антрацена, 0,1 нг/л – антрацена, 0,4 нг/л – хризена, 0,8 нг/л – бенз[а]пирена, 8,0 нг/л – индено[1,2,3-с,d]пирена.

Несмотря на преимущества ионных жидкостей – термостабильность, нелетучесть, высокая эффективность экстракции, их применение в качестве зеленых растворителей вызывает все большие споры среди исследователей. Так, проведена аналогия между ионными жидкостями и полихлорированными бифенилами, также некогда широко применявшимися в различных сферах деятельности благодаря своим уникальным свойствам [143].

### 1.3.3 Применение глубоких эвтектических растворителей и растворителей с переключаемой гидрофильностью

Возможности и перспективы использования нового типа «зеленых» экстрагентов – глубоких эвтектических растворителей и растворителей с переключаемой гидрофильностью описаны в обзоре [144]. Применение глубоких эвтектических растворителей широко исследуется для извлечения большого перечня аналитов из интересующих объектов. Благодаря схожим с ионными жидкостями полезным характеристикам, данные растворители вызвали большой научный интерес исследователей, при этом соединения являются

биоразлагаемыми, а для их синтеза не требуется применение дорогих и труднодоступных компонентов [145]. При реализации ультразвуковой дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции приоритетных ПАУ из вод применяли гидрофобные растворители – тимол+камфора, тимол+10-ундициленовая и ундекановая кислоты [146]. Высокие степени извлечения аналитов (за исключением трифенилена) обеспечила смесь тимола с камфорой (1:1) – от 74 до 126%, пределы ГХ-МС определения составили 0,012 – 0,029 мкг/л. При использовании смеси лауриловый спирт+ментол степени извлечения фенантрена, антрацена, флуорантена и пирена варьировали от 73 до 82%, а пределы ГХ-МС определения по разработанной методике 0,090 – 0,120 мкг/л [147]. Использование смеси этанола и 1-додеканола в качестве экстрагента для извлечения нафталина, фенантрена, антрацена, пирена и флуорена позволило достигнуть степеней извлечения 94 – 99%, пределы ВЭЖХ-УФД определения составили 0,20 – 1,1 мкг/л [148].

Растворители с переключаемой гидрофильностью более просты при синтезе, а переключение их полярности осуществляется в основном за счет добавления  $\text{CO}_2$  и перевода соединения из непротонированной формы в протонированную. С другой стороны, барботирование образца углекислым газом может привести к потерям экстрагента в результате испарения, что обуславливает необходимость поиска иных способов инициализации переключения полярности растворителя [149]. Поскольку вариант является относительно молодым (впервые описан в 2015 году), спектр используемых растворителей пока ограничен – применяют амины или жирные кислоты. В [150] показано применение диметилциклогексилamina для извлечения бенз[а]антрацена, бенз[а]пирена, бенз[б]флуорантена и хризена из вод различного типа. Переключение полярности растворителя осуществляли применением сухого льда, при этом степени извлечения варьировали от 72 до 100%, а ВЭЖХ-ФЛД определение аналитов удалось обеспечить на уровне 0,08 мкг/л. Для извлечения 16 приоритетных ПАУ из вод применяли DLLME на основе затвердевания переключаемого растворителя (декановая кислота), вместо высаливания применяли центрифугирование [151].

Степени извлечения исследуемых аналитов, в зависимости от концентрации, варьировали от 96 до 104%, а пределы ВЭЖХ-ФЛД определения 0,03 – 0,47 мкг/л.

В качестве экологичного растворителя на биологической основе для микроэкстракции ПАУ из вод комбинацией QuEChERS и DLLME предложено использовать диэтилкарбонат [152]. Диспергирование воздухом минимизировало применение токсичных органических растворителей, степени извлечения при этом варьировали от 93 до 103% для концентраций 20, 50 и 100 мкг/л, что говорит о высокой эффективности предложенной модификации. Основные варианты извлечения с использованием экологичных растворителей приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Способы извлечения ПАУ из объектов окружающей среды экологически безопасными растворителями

Объект	ПАУ	Экстрагент	Степень извлечения, %	Источник
1	2	3	4	5
Морская вода	Нафталин	Полиоксиэтилен-10-луариловый эфир /Brij 30	72	[124]
	Флуорен		88	
	Фенантрен		99	
	Антрацен		87	
	Флуорантен		82	
	Пирен		81	
	Бенз[а]антрацен		84	
	Хризен		76	
	Бенз[б]флуорантен		84	
	Бенз[к]флуорантен		85	
	Бенз[а]пирен		86	
	Дибенз[а,h]антрацен		81	
Бенз[g,h,i]пирен	77			
Донные отложения	Флуорен	Полиоксиэтилен-10-луариловый эфир	13	[153]
	Фенантрен		42	
	Флуорантен		81	
	Пирен		82	
	Бенз[а]антрацен		97	
	Хризен		98	
	Бенз[б]флуорантен		104	
	Бенз[а]пирен		95	
	Дибенз[а,h]антрацен		95	
	Бенз[g,h,i]пирен		94	
Индено[1,2,3-с,d]пирен	101			

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
Морские донные отложения	Индено[1,2,3-с,d]пирен Бенз[g,h,i]пирен Дибенз[a,h]антрацен Бенз[a]пирен Бенз[b]флуорантен Хризен Бенз[a]антрацен Пирен Флуорантен Фенантрен Флуорен Аценафтен	Полиоксиэтилен-10-луариловый эфир	96 98 99 84 101 95 86 88 88 50 12 6	[154]
Почвы	Нафталин Аценафтен Флуорен Флуорантен Пирен Бенз[a]антрацен Хризен Бенз[b]флуорантен Бенз[k]флуорантен Бенз[a]пирен	Микроэмульсия состава: 3% додецилсульфата натрия, 0.8% бензола, 6% н-бутанола, 90.2% воды	106 92 92 92 100 91 103 100 96 93	[133]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
Вода	Аценафтен	Triton X-114	109	[125]
	Бенз[а]антрацен		97	
	Бенз[б]флуорантен		98	
	Бенз[к]флуорантен		86	
	Бенз[g,h,i]перилен		75	
	Бенз[а]пирен		87	
	Хризен		94	
	Дибенз[а,h]антрацен		61	
	Флуорантен		90	
	Флуорен		91	
	Индено[1,2,3,-с,d]пирен		89	
	Фенантрен		99	
	Пирен		97	
	Нафталин	Тригексил(тетрадецил)- фосфониум-трис- (пентафлуороэтил)- труфлуорофосфат	85	[139]
	Бифенил		103	
	Аценафтен		98	
	Флуорен		109	
	Фенантрен		107	
	Антрацен		108	
Флуорантен	100			
Пирен	91			

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	
Вода	Нафталин		99	[141]	
	Аценафтен		98		
	Флуорен		100		
	Фенантрен		101		
	Антрацен		94		
	Флуорантен		96		
	Пирен	1-октил-3-метилимидазолиум-гексафлуорофосфат	99		
	Бенз[а]антрацен		97		
	Хризен		102		
	Бенз[б]флуорантен		100		
	Бенз[к]флуорантен		97		
	Бенз[е]пирен		104		
	Бенз[а]пирен		95		
	Индено[1,2,3,-с,d]пирен		103		
Дибенз[а,h]антрацен	98				
Бенз[g,h,i]перилен	102				
Почвы	Бенз[а]антрацен		Октановая кислота/ тетрагидрофуран	106	[137]
	Хризен			98	
	Бенз[б]флуорантен			102	
	Бенз[к]флуорантен			97	
	Бенз[а]пирен	107			
	Дибенз[а,h]антрацен	105			
	Индено[1,2,3,-с,d]пирен	117			

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
Сточные воды	Нафталин		96	[151]
	Аценафтилен		97	
	Аценафтен		99	
	Флуорен		98	
	Фенантрен		101	
	Антрацен		98	
	Флуорантен		99	
	Пирен	Декановая кислота:деканоат	98	
	Бенз[а]антрацен		96	
	Хризен		104	
	Бенз[б]флуорантен		103	
	Бенз[к]флуорантен		99	
	Бенз[а]пирен		99	
	Дибенз[а,h]антрацен		101	
Бенз[g,h,i]перилен	98			
Индено[1,2,3,-с,d]пирен	98			



### 1.3.4 Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция

Эффективным вариантом пробоподготовки при определении ПАУ и ПХБ в объектах окружающей среды является дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция – DLLME [155, 156]. Площадь поверхности контакта в экстракционной системе DLLME в разы повышается за счет образования мутного раствора, представляющего собой фазу экстрагирующего растворителя в диспергирующем агенте. В качестве экстрагента используют растворители с плотностью выше плотности воды, чаще всего хлорорганические, а в роли диспергирующего агента – ацетон, метанол, ацетонитрил [157]. Существуют варианты, когда вместо диспергирующего растворителя используют УЗ-излучение [158], встряхивание на вортексе, либо вертикальное встряхивание [159]. Так, авторами работы [160] рассмотрена возможность извлечения шести ПАУ из воды DLLME с собирающимся на поверхности растворителем. При этом степени извлечения аналитов варьировали от 83 до 96%, пределы ВЭЖХ-УФД-определения от 0,17 до 2,6 мкг/л. Для извлечения 10 ПХБ из водных образцов известно применение способа DLLME, где хлороформ, дихлорметан, тетрачлоруглерод использовали как экстрагенты, а ацетон, ацетонитрил или метанол – в роли диспергирующих агентов [161]. В данном случае авторы отмечают сопоставимую эффективность при использовании всех трех диспергирующих агентов по отношению к ПХБ при незначительно более высоких показателях для ацетона. Степени извлечения компонентов из речной и морской вод оказались сопоставимы и варьировали 97 – 102% и 96 – 103% соответственно. При микроэкстракции с ультразвуковым диспергированием для ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101 степени извлечения могут достигать 100%, однако для более хлорированных конгенов (ПХБ-138, ПХБ-153 и ПХБ-180) снижаются до 80% в сравнении с классическим DLLME, при ГХ-МС определении 14 – 30 нг/л [162]. Аналогичное поведение исследуемых конгенов наблюдается и при использовании шейкера для диспергирования вместо растворителя. При оценке эффективности DLLME со встряхиванием на вортексе для извлечения 6

конгенов ПХБ из вод в исследуемом диапазоне концентраций 0,1 – 5 мкг/л степени извлечения ПХБ-28, ПХБ-52 и ПХБ-101 варьировали от 99 до 102%, ПХБ-138 – 95 – 98%, а для ПХБ-153 и 180 не превышали 91%; пределы ГХ-МС определения составили 1,2 – 2,5 нг/л [163].

Интересным представляется сочетание техники DLLME и затвердевающей капли растворителя [164]. В этом случае используют собирающиеся на поверхности «легкие» растворители, которые замораживают, образовавшиеся капли собирают с поверхности системы и расплавляют при комнатной температуре непосредственно перед анализом. Способ извлечения ПХБ из водопроводной и озерной воды с затвердевающей на поверхности образца каплей экстрагента (1-ундеканол) при использовании ацетонитрила в качестве диспергирующего агента описан в работе [165]. Степени извлечения высокохлорированных ПХБ доходили до 97%, для низкохлорированных они не превышали 90%, при этом пределы ГХ-ДЭЗ определения составили 0,0033 – 0,0054 мкг/л. Известен также метод деэмульсионной экстракции, в котором отсутствовала стадия центрифугирования, и для разделения экстрагирующей смеси метиленхлорид–*n*-гексан (1:1) и диспергирующего агента (ацетонитрил) использовали этанол [166]. В данной модификации пределы ГХ-МС/МС–определения 15 ПАУ составили от 2,1 до 14 нг/л.

Достаточно эффективным подходом представляется использование в качестве экстрагента ионных жидкостей [141], в большей степени отвечающие концепции «зеленой аналитической химии».

Для анализа твердых образцов с использованием DLLME традиционная схема анализа требует корректировки. Перед микроэкстракцией необходимо предварительное извлечение аналитов в органический растворитель. В предложенном авторами [156] варианте DLLME для извлечения 15 ПАУ из донных отложений на первом этапе аналиты извлекали в ацетонитрил встряхиванием на вортексе, затем смесью дихлорметан–ацетонитрил отделяли экстракт и проводили ВЭЖХ-ФЛД-анализ. Пределы определения ПАУ находились в диапазоне 2,3 – 6,8 мкг/кг при степени их извлечения от 73 до 97%.

Различные варианты DLLME для извлечения из вод ПАУ и ПХБ приведены в таблице 5.

Тем не менее, в попытках ухода от токсических растворителей и соблюдения максимального соответствия концепции зеленой химии, не стоит забывать о первостепенности эффективного извлечения аналитов из сложных многокомпонентных матриц, а также сочетаемости применяемых экстрагентов с хроматографическим оборудованием.

Таблица 5 – Некоторые аналитические характеристики при определении ПАУ и ПХБ в водных объектах DLLME

Метод детектирования	Аналиты	Экстрагент/ Диспергирующий агент	ПО, мкг/л	R, %	ЛДК, мкг/л	Источник
1	2	3	4	5	6	7
ГХ-ПИД	Нафталин	Ацетон / Тетрахлорэтилен	0,010	99	0,02–200	[155]
	Аценафтилен		0,010	97	0,02–200	
	Аценафтен		0,070	82	0,02–200	
	Флуорен		0,080	92	0,02–200	
	Фенантрен		0,090	99	0,02–200	
	Антрацен		0,090	95	0,02–100	
	Флуорантен		0,010	91	0,02–200	
	Пирен		0,010	111	0,02–200	
	Бензфлуорен		0,010	101	0,02–20	
	Бенз[а]антрацен		0,010	103	0,02–20	
	Хризен		0,010	94	0,02–20	
	Бенз[е]аценафтилен		0,015	88	0,05–20	
	Бенз[е]пирен		0,015	102	0,05–20	
	Бенз[а]пирен		0,020	102	0,05–20	
Перилен	0,020	96	0,05–20			
Бенз[g,h,i]перилен	0,030	101	0,05–20			
ГХ-МС	Нафталин	Дихлорметан / встряхивание на вортексе	0,002	82	0,010 – 0,200	[159]
	Аценафтилен		0,002	82	0,010 – 0,200	
	Аценафтен		0,002	83	0,010 – 0,200	
	Флуорен		0,002	85	0,010 – 0,200	
	Фенантрен		0,002	82	0,010 – 0,200	
	Антрацен		0,002	83	0,010 – 0,200	
	Флуорантен		0,002	86	0,010 – 0,200	
	Пирен		0,003	84	0,010 – 0,200	

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
ГХ-МС	Хризен	Дихлорметан / встряхивание на вортексе	0,003	76	0,010 – 0,200	[159]
	Бенз[а]антрацен		0,003	81	0,010 – 0,200	
	Бенз[б]флуорантен		0,002	77	0,010 – 0,200	
	Бенз[к]флуорантен		0,003	74	0,010 – 0,200	
	Бенз[а]пирен		0,003	84	0,010 – 0,200	
	Дибенз[а,h]антрацен		0,005	78	0,010 – 0,200	
	Индено[1,2,3,-с,d]пирен		0,005	78	0,010 – 0,200	
	Бенз[g,h,i]перилен		5,0	74	0,010 – 0,200	
ГХ-МС	Аценафтилен	1-нонанол / Triton X-100	0,022	97	0,2 – 100	[134]
	Аценафтен		0,024	102	0,2 – 100	
	Флуорен		0,029	103	0,2 – 100	
	Фенантрен		0,035	101	0,2 – 100	
	Антрацен		0,028	93	0,2 – 100	
	Флуорантен		0,070	102	0,2 – 100	
	Пирен		0,063	100	0,2 – 100	
	Бенз[а]антрацен		0,051	89	0,2 – 100	
	Бенз[б]флуорантен		0,120	91	0,5 – 100	
	Бенз[а]пирен		0,130	96	0,5 – 100	
	Индено[1,2,3,-с,d]пирен		0,130	97	0,5 – 100	
	ВЭЖХ-УФД		Аценафтилен	1-ундеканол/ УЗ-воздействие	0,22	
Антрацен		0,17	95		10 – 400	
Флуорантен		1,13	97		10 – 400	
Пирен		1,35	97		10 – 400	
Бенз[а]антрацен		1,24	92		10 – 400	
Бенз[а]пирен		2,62	84		10 – 400	

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
ВЭЖХ-ФЛД	Нафталин	Гексафторфосфат 1-октил-3-метилимидазолия/ ацетон	0,0017	92	0,20 – 200	[141]
	Аценафтен		0,0067	92	0,20 – 200	
	Флуорен		0,0007	95	0,05 – 40	
	Фенантрен		0,0004	98	0,02 – 20	
	Антрацен		0,0005	99	0,02 – 20	
	Флуорантен		0,0025	101	0,05 – 40	
	Пирен		0,0005	100	0,02 – 20	
	Хризен		0,0005	97	0,02 – 20	
	5-метилхризен		0,0004	100	0,02 – 20	
	Бенз[а]антрацен		0,0001	100	0,02 – 20	
	Бенз[б]флуорантен		0,0006	97	0,05 – 40	
	Бенз[к]флуорантен		0,0001	100	0,02 – 20	
	Бенз[а]пирен		0,0001	102	0,02 – 20	
	Бенз[е]пирен		0,0027	99	0,05 – 40	
	Дибенз[а,1]пирен		0,0005	95	0,02 – 20	
	Дибенз[а,h]антрацен		0,0003	90	0,05 – 40	
Индено[1,2,3,-с,d]пирен	0,0016	100	0,02 – 20			
Бенз[g,h,i]перилен	0,0002	99	0,05 – 40			
ГХ-МС	ПХБ-28	Хлороформ/ УЗ-обработка		100	0,1 – 5	[162]
	ПХБ-52			100	0,1 – 5	
	ПХБ-101		0,014 –	100	0,1 – 5	
	ПХБ-138		0,030	94	0,1 – 5	
	ПХБ-153			88	0,1 – 5	
	ПХБ-180			82	0,1 – 5	

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
ГХ-МС	ПХБ-28	Хлороформ/ встряхивание на вортексе	0,0017	101	0,001 – 0,8	[163]
	ПХБ-52		0,0022	100	0,001 – 0,8	
	ПХБ-101		0,0025	102	0,001 – 0,8	
	ПХБ-118		0,0022	98	0,001 – 0,8	
	ПХБ-138		0,0022	96	0,001 – 0,8	
	ПХБ-153		0,0012	90	0,001 – 0,8	
	ПХБ-180		0,0023	87	0,001 – 0,8	
ГХ-ДЭЗ	ПХБ-28	1-ундеканол/ ацетонитрил	0,0043	98	0,005–2,5	[164]
	ПХБ-52		0,0054	99	0,005–2,5	
	ПХБ-101		0,0041	100	0,005–2,5	
	ПХБ-118		0,0039	101	0,005–2,5	
	ПХБ-138		0,0038	97	0,005–2,5	
	ПХБ-153		0,0042	100	0,005–2,5	
	ПХБ-180		0,0033	112	0,005–2,5	
ГХ-ДЭЗ	ПХБ-28	Хлобензол/ метанол	2,0	91	1,5 – 1000	[167]
	ПХБ-52		2,2	90	2,0 – 1000	
	ПХБ-101		3,0	93	3,0 – 1000	
	ПХБ-118		3,2	90	2,5 – 1000	
	ПХБ-138		2,1	90	2,0 – 1000	
	ПХБ-153		2,8	93	2,5 – 1000	
	ПХБ-180		2,4	96	2,5 – 1000	

ПО – предел определения; R – степень извлечения; ЛДК – линейный диапазон концентраций

### 1.3.5 Экстракционное вымораживание

Упрощения пробоподготовки возможно добиться при использовании экстракционного вымораживания под действием центробежных сил, в котором предполагается совмещение в одну стадию извлечения, концентрирования аналитов и очистки экстрактов [168]. Техника основана на разделении фаз экстрагента и воды в условиях низких температур (от  $-10$  до  $-40$  °C) [169]. Преимущественно в качестве экстрагента применяют ацетонитрил, не замерзающий в этих условиях и хорошо отделяющийся от кристаллической фазы воды. Успешное применение данного подхода продемонстрировано при извлечении различных органических соединений из вод, кроме того, описана возможность очистки экстрактов от матричных компонентов при использовании ЭВЦ [170, 171].

Данная техника пробоподготовки сочетается как с ГХ-МС детектированием, так и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД, поскольку позволяет проводить анализ экстрактов без перерастворения, непосредственно после проведения процедуры ЭВЦ.

### 1.4 Твердофазная экстракция

Варианты твердофазной экстракции приобрели популярность благодаря высокой воспроизводимости и степени извлечения целевых соединений, экономии дорогих растворителей, возможности автоматизации процесса и универсальности по отношению к объектам исследования [172, 173].

Для концентрирования и отделения целевых компонентов с последующим элюированием подходящим растворителем в традиционном варианте ТФЭ используют патрон с сорбентом, через который прокачивают объем исследуемой пробы в жидком или газообразном агрегатном состоянии [174]. Элюируют ПАУ из картриджей для ТФЭ обычно *n*-гексаном, *n*-гептаном, ацетоном, ацетонитрилом, бензолом, дихлорметаном или их смесями [175]. Для извлечения аналитов различного строения из природных объектов широко применяют силикагель, модифицированный различными функциональными группами, например, аминопропилимидазолом [176], гуминовыми кислотами [177],



графеном [178]. Наибольшее распространение для извлечения ПАУ из различных объектов получили силикагелевые сорбенты, модифицированные октил  $C_8$  или октадецильными  $C_{18}$  группами [179 – 181]. Они могут использоваться непосредственно при реализации техники твердофазной экстракции или на стадии очистки в сочетании с другими вариантами извлечения [182, 183]. Для концентрирования содержащих не более двух колец ПАУ максимальная эффективность извлечения достигается с использованием силикагеля- $C_8$ , а для более тяжелых – только  $C_{18}$  [184]. Для концентрирования аналитов и очистки экстрактов от матричных компонентов эффективна комбинация сорбентов типа флорисил/силикагель- $C_{18}$ /оксид алюминия [185].

Для извлечения ПАУ из природных объектов описаны углеродные материалы различной модификации [186]. Высокая эффективность биологически активного углерода отмечена при концентрировании ПАУ из природной воды [187] и атмосферного воздуха [188]. Сильные сорбционные взаимодействия осложняют последующую десорбцию аналитов с углеродных материалов. Чаще активированный уголь применяют для ремедиации природных объектов [189]. С сорбентов данного типа извлечение ПАУ органическим растворителем обычно не превышает 40%, наибольшую эффективность для их десорбции проявляет смесь типа толуол–метанол [190].

Хорошими сорбционными свойствами обладает новый тип углеродных сорбентов – биоуголь, получаемый пиролизом растительных материалов, в частности органических отходов [191]. Степень извлечения ПАУ из биоугля в аппарате Сокслета, в зависимости от выбора растворителя, может достигать 70% [192]. Весьма привлекательно использование наномодификаций углерода для твердофазной экстракции ПАУ, реализуемой пропусканием анализируемого образца через картридж с углеродными наночастицами или их добавлением непосредственно в образец с последующим элюированием аналитов для хроматографирования. При ГХ-МС пределы определения ПАУ в водных объектах могут варьировать от 2,0 до 60 нг/л [193, 194].

### 1.4.1 Твердофазная микроэкстракция

В настоящее время часто используется вариант твердофазной микроэкстракции – сорбция на специальное устройство с кварцевыми волокнами, покрытыми полимерной пленкой, например, полидиметилсилоксаном [195]. В той или иной модификации вариант может применяться для извлечения аналитов из образцов любого агрегатного состояния. Поглощение аналитов проводят в устройстве в статическом режиме, после чего его переносят в инжектор газового хроматографа, где выдерживают для десорбции ПАУ. При ВЭЖХ-анализе дополнительно требуется блок для термодесорбции. Для повышения эффективности массопереноса при работе с твердыми образцами (почвы или донные отложения) применяют УЗ-обработку проб, встряхивание на вортексе или микроволновое разложение. При ГХ-МС-определении 16 ПАУ в донных отложениях эффективным оказалось сочетание твердофазного концентрирования с предварительным микроволновым разложением пробы, при этом расходуется сравнительно небольшой объем органических растворителей (~10 мл), а степени извлечения аналитов достигают 70 – 110% с пределами определения 0,28 – 2,5 мкг/кг [196]. Известен способ, предполагающий нанесение пленки ионной жидкости на кварцевые волокна, предварительно покрытые мембраной, которая позволяет повысить стабильность работы пленки при десорбции аналитов [197, 198]. Описано применение полианилинового покрытия (30 мкм) для экстрагирования ПХБ из вод, при этом пределы определения для 6 аналитов составили 0,05 нг/л [83]. Применение полиэтиленового покрытия (65 мкм) для одновременного определения 16 ПАУ, 18 ПХБ, 28 ХОП описано в работе [199], пределы определения для ПХБ варьировали 0,3 – 2,5 мкг/кг. Проблемы хрупкости волокон и сравнительно малой площади их поверхности устраняют модификацией традиционных вариантов: микроэкстракция в покрытие, нанесенное на магнитную мешалку [200], а также когда устройство содержит закрытое кварцевое волокно, позволяющее избежать загрязнения покрытий при контакте с воздухом [201]. Модифицированное устройство снабжено

специальным наконечником, использование которого значительно увеличивает количество вводов проб. Такое устройство позволила достичь пределов ГХ-МС-определения разных ПАУ от 0,5 до 2,5 нг/л. Во многих работах [202 – 204] при анализе природных объектов продемонстрированы большие значения коэффициентов извлечения низкомолекулярных ПАУ. Покрытие из модифицированного оксидом цинка металлоорганического каркаса применили для совместного экстрагирования ПАУ и ПХБ из речной и озерной вод, при этом достигли степени извлечения аналитов от 83 до 121% с пределами ГХ-ПВД определения 5 – 10 пг/мл [205].

С другой стороны, высокие концентрации флуорантена, пирена, флуорена отмечаются в самой ПДМС-пленке (около 10 нг/г), что неминуемо приведет к повышению предела определения, ухудшив тем самым метрологические показатели методики [206]. Можно также выделить ряд общих недостатков различных модификаций твердофазной микроэкстракции на специальное устройство: эффект «памяти», хрупкость самих волокон и малая площадь поверхности контакта экстрагирующей системы и пробы, что не позволяет гарантировать количественное извлечение аналитов из образцов.

#### 1.4.2 Микроэкстракция аналитов полимерами и магнитными наночастицами

Популярность в последнее время приобрела микроэкстракция с молекулярно-импринтированными полимерами [207]. Данная техника позволяет создавать полимеры со специфическими свойствами для селективного извлечения аналитов. Синтез полимеров проводят с использованием целевого шаблона, функционального мономера и сшивающего агента, способных к дальнейшей самосборке при полимеризации [208]. Описано успешное применение созданных на основе фенилтриметоксисилана полимеров для экстракции ПАУ из морской воды с пределами их ГХ-МС-определения в диапазоне от 5,0 до 13 нг/л при степени извлечения от 90 до 100% [209]. Для снижения стоимости процесса получения материалов предложено проводить их синтез на основе метакриловой

кислоты [210]. Эффективность полученных сорбентов при извлечении из воды продемонстрирована на шести ПАУ с пределами определения 0,3 – 1,5 мкг/л. Однако их широкое применение в качестве сорбентов для экстракции суперэкоотоксикантов из объектов окружающей среды ограничено существенными недостатками. Это и потеря способности распознавания аналитов материалами при анализе сложных объектов ввиду взаимодействия с матричными компонентами (в частности, ионами кальция и магния), и снижение эксплуатационных характеристик сорбентов из-за их частой промывки [211].

Одним из перспективных направлений концентрирования позиционируется применение магнитных наночастиц – магнитная твердофазная микроэкстракция [212]. Метод применим для экспрессного определения группы приоритетных ПАУ в образцах природных вод. Так, авторы работы [213] в качестве экстракционной системы применяли гидрофобные магнитные наночастицы в среде октанола-1. Сорбент от раствора отделяли магнитом, последующую десорбцию ПАУ с поверхности частиц осуществляли ацетонитрилом при УЗ-обработке. Пределы ГХ-МС-определения аналитов при этом составили 0,04 – 0,21 мкг/л. Преимуществами данного подхода являются быстрый массоперенос, отсутствие необходимости центрифугирования, легкое отделение сорбированных на частицах компонентов от матрицы при помощи магнита. Широкому распространению метода препятствует склонность магнитных частиц к агрегации в растворе ввиду избыточной свободной энергии [214], что можно устранить модификацией магнетита. Исследована эффективность модифицированного полифураном магнетита для извлечения нафталина, флуорена и антрацена из образцов воды и мочи, при этом пределы ГХ-ПВД-определения составили 5 – 20 нг/л [215]. В концепции «зеленой химии» актуальным становится применение в качестве сорбента иммобилизованных на магнетит ионных жидкостей. При использовании наночастиц магнетита с иммобилизованной ионной жидкостью состава йодид 1-винил-3-метилимидазолия для ВЭЖХ-ФЛД-определения ПАУ в кофе пределы определения составили 0,5 – 34 нг/л [216]. Использование магнитных наночастиц с привитой фазой ионной жидкости для извлечения ПАУ

из воды позволило добиться довольно низких пределов ВЭЖХ-ФЛД-определения флуорена, антрацена, пирена, бенз[а]антрацена и бенз[а]пирена в диапазоне 0,1 – 2 нг/л [217]. Известно модифицирование магнитных композитов хитозаном для извлечения ПХБ: 28, 101 и 153 из природных вод, при этом степени извлечения аналитов составили 90 – 107% [218]. Магнитные нанокompозиты нитрида углерода синтезировали и применили для извлечения ПХБ: 1, 3, 4, 8, 28, 52, 77, 126, 138, 180 из вод в [219], степени извлечения варьировали от 80 до 118%, при ГХ-МС пределах обнаружения 0,009 – 0,058 нг/мл. Методика ГХ-МС определения 7 ПХБ в водах на уровне 0,08 нг/л предложена авторами после извлечения модифицированными углеродом магнитными наночастицами [220]. Использование сферических частиц, состоящих из импринтированных на магнитные наночастицы полимеров, позволило селективно извлечь ПАУ, при этом пределы их ВЭЖХ-ФЛД/УФ-определения в воде составили от 4 до 50 нг/л [221]. Однако для более гидрофильных ПАУ пределы определения оставались довольно высокими – от 80 до 3200 нг/л.

Хорошие результаты дает сочетание твердофазной микроэкстракции и DLLME, где первая служит для очистки экстрактов, а на стадии DLLME возможно концентрирование аналитов [222]. В целом, DLLME позволяет нивелировать недостатки многих вариантов ТФМЭ. Однако при комбинировании вариантов возможно и усложнение этапа пробоподготовки ввиду увеличения времени процесса, расхода растворителей.

#### 1.4.3 Экстракция ПАУ в проточных системах

Наряду с традиционными приемами твердофазной экстракции ПАУ отметим применение проточных автоматизированных систем, состоящих из отдельных колонок для концентрирования аналитов и хроматографического разделения с последующим детектированием. Для концентрирования ПАУ перспективно использование фторуглеродных полимеров ввиду их малой реакционной способности. Авторы [223] описали применение поливинилиденфторида и политетрафторэтилена для определения нафталина,

бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с пределами определения от 0,005 до 0,6 мкг/л. При этом недостатком подобных материалов является возможный «эффект памяти» при концентрировании гидрофобных аналитов. С помощью математического моделирования изучено поведение ПАУ на силикагеле- $C_{18}$  в условиях концентрирования в проточной сорбционно-хроматографической системе на примере нафталина и пирена [224]. Данный подход в сочетании со спектрофлуориметрическим детектированием позволил определить ПАУ на уровне 0,001–0,09 мкг/л.

### 1.5 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Анализ литературных данных, посвященных определению ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях, показал, что из существующего на сегодняшний день множества традиционных и новых вариантов экстракции аналитов лидирующее положение занимают способы жидкостной экстракции. Каждый из рассмотренных способов характеризуется экспрессностью, простотой исполнения и эффективностью извлечения ПАУ, ПХБ из природных объектов. Однако анализ метрологических характеристик методик с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией показывает их большую эффективность. Применение ЭВЦ для пробоподготовки природных объектов открывает перспективы разработки одностадийных методик определения аналитов. Данные варианты извлечения характеризуются экспрессностью, воспроизводимостью, эффективностью извлечения аналитов из сложных матриц, а также реализацией элементов «зеленой химии». С учетом анализа литературных данных мы пришли к выводу, что применение этих вариантов для разработки схем пробоподготовки при определении обоих классов аналитов в природных объектах в широком диапазоне концентраций перспективно. Надежность идентификации аналитов в сложной природной матрице обеспечивается применением высокочувствительных методов анализа – высокоэффективной жидкостной хроматографией с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием и газовой хроматомасс-спектрометрией. Поэтому для определения ПАУ и ПХБ в

сложных природных матрицах в широком диапазоне концентраций, в том числе на уровне следовых, актуальна разработка новых методик определения данных экотоксикантов с эффективными вариантами пробоподготовки.

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

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- оптимизация условий экстракционного извлечения и концентрирования ПАУ и ПХБ из вод, почв и донных отложений;
- разработка аналитической схемы определения различных типов ПАУ в водах, почвах и донных отложениях методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД) и газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием различных способов извлечения аналитов;
- разработка схемы ГХ-МС-определения ПХБ различной степени хлорированности в водах, почвах и донных отложениях;
- разработка методики ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях при их совместном присутствии;
- установление метрологических характеристик методик ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ и ПХБ в природных водах и почвах (донных отложениях);
- апробация разработанных методик определения экотоксикантов на реальных объектах окружающей среды.

## 2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов

### 2.1 Материалы и реактивы

Для проведения экспериментальных исследований использовали:

- хлороформ х.ч. (АО «ЭККОС-1», Россия),
- дихлорметан (ACS reagent,  $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich, США),
- четыреххлористый углерод ( $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich, США),
- ацетон ос.ч (АО «ЭККОС-1», Россия),
- метанол ос.ч для ВЭЖХ (Avantor Performance Materials Poland S.A., Польша),
- ацетонитрил ос.ч для ВЭЖХ (Sigma-Aldrich, США),
- этилацетат (ACS reagent,  $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich, США),
- изопропиловый спирт (suitable for HPLC,  $\geq 99,9$ , Sigma-Aldrich, США),
- этиловый спирт ( $\geq 96\%$ , Sigma-Aldrich, США),
- *n*-гексан (ACS reagent,  $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich, США),
- индивидуальные стандартные растворы 17 ПАУ в ацетонитриле: нафталин, бифенил, 2-метилнафталин, флуорен, аценафтен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен (НПО «Экрос», Санкт-Петербург, Россия), концентрации ПАУ в растворах составляли 200 мкг/мл кроме стандартов дибенз[а,h]антрацена, бенз[g,h,i]перилена – 100 мкг/мл,
  - аналитические стандарты ПАУ в циклогексане – бенз[е]пирен и индено[1,2,3-с,d]пирен и трифенилен (Sigma-Aldrich, США), концентрации аналитов составляли 100 мкг/мл,
  - стандартные образцы индивидуальных ПХБ в изооктане концентрацией 10 мкг/мл: ПХБ-5, ПХБ-11, ПХБ-29, ПХБ-44, ПХБ-47, ПХБ-49, ПХБ-87, ПХБ-89,



ПХБ-99, ПХБ-110, ПХБ-118, ПХБ-105, ПХБ-155, ПХБ-156, ПХБ-157, ПХБ-166, ПХБ-167 (Dr. Ehrenstorfer, Германия),

– стандартный образец смеси ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-180 в изооктане концентрацией каждого 10 мкг/мл (Dr. Ehrenstorfer, Германия),

– высокоочищенная вода для приготовления модельных образцов.

## 2.2 Оборудование

– Газохроматографическая система, включающая хроматограф и моноквадрупольный масс-спектрометрический детектор «Shimadzu GCMS-QP2020» (Япония),

– хроматографическая система «Shimadzu LC-30 Nexera», оснащенная диодно-матричным – SPD-M30A и флуориметрическим детектором «RF-20A/20Axs»,

– газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором «Shimadzu GC-2010» (Япония),

– центрифуга С 2201 («Liston», Россия),

– встряхиватель «Multi Reax» («Heidolph», Германия),

– криоэкстрактор «ЭВЦ-1» (Россия),

– центрифуга MiniSpin (Eppendorf, Germany),

– установка для ультразвуковой обработки образцов («Град 57-35», Россия),

– весы электронные Adventurer AR2140 («OHAUS», Швейцария),

– пробирки типа Эппендорф, 1,5 мл («Минимед», Россия);

– пробирки типа Эппендорф, 2,0 мл (ООО «Лабсоюз», Россия);

– капиллярная колонка «Zebron-5ms», 60 м, 0,25 мм × 0,25 мкм с привитой фазой – 5%-полисиарилен+95%-диметилполисилоксана («Phenomenex», США),

– капиллярная колонка «Equity-1», 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с привитой фазой 100%–полидиметилсилоксана («Merck», Германия),

– аналитическая колонка Kinetex РАН, 150×4,6 мм, 3.5 мкм («Phenomenex», США),

- одноканальный механический дозатор Biohit Proline с варьируемым объемом дозирования 20 – 200 мкл (Sartorius, Финляндия);
- одноканальный механический дозатор Biohit Proline Plus с варьируемым объемом дозирования 5 – 50 мкл (Sartorius, Финляндия);
- одноканальный механический дозатор Biohit mLINE с варьируемым объемом дозирования: 100 – 1000 мкл (Sartorius, Финляндия);
- наконечники для дозаторов Optifit Тип: 5 – 200 мкл; 100 – 1000 мкл (Sartorius, Финляндия);
- шкаф сушильный LOIP LF (Россия).

## 2.3 Хроматографическое определение ПАУ в природных водах, почвах и донных отложениях

### 2.3.1 Условия ГХ-МС детектирования ПАУ

Для определения ПАУ устанавливали условия хроматографического анализа: капиллярную колонку, температурную программу и параметры детектирования. Традиционно для хроматографического разделения ПАУ используют капиллярные колонки с неподвижной жидкой фазой – метилполисилоксаном либо фенилметилполисилоксаном [225]. Известно также применение колонки GC Rtx®-Dionix<sub>2</sub>, разработанной фирмой «RESTEK» (США) для определения диоксинов и фуранов [226]. На основании анализа литературных данных и, исходя из особенностей строения изучаемых полиароматических соединений, для оптимизации условий хроматографического разделения 20 ПАУ решили использовать колонку «Zebron-5ms» длиной 30 м. Однако наблюдали плохое разрешение пар фенантрен – антрацен, бенз[b]флуорантен – бенз[a]пирен, бенз[a]антрацен – хризен. Подобрать оптимальные условия хроматографирования для разделения трудноразрешимых пар удалось на колонке большей длины – 60 м «Zebron-5ms», (0,25 мм x 0,25 мкм) с привитой фазой – 5%-полисиарилен+95%-диметилполисилоксана (рисунок 1, таблица 6).

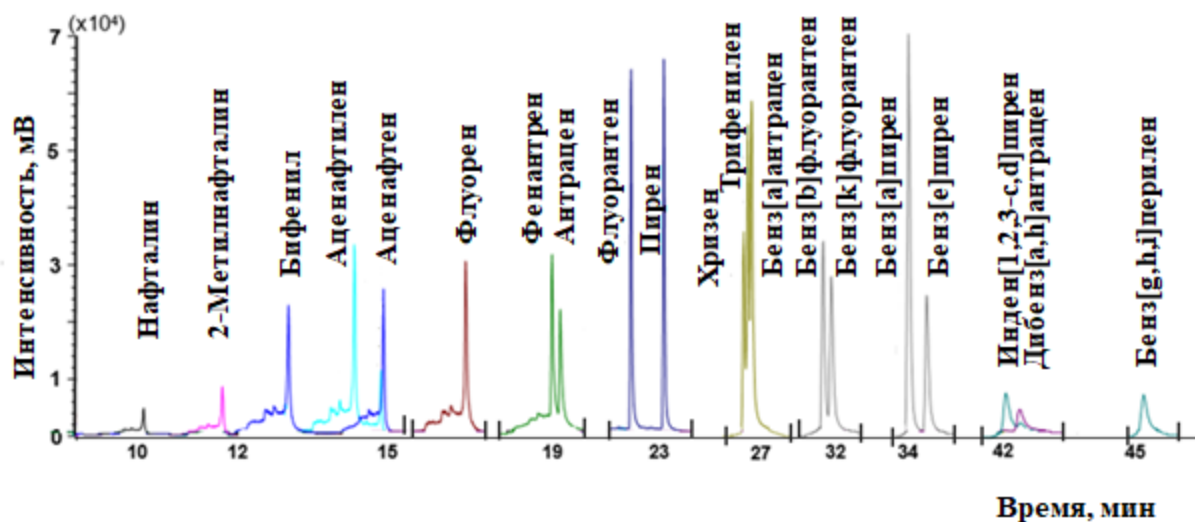


Рисунок 1 –ГХ-МС хроматограмма раствора 20 ПАУ с концентрацией каждого 50 нг/мл

Таблица 6 – Условия хроматомасс-спектрометрического анализа

Температура испарителя	280 °С
Температурная программа термостата	60°С/1 мин – нагрев 15°С/мин – 170°С/3 мин – нагрев 10°С/мин – 280°С/8 мин – нагрев 10°С/мин – 290°С/25 мин.
Температура ионного источника	250 °С
Температура интерфейса	280°С
Скорость газа-носителя через колонку	1,35 мл/мин
Коэффициент деления потока	1:10
Энергия ионизации	70 эВ
Режим мониторинга заданных ионов, m/z	128, 142, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278
Задержка работы детектора	10 мин
Общее время анализа	60 мин

Применение режима мониторинга заданных ионов при масс-спектрометрическом детектировании аналитов позволило снизить пределы их определения и мешающее влияние анализируемой матрицы.

### 2.3.2 ГХ-МС определение ПАУ в водах с ультразвуковой жидкостной экстракцией

Важной задачей пробоподготовки при определении микроколичеств компонентов в сложных матрицах является концентрирование и предотвращение потерь аналитов. Для этого изучили эффективность применения жидкость-жидкостной экстракции индивидуальными органическими растворителями ПАУ. Преимуществами данного способа являются высокие степени извлечения и концентрирования аналитов, простота оптимизации условий экстракции.

При оптимизации условий извлечения ПАУ из вод жидкостной экстракцией определяющим фактором является выбор экстрагента [227]. Известно, что при проведении жидкостной экстракции *n*-гексаном УЗ-обработка образцов способствует интенсификации процесса массопереноса ПАУ из вод [228, 229]. После количественного извлечения ПАУ в органический растворитель при анализе водных объектов газохроматографическими методами необходимо осушение экстракта для исключения возможности гидролиза неподвижной жидкой фазы капиллярной колонки. В качестве способов осушения рассмотрели применение безводного сульфата натрия и процедуру вымораживания растворителя.

Проводили серию экспериментов, в которых последовательно варьировали объем экстрагента от 10 мл до 60 мл с шагом в 10 мл и время ультразвуковой обработки – от 5 до 45 мин с шагом в 5 мин. Из рисунка 2 видно, что при объеме экстрагента 30 мл степень извлечения нафталина, фенантрена и бенз[а]пирена достигает максимальных значений, при этом аналогичная зависимость наблюдалась для всех определяемых ПАУ.

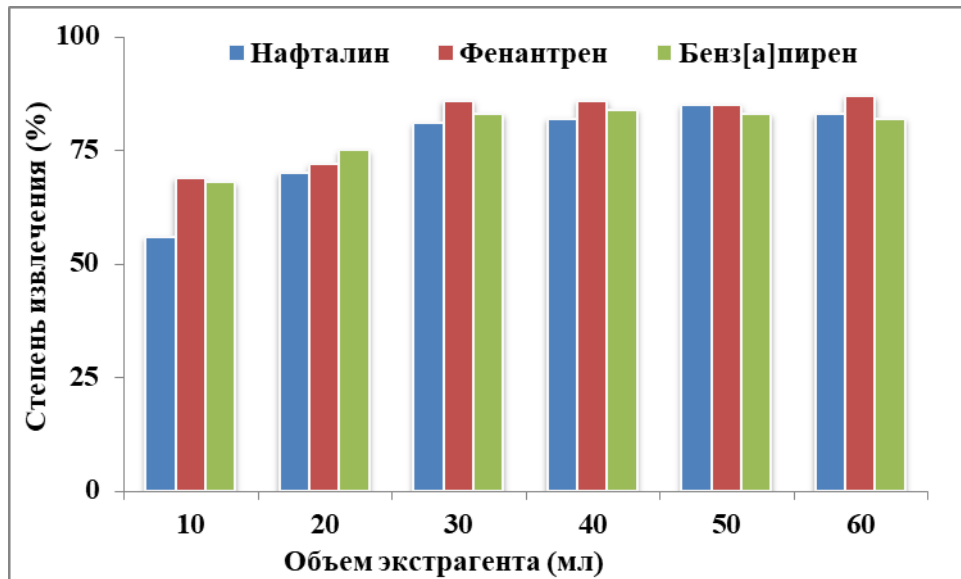


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения ПАУ из вод от объема экстрагента на примере нафталина, фенантрена и бенз[а]пирена

Установили, что высокие степени извлечения всех ПАУ наблюдаются после 30 минут ультразвукового воздействия на образец, при этом к 20 минутам в органическую фазу переходит 80% аналитов. Более длительная обработка не приводила к значительному повышению степени извлечения аналитов (рисунок 3).

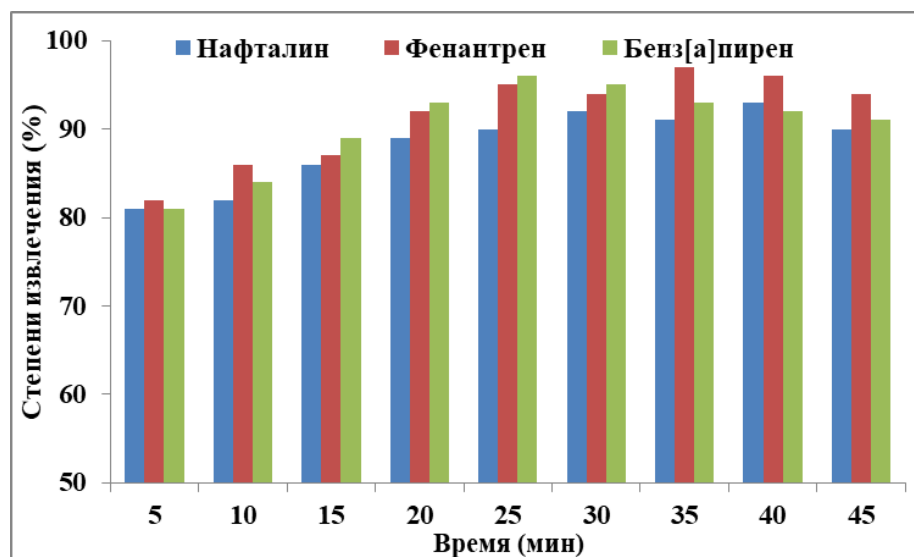


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения ПАУ из вод от времени ультразвуковой обработки на примере нафталина, фенантрена и бенз[а]пирена

Таким образом, для оптимизации условий ультразвуковой жидкость-жидкостной экстракции ПАУ из вод к 1 л образца добавляли 30 мл *n*-гексана и проводили УЗ-обработку в течение 30 мин. При сравнении двух способов осушения полученных экстрактов более предпочтительным оказалось вымораживание аналитов ввиду меньших потерь. С целью концентрирования ПАУ осушенные экстракты упаривали в потоке азота и перерастворяли в 100 мкл *n*-гексана, после чего проводили ГХ-МС-анализ.

С учетом данных по ПДК ПАУ в поверхностных водах и возможностей разработанной методики диапазоны определения ПАУ составили, нг/л: нафталин (50 – 250); 2-метилнафталин (25 – 250); бенз[к]флуорантен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен (5 – 250); бифенил (1 – 250); аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[b]флуорантен, бенз[а]пирен (0,5 – 250).

Оценку правильности определения ПАУ в водах по предложенной схеме проводили согласно РМГ 76-2014 [230] в сравнении с метрологически аттестованной методикой ВЭЖХ-ФЛД определения ПАУ [231]. В качестве испытуемого образца использовали воду Темрюкского залива (Азовское море, таблица 7).

Таблица 7 – Результаты сравнительного анализа образца воды Темрюкского залива (Азовское море)

Показатель	С <sub>ПАУ</sub> , нг/л	
	ВЭЖХ-ФЛД [231]	ГХ-МС
Флуорен	2,7±1,1	3,0±0,5
Фенантрен	14±10	11±2
Антрацен	1,1±0,5	0,86±0,13
Хризен	0,51±0,31	0,57±0,10
Бенз[а]пирен	0,50±0,30	0,52±0,08

Представленные результаты свидетельствуют об удовлетворительной сходимости и возможности ГХ-МС определения ПАУ в поверхностных водах.

Массив экспериментальных данных для метрологической аттестации методики получали с использованием модельных образцов воды соответствующей матрицы с добавкой индивидуальных ПАУ. Серию экспериментов проводили на пяти уровнях концентрации для каждого аналита: нижняя и верхняя границы, а также равноудаленные промежуточные значения (Приложение А). Количество проведенных экспериментов обусловлено требованиями органа по аттестации методик количественного химического анализа. Полученный объем экспериментальных данных статистически обработали: рассчитали основные метрологические характеристики разработанной методики анализа – среднеквадратичное отклонение, в котором систематическая составляющая находилась с заданной вероятностью  $P=0,95$ , относительная погрешность для верхней и нижней границы исследуемого диапазона концентраций, рассчитали относительное стандартное отклонение –  $\sigma_r, \%$  (таблица 8).

Методика ГХ-МС определения ПАУ различной молекулярной массы в природных водах (в том числе морских) метрологически аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений – ФР.1.31.2019.33863. Аналитическая схема позволяет определять 16 ПАУ в природных водах на уровне ниже ПДК [232].

При всех достигаемых аналитических характеристиках данная методика многостадийна и трудоемка, не позволяет определять большой спектр ПАУ на уровне следовых концентраций, требуемых для своевременного выявления тенденций накопления суперэкоотоксикантов в природных водах. Поэтому требуется дальнейший поиск более эффективных способов экстракции и разработка иных схем пробоподготовки.

Таблица 8 – Метрологические характеристики ГХ-МС определения ПАУ в поверхностных водах

ПАУ/диапазон концентраций, нг/л	Относительная погрешность при $C_{\min}$ , $e_r$ , %	Относительная погрешность при $C_{\max}$ , $e_r$ , %	Относительное стандартное отклонение, $\sigma_r$ , %
Нафталин / 50 – 250	9	5,1	10
2-метилнафталин / 25 – 250	14	7,7	14
Бифенил / 1 – 250	18	6,7	13
Аценафтен / 0,5 – 250	16	6,4	17
Флуорен / 0,5 – 250	10	8,4	18
Фенантрен / 0,5 – 250	22	8,0	17
Антрацен / 0,5 – 250	20	9,4	15
Флуорантен / 0,5 – 250	16	7,9	17
Пирен / 0,5 – 250	10	10	12
Бенз[а]антрацен / 0,5 – 250	10	4,4	14
Хризен / 0,5 – 250	18	3,6	18
Бенз[а]пирен / 0,5 – 250	18	4,8	16
Бенз[б]флуорантен / 0,5 – 250	16	7,4	18
Бенз[к]флуорантен / 5 – 250	21	8,2	15
Дибенз[а,h]антрацен / 5 – 250	12	9,8	17
Бенз[g,h,i]перилен / 5 – 250	23	4,5	12

### 2.3.3 Хроматографическое определение ПАУ в природных водах с DLLME

#### 2.3.3.1 Условия ВЭЖХ-ФДЛ/ДМД детектирования ПАУ

Микроэкстракционное извлечение ПАУ подразумевает меньшие степени концентрирования в сравнении с вариантами жидкостной экстракции, поскольку уменьшаются объемы исследуемой пробы. Поэтому возникает необходимость применения более чувствительного метода детектирования аналитов.

ВЭЖХ-ФЛД/ДМД за счет большей чувствительности может использоваться при определении низких концентраций ПАУ (на уровне 0,1 нг/л в случае вод и 0,01 мкг/кг – почв и донных отложений). Исследования проводили на хроматографической системе «Shimadzu LC-30 Nexera» с диодно-матричным – «SPD-M30A» и флуориметрическим «RF-20A/20Axs» детекторами, и колонкой



Kinetex PAK, «Phenomenex», 150x4,6 мм, 3,5 мкм. По результатам проведенных исследований установили, что эффективное разделение всех аналитов за короткое время достигается в условиях градиентного режима элюирования с использованием подвижной фазы состава ацетонитрил – вода (рисунок 4).

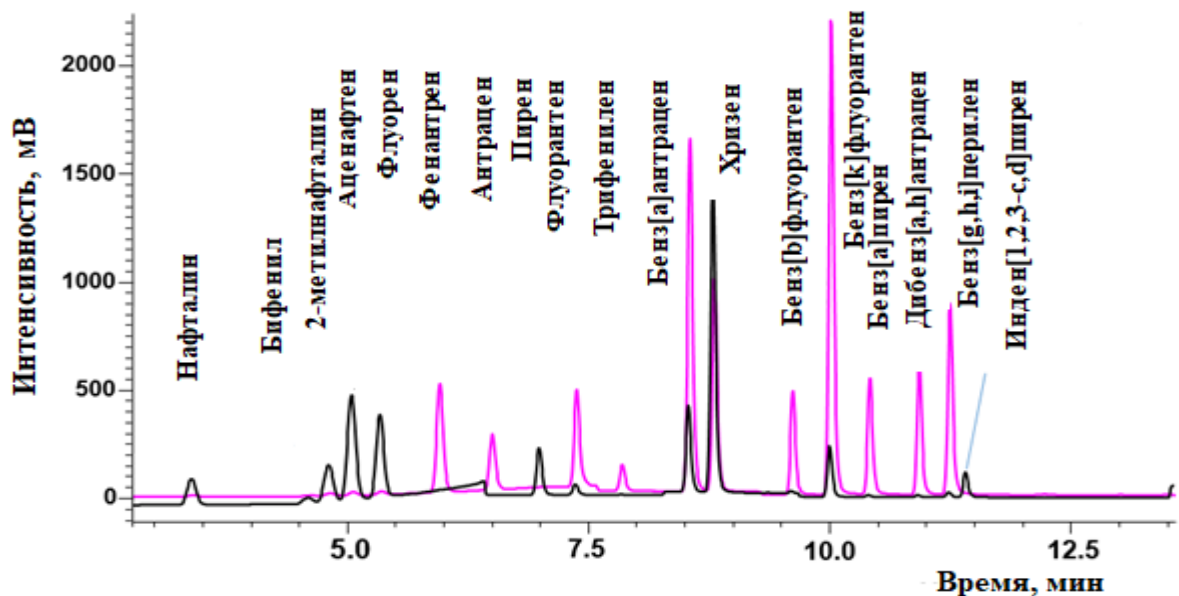


Рисунок 4 – ВЭЖХ-ФЛД/ДМД хроматограмма раствора 20 ПАУ с концентрацией каждого 50 нг/мл

При оптимизации ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ учитывали рекомендации фирмы Agilent Technology и условия разделения 16 ПАУ согласно EPA 8310 [117]. Определения всех 20 ПАУ достигали при скорости потока элюента 1 мл/мин в условиях градиентного режима и временной работы флуориметрического детектора. Поскольку аценафтилен в этих условиях не флуоресцирует, его детектирование проводили с использованием диодно-матричного детектора при 254 нм. Оптимизированные условия ВЭЖХ-ФЛД/ДМЛ анализа приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Условия ВЭЖХ-ФЛД/ДМД анализа

Температура термостата		35 °С
Скорость потока элюента		1 мл/мин
Общее время анализа		20 мин
Условия градиентного элюирования аналитов:		
время, мин	ацетонитрил, %	вода, %
0	50	50
3	50	50
10	100	0
17	100	0
17,5	50	50
20	50	50
Условия временной программы ФЛД:		
канал 1: 0,01 – 7,50 мин 280/325нм ( $\lambda_{\text{возб}}/\lambda_{\text{исп}}$ ), 7,50 – 8,90 мин 265/380 нм, 8,90 – 9,70 мин 290/420 нм, 9,70 – 20 мин 300/500 нм		
канал 2: 0,02 – 7,60 мин 250/380 нм, 7,60 – 9,20 мин 280/420 нм, 9,25 – 20 мин 250/380 нм		

### 2.3.3.2 Оптимизация состава экстрагирующей смеси для DLLME извлечения ПАУ из вод

Определяющими факторами при оптимизации условий DLLME являются состав и соотношение компонентов экстрагирующей смеси (экстрагент, диспергирующий агент, объем образца), параметры центрифугирования. В качестве экстрагента в обычном варианте DLLME применяют хлорорганические растворители, а для диспергирования вводят растворители, смешивающиеся с водой и экстрагентом (ацетонитрил, ацетон, низкомолекулярные спирты). В качестве хлорорганических растворителей в работе использовали хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. Приемлемые результаты по степени извлечения аналитов получали с хлороформом, а с использованием дихлорэтана или четыреххлористого углерода наблюдали малоэффективное

извлечение аналитов (рисунок 5), в случае дихлорметана экстракт практически не отделялся.

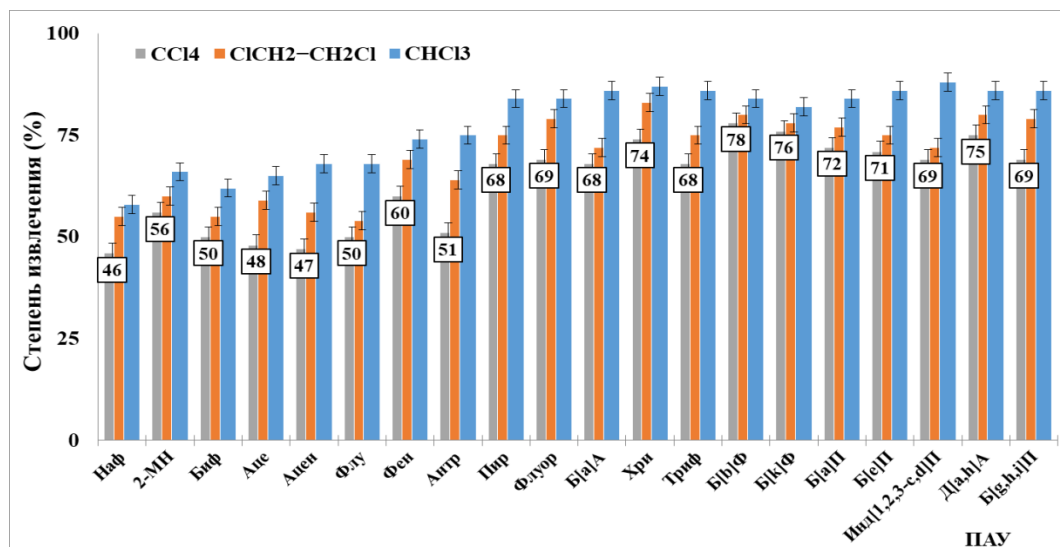


Рисунок 5 –Эффективность извлечения ПАУ из воды различными экстрагентами  
 Наф – нафталин, 2-МН – 2-метилнафталин, Биф – бифенил, Аце – аценафтен, Ацен – аценафтилен, Флу – флуорен, Фен – фенатрен, Антр – антрацен, Пир – пирен, Флуор – флуорантен, Б[а]А – бенз[а]антрацен, Хри – хризен, Триф – трифенилен, Б[б]Ф – бенз[б]флуорантен, Б[к]Ф – бенз[к]флуорантен, Б[а]П – бенз[а]пирен, Б[е]П – бенз[е]пирен, Инд[1,2,3-с,d]П – индено[1,2,3-с,d]пирен, Д[а,h]А –дибенз[а,h]антрацен, Б[g,h,i]П – бенз[g,h,i]перилен; CCl<sub>4</sub> – четырехлористый углерод, C1CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl – дихлорэтан, CHCl<sub>3</sub> – хлороформ

На этапе оптимизации объема экстрагента установили, что использование хлороформа в объеме менее 150 мкл приводит к неполному отделению капли (рисунок 6а), а дальнейшее увеличение объема экстрагента нецелесообразно ввиду снижения чувствительности методики. Стабильную экстракционную систему и достаточно высокие показатели извлечения ПАУ наблюдали при использовании 150 мкл хлороформа (рисунок 6б), что позволило считать этот объем экстрагента оптимальным.

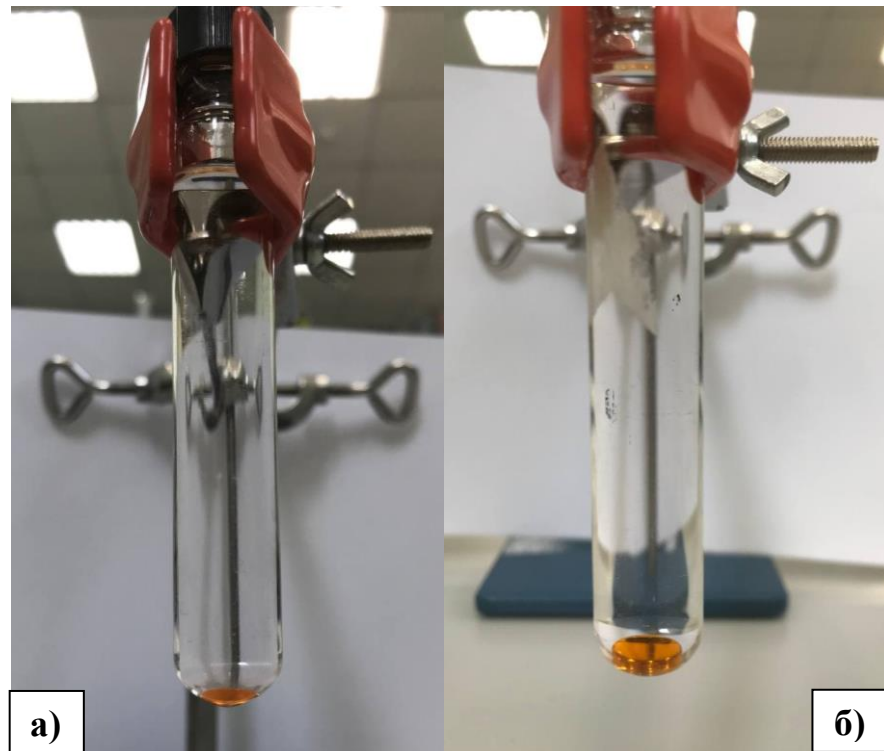


Рисунок 6 – Стабильность экстракционной системы для извлечения ПАУ:  
100 (а) и 150 (б) мкл хлороформа

Объем анализируемого образца выбирали с учетом обеспечения концентрирования аналитов и гарантированного образования хлороформного экстракта. Исходя из этих условий, а также самой техники проведения микроэкстракции, оптимальный объем пробы составил 10 мл.

Выбор подходящего состава и соотношения компонентов смеси имеет определяющее значение для формирования стабильной и эффективной экстракционной системы. В качестве диспергирующих агентов исследовали ацетонитрил, ацетон, метанол и их бинарные смеси: ацетон+ацетонитрил, метанол+ацетон и метанол+ацетонитрил. При этом объемы диспергирующих агентов варьировали от 0,2 до 1,5 мл при постоянном объеме хлороформа – 150 мкл. Пригодными для дальнейшего применения считали экстракционные системы, удовлетворительно воспроизводимые по объему капли в параллельных экспериментах. В ходе экспериментальных исследований установили оптимальные объемы диспергирующих агентов: ацетонитрил – 1,5 мл, метанол – 0,4 мл, ацетон – 1 мл, ацетон+ацетонитрил или ацетон+метанол – 0,5+0,5 мл,

метанол+ацетонитрил – 0,75+0,75 мл. Эффективность экстракции аналитов с различными диспергирующими агентами в установленных соотношениях оценивали на модельных образцах деионизованной воды с добавками ПАУ на двух уровнях концентрации (5 и 50 нг/л каждого).

При использовании индивидуальных растворителей в качестве диспергирующего агента выявили некоторые особенности извлечения аналитов: для высоко- и ряда низкомолекулярных ПАУ (флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена) предпочтительным оказался ацетонитрил – степени извлечения достигали 89% (рисунок 7). Аценафтен, аценафтилен, бифенил, 2-метилнафталин извлекались ацетонитрилом с не превышавшим 50% показателем. Эти ПАУ извлекались метанолом на уровне 62 – 78%, а флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен и пирен – 80 – 89%. Эффективность извлечения флуорантена, бенз[b]флуорантена, бенз[k]флуорантена и инден[1,2,3,-с,d]пирена ацетоном составляла не выше 75 – 76%, по остальным ПАУ этот показатель оказался ниже 65%, поэтому в дальнейших исследованиях ацетон не рассматривали. Полученные результаты показали потенциально высокую эффективность извлечения отдельных групп ПАУ индивидуальными диспергирующими агентами: ацетонитрил для ПАУ с 3 и более ароматическими кольцами; метанол для низкомолекулярных ПАУ. Однако индивидуальные диспергирующие агенты не обеспечивали эффективного одновременного извлечения ПАУ различного строения. Данная проблема решена использованием бинарных смесей растворителей в качестве универсальных диспергаторов. Смесь ацетонитрила с метанолом или ацетоном обеспечивала степени извлечения 82 – 89% для ПАУ, содержащих более 3 ароматических колец. Однако обе смеси оказались малоэффективными для извлечения ПАУ группы нафталина – для смесей метанол+ацетонитрил и ацетон+ацетонитрил степени извлечения нафталина составили 43 и 64% соответственно. Использование смеси ацетон+метанол показало худшие результаты по всем компонентам.

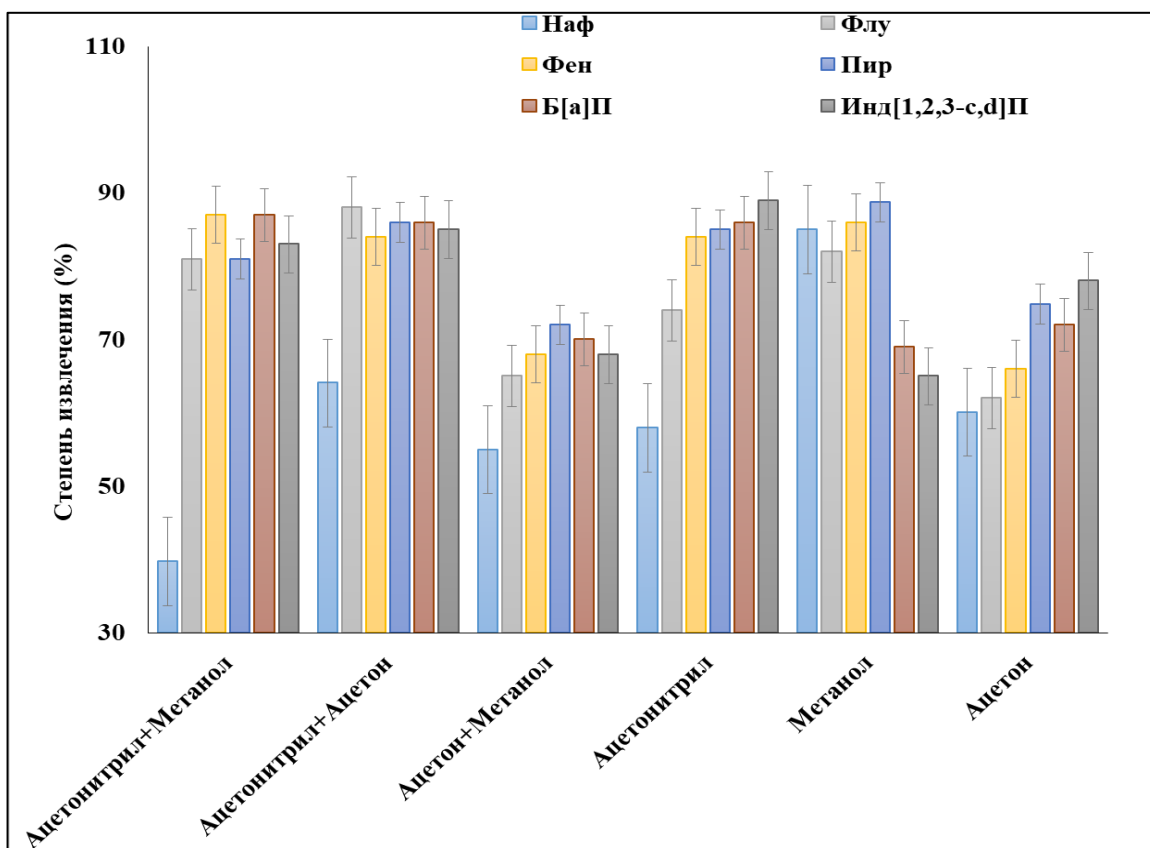


Рисунок 7 – Степени извлечения ПАУ различными составами диспергирующего агента

Исходя из полученных результатов, для дальнейшей оптимизации условий экстракции отдельных групп ПАУ рассматривали ацетонитрил, метанол, а также ацетон+ацетонитрил для разработки универсальной схемы извлечения аналитов.

### 2.3.3.3 Влияние физических воздействий на DLLME извлечение ПАУ из вод

Сочетание DLLME с ультразвуковой обработкой приводит к образованию капель меньшего диаметра и, как следствие, способствует повышению эффективности экстракции [160]. Для исследования УЗ-воздействия на экстрагирующую способность подобранных смесей в процессе пробоподготовки образцы подвергали обработке в течение 2 – 8 мин. Обработка УЗ смеси, содержащей в качестве диспергирующего агента ацетонитрил (состав I), снижала извлечение компонентов. Зависимость извлечения высокомолекулярных ПАУ от времени ультразвуковой обработки экстрагентом состава I представлена на

рисунке 8а. Данный эффект, по-видимому, обусловлен обратным переходом аналитов из хлороформа в водно–ацетонитрильную фазу.

Положительный эффект УЗ-воздействия на извлечение ПАУ из вод наблюдали при использовании смесей с метанолом (состав II) и бинарным диспергирующим агентом – ацетон+ацетонитрил (состав III): оптимальное время воздействия составило 2 мин (рисунок 8б) и 6 мин (рисунок 8в) соответственно, аналогичные зависимости наблюдали для всех исследуемых ПАУ.

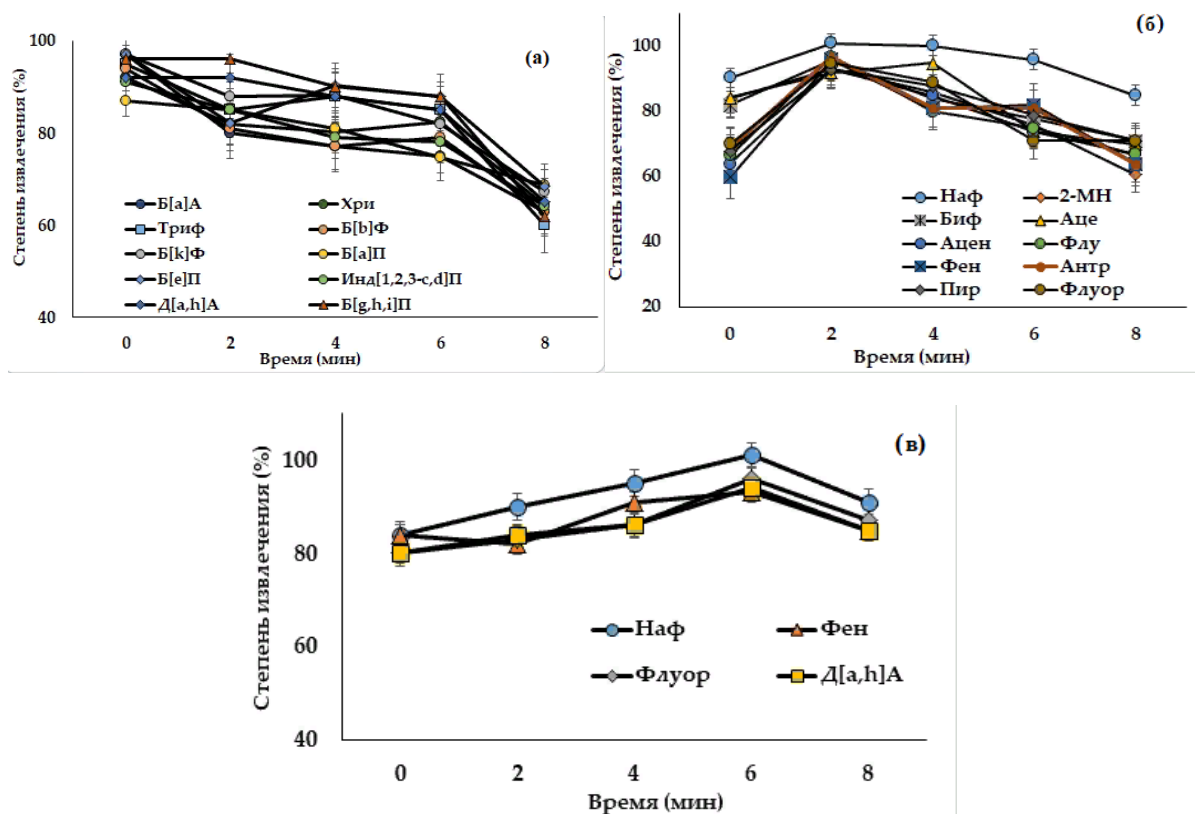


Рисунок 8 – Зависимость извлечения ПАУ от времени ультразвуковой обработки экстракционных смесей на основе хлороформа и ацетонитрила (а, состав I), хлороформа и метанола (б, состав II), хлороформа и бинарной смеси: ацетон+ацетонитрил (в, состав III) при концентрации аналитов 5 нг/мл

Провели экспериментальные исследования по влиянию скорости вращения ротора центрифуги и времени центрифугирования на эффективность экстракции аналитов: 2600 об/мин (2 мин), 3000 об/мин (2 мин), 3000 об/мин (5 мин), 3000 об/мин (10 мин), 3600 об/мин (5 мин). Эксперименты проводили на

модельных пробах воды, содержащих 5 нг/мл ПАУ. С экстракционной смесью состава I при скорости вращения ротора более 3000 об/мин достигали высоких степеней извлечения ПАУ (до 99%). Продолжительное центрифугирование образца со смесью состава II при большой скорости приводило к заметному снижению степени извлечения определяемых компонентов. Извлечение аналитов экстракционной смесью II оптимально при центрифугировании на малой скорости – 2600 об/мин в течение 2 мин. Аналогичную ситуацию наблюдали при использовании бинарного диспергирующего агента – состав III. Таким образом, установили, что в оптимизированных условиях ультразвукового воздействия и последующего центрифугирования повышается эффективность извлечения исследуемых компонентов из образцов.

Изучили три схемы пробоподготовки вод с использованием DLLME: схема А для извлечения с 3 и более ароматическими кольцами ПАУ; схема Б для извлечения группы нафталина и содержащих не более 4-х ароматических колец ПАУ; схема В – универсальна для извлечения практически всех ПАУ. По схеме А в пробу добавляли смесь состава I, встряхивали, после чего хлороформный экстракт отделяли в течение 5 мин при скорости 3500 об/мин центрифугированием. По схемам Б и В после введения экстракционных смесей состава II (или III) и встряхивания проводили УЗ-обработку систем в течение 2 или 6 мин, соответственно, затем отделяли экстракт центрифугированием при 2600 об/мин (2 мин). В оптимизированных условиях степени извлечения различных ПАУ составили: для схемы А 95 – 102% (от флуорена до бенз[g,h,i]перилена); для схемы Б – от 95 до 101% (от нафталина до пирена); для схемы В – от 91 до 99 % (все аналиты, таблица 10).



Таблица 10 – Степени извлечения ПАУ с использованием различных схем пробоподготовки

ПАУ	Степень извлечения, %		
	Схема А	Схема Б	Схема В
Нафталин	74 ± 5	101 ± 4	91 ± 5
2-метилнафталин	75 ± 4	99 ± 4	92 ± 3
Аценафтилен	75 ± 5	99 ± 4	92 ± 4
Бифенил	74 ± 5	98 ± 3	92 ± 5
Аценафтен	76 ± 4	100 ± 3	93 ± 4
Флуорен	95 ± 3	100 ± 8	92 ± 5
Фенантрен	97 ± 3	99 ± 4	93 ± 3
Антрацен	97 ± 4	95 ± 4	93 ± 4
Флуорантен	98 ± 4	101 ± 7	95 ± 3
Пирен	99 ± 4	98 ± 4	92 ± 4
Бенз[а]антрацен	100 ± 6	82 ± 6	98 ± 4
Хризен	98 ± 3	82 ± 6	98 ± 3
Трифенилен	98 ± 3	80 ± 5	95 ± 4
Бенз[б]флуорантен	100 ± 4	79 ± 4	96 ± 4
Бенз[к]флуорантен	98 ± 3	78 ± 4	97 ± 4
Бенз[е]пирен	98 ± 4	76 ± 3	97 ± 4
Бенз[а]пирен	102 ± 5	73 ± 3	98 ± 4
Инден[1,2,3,-с,d]пирен	101 ± 4	71 ± 3	98 ± 3
Дибенз[а,h]антрацен	98 ± 3	72 ± 3	98 ± 3
Бенз[g,h,i]перилен	99 ± 3	72 ± 3	99 ± 3

#### 2.3.3.4 Валидация методики ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ различного строения в природных водах с DLLME

Валидацию методики определения аналитов проводили с использованием DLLME с бинарным диспергирующим агентом состава ацетон+ацетонитрил, поскольку в этих условиях с высокой эффективностью обеспечивается одновременное извлечение всех ПАУ.

Использование DLLME с ГХ-МС определением представляется оптимальным вариантом схемы анализа, поскольку полученный хлороформный экстракт можно анализировать сразу после центрифугирования. Данный подход целесообразен при определении ПАУ от 10 нг/л в объектах со сложной матрицей,

поскольку повышается надежность идентификации аналитов. В случае необходимости определения низких концентраций ПАУ (от 0,10 нг/л) в водах, более чувствительной представляется схема с использованием ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения аналитов. При этом необходимо предварительное упаривание хлороформного экстракта и перерастворение сухого остатка в подходящем для метода анализа растворителе – ацетонитриле. В силу высоких показателей давления паров аналитов возможны потери некоторых компонентов, в большей степени соединений группы нафталина [35]. В данной работе потери нафталина, 2-метилнафталина, бифенила, аценафтена, аценафтилена и флуорена при упаривании хлороформа в токе азота составили 8 – 11%, а остальных ПАУ – до 4%,.

Валидацию разработанной методики проводили согласно рекомендациям [233]. Для предложенного способа пробоподготовки вод при хроматографическом определении ПАУ определили линейность градуировочной зависимости с коэффициентами корреляции ( $R^2$ ), близкими к 0,99 для обоих способов детектирования – ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС, пределы обнаружения и определения, точность определения аналитов (таблица 11). Пределы обнаружения для всех ПАУ рассчитывали при соотношении сигнал/шум равном 3, для ВЭЖХ-ФЛД/ДМД они составили 0,10 – 0,20 нг/л, для ГХ-МС 10 – 20 нг/л. Для оценки повторяемости результатов анализа по разработанной методике ( $n=16$ ) использовали модельные образцы воды с концентрациями ПАУ 30 нг/л и 100 нг/л. На этих же уровнях концентраций оценивали воспроизводимость методики в течение десяти дней. Относительные стандартные квадратичные отклонения повторяемости для ПАУ находились в диапазоне 3,1 – 6,5% (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД), 3,7 – 7,8% (ГХ-МС), а воспроизводимости 4,3 – 7,0% (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД), 5,4 – 8,2% (ГХ-МС).

Разработанный подход предполагает выбор сочетания универсальной схемы пробоподготовки с конкретным хроматографическим методом определения в зависимости от цели и задач исследования:

– при анализе объекта со сложной матрицей более надежная идентификация ПАУ достигается при сочетании DLLME с ГХ-МС детектированием (определение аналитов возможно на уровне выше 0,010 мкг/л),

– при контроле низких содержаний ПАУ (на уровне 0,00010 – 0,00020 мкг/л) следует применять сочетание DLLME с ВЭЖХ-ФЛД/ДМД.

Предложенную технику извлечения и концентрирования DLLME с бинарным диспергирующим агентом и последующим ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определением 20 ПАУ из вод сравнили с другими известными методиками (таблица 12). Степени извлечения аналитов определены авторами [134, 141, 155, 159] при различных концентрациях ПАУ. Предложенная схема анализа характеризуется высокой чувствительностью по всем исследуемым ПАУ и предполагает определение более широкого списка аналитов [234].

Таблица 11 – Аналитические характеристики ВЭЖХ/ФЛД/ДМД и ГХ-МС определения ПАУ в воде

ПАУ	ПОбн, нг/л		ПО, нг/л		Диапазон определения, нг/л		Повторяемость,% (n=16, P=0,95)		Воспроизводимость,% (n=10, P=0,95)	
	ВЭЖХ-ФЛД/ ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ-ФЛД/ ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ-ФЛД/ ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ-ФЛД/ ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ-ФЛД/ ДМД	ГХ-МС
Наф	0,07	6,0	0,20	20	0,20 – 1000	20 – 7500	6,5	7,1	7,0	8,2
2-МН	0,05	4,5	0,15	15	0,15 – 1000	15 – 7500	6,5	7,8	5,5	7,6
Биф	0,05	4,5	0,15	15	0,15 – 1000	15 – 7500	5,1	6,5	5,8	6,7
Аце	0,05	4,5	0,15	15	0,15 – 1000	15 – 7500	4,9	5,2	5,2	5,8
Ацен	0,05	4,5	0,15	15	0,15 – 1000	15 – 7500	4,2	4,5	5,3	6,1
Флу	0,05	3,0	0,15	10	0,15 – 1000	10 – 7500	5,1	5,5	5,2	6,2
Фен	0,05	3,0	0,15	10	0,15 – 1000	10 – 7500	3,1	3,7	4,8	6,3
Антр	0,05	3,0	0,15	10	0,15 – 1000	10 – 7500	4,2	4,0	4,7	5,8
Пир	0,05	3,0	0,15	10	0,15 – 1000	10 – 7500	3,3	3,9	4,6	5,7
Флуор	0,05	3,0	0,15	10	0,15 – 1000	10 – 7500	3,8	3,7	4,5	5,9
Б[а]А	0,03	3,0	0,10	10	0,10 – 750	10 – 7500	4,4	4,0	4,3	5,8
Хри	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	4,1	4,5	4,5	5,4
Триф	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	3,9	4,2	4,4	5,5
Б[б]Ф	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	4,5	5,1	5,2	6,0
Б[к]Ф	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	4,3	5,2	4,5	5,9
Б[а]П	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	4,2	5,3	5,3	5,8
Б[е]П	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	4,3	5,0	5,1	6,1
И[1,2,3-с,d]П	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	3,4	3,8	4,7	5,8
Д[а,h]А	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	3,3	3,9	4,8	5,9
Б[g,h,i]П	0,03	3,0	0,10	10	0,10– 750	10 – 7500	3,2	3,7	4,5	5,5

Таблица 12 – Пределы обнаружения и степени извлечения ПАУ различными способами DLLME

ПАУ	Исходный вариант, ГХ-ПИД [155] <sup>а</sup>		Со встряхиванием на вортексе, ГХ-МС [159] <sup>б</sup>		С использованием ПАВ, ГХ-МС [134] <sup>в</sup>		С ионной жидкостью, ВЭЖХ-ФЛД [141] <sup>г</sup>		Разработанная схема, ВЭЖХ-ФЛД/ДМД <sup>д</sup>	
	ПО, нг/л	R, %	ПО, нг/л	R, %	ПО, нг/л	R, %	ПО, нг/л	R, %	ПО, нг/л	R, %
Нафталин	10	98	2	82	н/д	н/д	1,7	92	0,20	91
2-метилнафталин	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	0,15	92
Аценафтилен	10	97	2	82	22	98	н/д	н/д	0,15	92
Бифенил	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	0,15	92
Аценафтен	7	82	2	83	24	97	6,7	92	0,15	93
Флуорен	8	92	2	85	29	98	0,7	95	0,15	92
Фенантрен	9	99	2	82	35	98	0,4	98	0,15	93
Антрацен	9	95	2	83	28	99	0,5	99	0,15	93
Флуорантен	10	91	2	86	70	99	2,5	101	0,10	95
Пирен	10	111	3	84	63	100	0,5	100	0,10	92
Бенз[а]антрацен	10	101	3	76	51	99	0,1	100	0,10	98
Хризен	10	94	3	81	н/д	н/д	0,1	98	0,10	98
Трифенилен	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	0,10	95
Бенз[б]флуорантен	н/д	н/д	2	77	120	100	0,6	97	0,10	96
Бенз[к]флуорантен	н/д	н/д	3	74	н/д	н/д	0,1	100	0,10	97
Бенз[е]пирен	15	102	н/д	н/д	н/д	н/д	2,5	99	0,10	97
Бенз[а]пирен	20	102	3	84	130	101	0,1	102	0,10	98
Инден[1,2,3,-с,d]пирен	н/д	н/д	5	78	130	95	1,6	100	0,10	98
Дибенз[а,h]антрацен	н/д	н/д	5	78	н/д	н/д	0,3	90	0,10	98
Бенз[g,h,i]перилен	30	101	5	74	н/д	н/д	0,2	99	0,10	99

Концентрация каждого из анализов, мкг/л: а) 5,0; б) 0,2; в) 5,0; г) 0,4 – 6,0; д) 0,2;

R – степень извлечения ПАУ;

н/д – нет данных.

Влияние матрицы при определении ПАУ изучали на образцах вод с различной соленостью: водопроводной, озера Карасун (г. Краснодар, соленость менее 0,5‰), Азовского (соленость 10‰) и Черного (соленость 18‰) морей (таблица 13). Для этого в испытуемые образцы добавляли 20 ПАУ на трех уровнях концентрации (0,2, 10 и 750 нг/л) для водопроводной воды и двух уровнях концентрации для проб озерной и морской воды (10 и 750 нг/л). Высокие степени извлечения ПАУ из всех образцов воды (88 – 103%) подтверждают отсутствие влияния солевого фона проб на определение ПАУ. По алгоритму контроля точности с использованием метода добавок доказана возможность применения разработанной аналитической схемы при анализе вод различной солености [230].

Таблица 13 – Результаты ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в реальных водных объектах (n=2, P=0,95)

Аналит	Образец												
	Водопроводная вода				Озерная вода			Морская вода (Азовское море)			Морская вода (Черное море)		
	C <sub>исх</sub> (нг/л)	Степень извлечения (%)			C <sub>исх</sub> (нг/л)	Степень извлечения (%)		C <sub>исх</sub> (нг/л)	Степень извлечения (%)		C <sub>исх</sub> (нг/л)	Степень извлечения (%)	
		C <sub>доб</sub> (нг/л):				C <sub>доб</sub> (нг/л):			C <sub>доб</sub> (нг/л):			C <sub>доб</sub> (нг/л):	
	0,2	10	750		10	750		10	750		10	750	
Наф	< 0,20	91 ± 8	92 ± 8	95 ± 8	< 0,20	88 ± 8	91 ± 7	< 0,20	91 ± 7	95 ± 8	< 0,20	93 ± 7	95 ± 7
2-МН	< 0,15	92 ± 6	93 ± 6	93 ± 6	< 0,15	90 ± 7	92 ± 8	< 0,15	92 ± 8	94 ± 8	< 0,15	92 ± 8	97 ± 8
Биф	< 0,15	93 ± 6	92 ± 7	94 ± 7	< 0,15	85 ± 7	86 ± 6	< 0,15	95 ± 7	96 ± 7	< 0,15	92 ± 8	95 ± 8
Аце	< 0,15	94 ± 7	95 ± 6	95 ± 6	< 0,15	87 ± 6	89 ± 7	< 0,15	96 ± 7	99 ± 7	12±2	93 ± 6	96 ± 6
Ацен	< 0,15	93 ± 4	94 ± 4	95 ± 4	< 0,15	87 ± 4	91 ± 4	< 0,15	89 ± 4	92 ± 4	< 0,15	94 ± 4	97 ± 5
Флу	< 0,15	93 ± 5	95 ± 5	98 ± 5	< 0,15	92 ± 5	91 ± 5	1,6±0,3	99 ± 5	95 ± 4	< 0,15	92 ± 4	95 ± 4
Фен	< 0,15	92 ± 4	99 ± 4	98 ± 4	3,1±0,8	87 ± 3	90 ± 3	1,4±0,3	96 ± 4	94 ± 4	1,3±0,3	99 ± 4	98 ± 4
Антр	< 0,15	93 ± 5	95 ± 5	93 ± 5	0,46±0,10	98 ± 4	95 ± 4	< 0,15	92 ± 4	95 ± 4	< 0,15	95 ± 4	97 ± 4
Пир	< 0,15	95 ± 4	98 ± 4	95 ± 3	2,2±0,5	101 ± 3	98 ± 3	< 0,15	93 ± 4	96 ± 3	14±3	94 ± 3	98 ± 3
Флуор	< 0,15	96 ± 4	98 ± 4	96 ± 4	5,9±1,2	93 ± 4	95 ± 4	0,72±0,14	96 ± 4	98 ± 4	0,19±0,03	97 ± 4	99 ± 4
Б[а]А	< 0,10	95 ± 4	97 ± 4	95 ± 4	< 0,10	98 ± 4	96 ± 4	< 0,10	94 ± 3	95 ± 3	< 0,10	97 ± 4	101 ± 4
Хри	< 0,10	96 ± 5	98 ± 4	96 ± 4	< 0,10	99 ± 4	97 ± 4	0,11±0,02	91 ± 4	96 ± 4	0,27±0,05	102 ± 4	98 ± 4
Триф	< 0,10	95 ± 5	95 ± 4	95 ± 4	< 0,10	97 ± 4	95 ± 4	0,84±0,16	89 ± 5	95 ± 4	5,7±0,9	96 ± 4	98 ± 5
Б[б]Ф	< 0,10	94 ± 5	95 ± 4	94 ± 4	0,78±0,16	92 ± 4	95 ± 4	< 0,10	91 ± 4	94 ± 5	0,19±0,03	94 ± 4	99 ± 4
Б[к]Ф	< 0,10	95 ± 4	96 ± 4	95 ± 4	0,35±0,07	103 ± 4	99 ± 4	< 0,10	103 ± 4	98 ± 4	0,10±0,02	98 ± 4	101 ± 4
Б[а]П	< 0,10	95 ± 4	96 ± 4	95 ± 4	< 0,10	96 ± 4	97 ± 4	< 0,10	93 ± 4	95 ± 4	< 0,10	95 ± 3	99 ± 4
Б[е]П	< 0,10	95 ± 5	97 ± 4	95 ± 4	1,8±0,4	92 ± 4	95 ± 4	< 0,10	92 ± 5	96 ± 4	0,18±0,03	95 ± 4	98 ± 6
И[1,2,3-с,d]П	< 0,10	96 ± 4	98 ± 3	96 ± 3	< 0,10	98 ± 3	101 ± 3	< 0,10	96 ± 4	99 ± 3	< 0,10	97 ± 4	99 ± 4
Д[а,h]А	< 0,10	97 ± 4	95 ± 4	97 ± 3	3,0±0,6	103 ± 3	99 ± 3	< 0,10	96 ± 4	97 ± 4	0,27±0,05	96 ± 4	99 ± 4
Б[g,h,i]П	< 0,10	96 ± 3	95 ± 4	96 ± 3	0,21±0,04	105 ± 3	101 ± 3	< 0,10	96 ± 4	98 ± 4	0,12±0,02	92 ± 3	97 ± 4

### 2.3.3.5 Оценка расширенной неопределенности измерений методик ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС определения ПАУ в природных водах с DLLME

Оценку неопределенности измерений разработанной методики проводили в соответствии с [235]. Стадии методики при определении полициклических ароматических углеводородов в воде показаны на рисунке 9.



Рисунок 9 – Блок-схема определения ПАУ в воде

Оценку неопределенности измерений по методике проводили после выявления величин, влияющих на результат определения.

При реализации оценки были применены следующие допущения:

1) изменениями чувствительности можно пренебречь ввиду разности масс, полученных на одних и тех же весах в очень узком диапазоне измерений;

2) треугольное распределение выбрано ввиду большей вероятности номинальных значений объема мерной посуды в реальном процессе производства, чем крайних. Получающееся в результате распределение вероятностей лучше аппроксимировать треугольным распределением, чем прямоугольным.



Для расчета использовали значения атомных масс элементов, стандартные неопределенности расчета атомных масс.

Составляющие неопределенности  $U_{Sx}$  (влияющие на отклик ПАУ в экстракте): чистота реактивов, применяемых в ходе экстракции; погрешность применяемой посуды; погрешность оборудования.

Составляющие неопределенности, вносимой градуировочной характеристикой ( $U_{Ст}$  – стандартная неопределенность, вносимая стандартными образцами,  $U_{Ст}$  – стандартная неопределенность, вносимая оператором при построении градуировочной характеристики): чистота государственных стандартных образцов нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, бифенил, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бен[а]антрацен, хризен, трифенилен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[е]пирен, бенз[а]пирен, индено[1,2,3-с,d]пирен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен.

Объем пробы подвержен влиянию трех основных источников неопределенности: погрешность дозатора, пипетки, мерной колбы; отличие температуры пробы и воды, относительно которой проводилась калибровка дозатора, пипетки, мерной колбы; повторяемость дозирования объема. Результаты оценки расширенной стандартной неопределенности приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты оценки расширенной неопределённости измерений по методике ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС определения ПАУ в природных водах

ПАУ	U <sub>сумм.ст</sub>		U <sub>расш.</sub> %	
	ВЭЖХ-ФЛД/ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ-ФЛД/ДМД	ГХ-МС
Нафталин	0,18	0,19	35	38
2-Метилнафталин	0,16	0,15	31	30
Аценафтилен	0,17	0,18	33	36
Бифенил	0,16	0,14	32	28
Аценафтен	0,16	0,17	32	34
Флуорен	0,13	0,15	26	30
Фенантрен	0,15	0,13	30	26
Антрацен	0,15	0,14	30	28
Флуорантен	0,14	0,15	28	30
Пирен	0,14	0,14	28	28
Бен[а]антрацен	0,13	0,16	26	32
Хризен	0,11	0,09	22	18
Трифенилен	0,13	0,10	26	20
Бенз[б]флуорантен	0,10	0,12	20	24
Бенз[к]флуорантен	0,11	0,10	22	20
Бенз[е]пирен	0,11	0,13	22	26
Бенз[а]пирен	0,09	0,11	18	22
Инден[1,2,3-с,d]пирен	0,09	0,13	18	26
Дибенз[а,h]антрацен	0,10	0,13	20	26
Бенз[g,h,i]перилен	0,10	0,14	20	28

#### 2.3.4 ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС определение ПАУ в почвах и донных отложениях с DLLME

Оптимизированную схему микроэкстракции ПАУ из вод с бинарным диспергирующим агентом адаптировали для почв и донных отложений. Для этого включили предварительный этап извлечения аналитов из образца с последующим применением микроэкстракции для их концентрирования. Извлечение аналитов проводили ацетонитрилом, входившим также в состав диспергирующего агента при концентрировании по DLLME.

Основной проблемой предварительного извлечения ПАУ из почв является необходимость достижения максимального перехода аналитов в экстрагент (ацетонитрил). Поскольку ультразвуковая кавитация увеличивает площадь поверхности контакта твёрдой и жидкой фаз, для повышения эффективности процесса извлечения аналитов использовали УЗ-обработку исследуемых образцов.

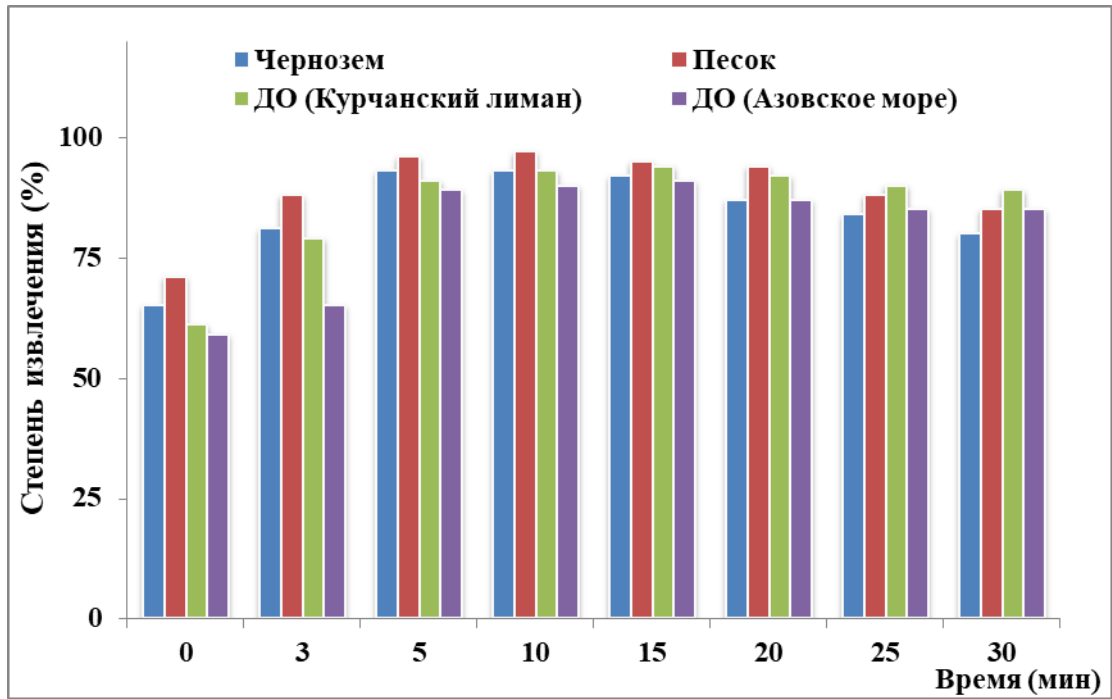
#### 2.3.4.1 Оптимизация условий этапа извлечения ПАУ из почв и донных отложений

Исследовали зависимость степени извлечения ПАУ из почв от продолжительности ультразвуковой обработки (частота 35 кГц) в интервале от 0 до 20 мин на образцах с добавками ПАУ 0,5 мкг/кг и 500 мкг/кг каждого (таблица 15).

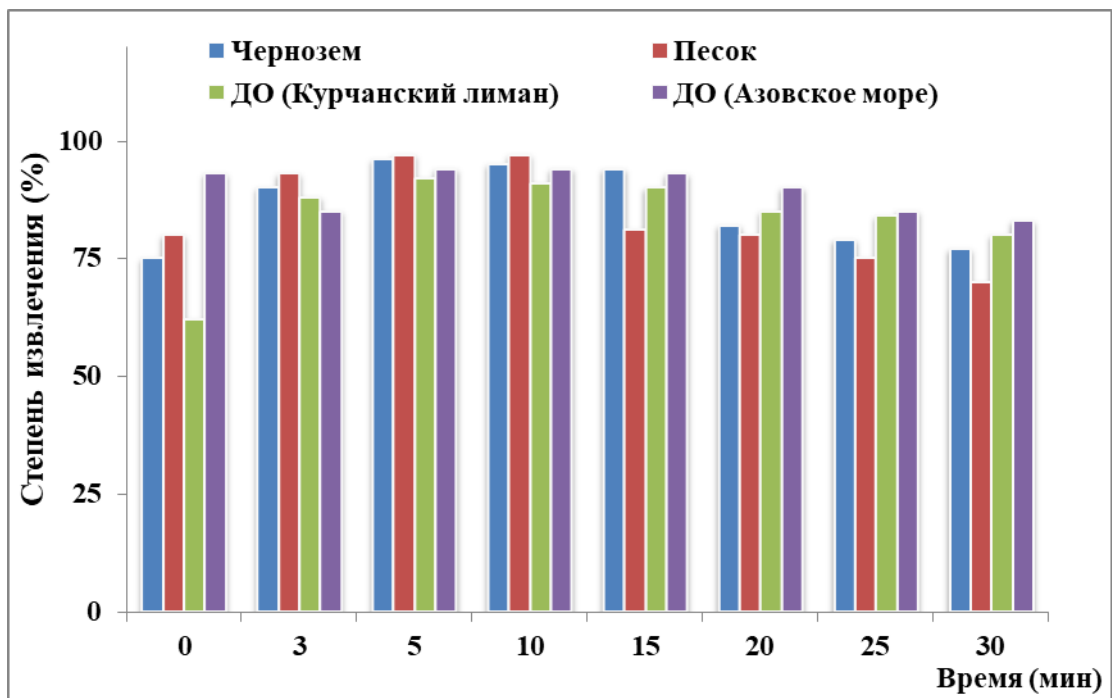
Для оценки влияния УЗ-обработки на извлечение аналитов из образцов различного типа исследования проводили на пробах чернозема, песка, донных отложениях Азовского и Черного морей. Зависимости степени извлечения антрацена, хризена и бенз[а]пирена из анализируемых образцов от продолжительности ультразвуковой обработки приведены на рисунке 10, для всех остальных ПАУ наблюдали аналогичные зависимости. По результатам ВЭЖХ-ФЛД анализа экстрактов установили, что максимальное извлечение аналитов из образцов различного состава в ацетонитрил достигается в течение 5 – 10 мин УЗ-воздействия, вне зависимости от концентрации ПАУ.

Таблица 15 – Зависимость степени извлечения аналитов из почв с добавками ПАУ от продолжительности ультразвуковой обработки

ПАУ	Степень извлечения, % (0,5 мкг/кг / 500 мкг/кг)					
	без УЗ	3 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин
Нафталин	70/71	84/83	98/97	94/95	87/84	64/65
2-метилнафталин	64/61	85/83	95/96	91/90	88/84	72/72
Аценафтилен	78/75	81/80	95/96	92/91	91/88	70/68
Бифенил	71/72	83/84	96/93	94/93	85/85	79/79
Аценафтен	71/71	80/81	97/95	94/93	89/86	84/82
Флуорен	85/84	90/92	98/95	95/95	70/72	68/64
Фенантрен	84/85	92/88	98/96	98/94	94/91	77/79
Антрацен	64/65	79/80	92/94	92/93	84/83	78/80
Флуорантен	75/77	88/84	94/95	92/94	87/84	74/75
Пирен	64/63	89/90	94/96	92/91	83/85	75/75
Бенз[а]антрацен	68/70	84/86	92/93	90/91	89/86	75/75
Хризен	88/69	90/92	96/95	90/92	76/75	70/68
Трифенилен	68/69	83/84	94/96	90/92	80/82	77/78
Бенз[в]флуорантен	70/69	89/87	95/92	97/91	86/84	78/78
Бенз[к]флуорантен	64/67	90/91	97/94	98/87	82/84	78/76
Бенз[е]пирен	68/70	90/93	95/95	93/89	91/90	82/80
Бенз[а]пирен	68/69	88/87	95/96	98/91	71/89	70/72
Инден[1,2,3-с,d]пирен	68/67	93/94	98/96	95/94	95/84	74/75
Дибенз[а,h]антрацен	64/65	95/94	99/96	91/90	87/89	76/75
Бенз[g,h,i]перилен	64/65	93/94	97/97	91/90	91/93	72/74



а)



б)

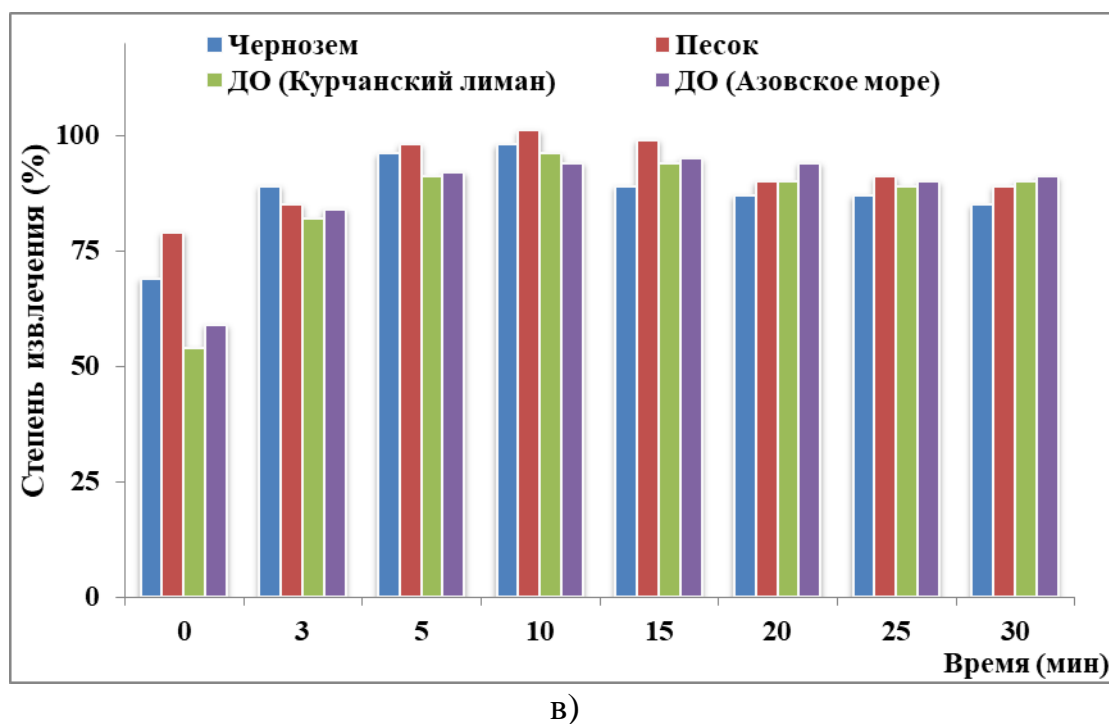


Рисунок 10 – Зависимость степени извлечения антрацена (а), хризена (б) и бенз[а]пирена (в) из анализируемых образцов от продолжительности ультразвуковой обработки

В оптимизированных условиях экстракционного извлечения ПАУ проводились исследования по выбору массы навески. Изучали модельные системы с ПАУ, содержащие от 0,5 г до 1,5 г исследуемого образца. Снижение массы навески менее 0,5 г при хроматомасс-спектрометрическом детектировании аналита нежелательно из-за повышения предела определения ПАУ (до 1,3 мкг/кг), проблемным представляется также вопрос обеспечения представительности пробы. Масса навески более 1,5 г приводила к необходимости использования большего количества ацетонитрила для смачивания, что нарушало стабильность экстрагирующей системы. С учетом анализа полученных результатов и, исходя из концентрационного диапазона определения изучаемых ПАУ, оптимальной массой навески для анализа определили 0,5 г. В данной работе для минимизации потерь компонентов при высушивании пробы использовали образцы естественной влажности, что учитывалось соответствующим коэффициентом при дальнейших расчетах.

#### 2.3.4.2 Оптимизация состава экстрагирующей смеси для концентрирования ПАУ с DLLME

После извлечения ПАУ из образца в ацетонитрил для концентрирования аналитов использовали дисперсионную жидкость-жидкостную микроэкстракцию. В качестве диспергирующего агента применяли оптимизированный ранее состав бинарной смеси: ацетонитрил+ацетон, учитывая объем ацетонитрила, введенный на этапе предварительного извлечения. В условиях микроэкстракции вода способствует разделению фаз диспергирующего агента и экстрагента. Экспериментально установили объем воды, необходимый для введения в анализируемую смесь (1 мл диспергирующего бинарного агента и 150 мкл хлороформа) при экстрагировании ПАУ из почв и донных отложений – 3 мл. При меньшем объеме воды в системе увеличивалась растворимость хлороформа в ацетонитриле и не представлялось возможным выделить экстракт количественно.

Для концентрирования аналитов исследовали возможность уменьшения объема экстрагента. Установили, что при варьировании объема хлороформа (100, 75 и 50 мкл), добавляемого в экстракционную систему, устойчивость и воспроизводимость капли экстракта сопоставимы. При меньшем объеме хлороформа (25 мкл) не удавалось получать воспроизводимое количество экстракта, поэтому оптимальным выбран объем 50 мкл. Таким образом, оптимально использование экстрагирующей смеси из 50 мкл хлороформа и 1 мл бинарного диспергирующего агента. При этом 0,5 мл ацетонитрила добавляли к навеске анализируемого образца на этапе извлечения и 0,5 мл ацетона – в составе смеси для микроэкстракции. Количественное отделение надосадочной жидкости от твердых частиц пробы обеспечивалось высокой степенью седиментации при центрифугировании в течение 10 минут со скоростью вращения ротора центрифуги 10000 об/мин.

Дополнительно исследовали возможность повышения степени извлечения аналитов из почв, донных отложений при использовании УЗ-обработки образцов на этапе микроэкстракции. Серию экспериментов проводили на модельных

образцах, которые подвергали УЗ-воздействию в диапазоне 0 – 6 мин. Из представленных на рисунке 11 данных видно, что эффективность микроэкстракции ПАУ при дополнительной обработке смеси ультразвуком заметно снижается в сравнении с экстрактами, не подвергавшимися такому воздействию.

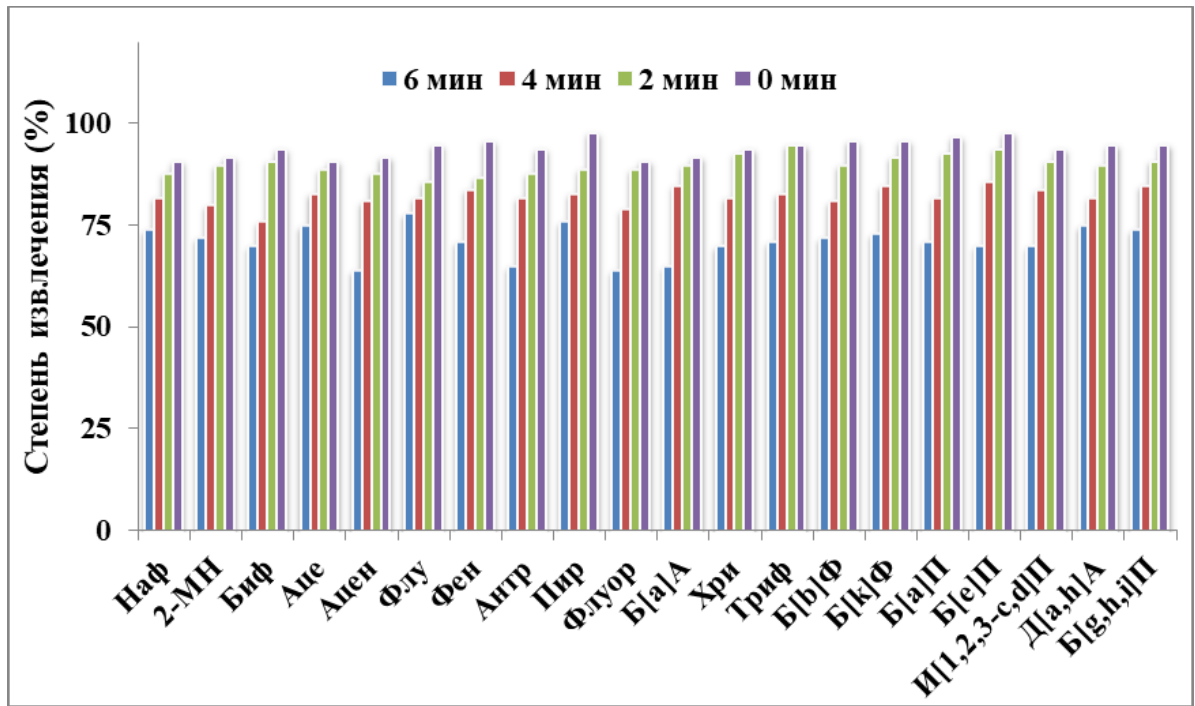


Рисунок 11 – Зависимость степени извлечения ПАУ из ацетонитрила в хлороформ на стадии микроэкстракции при ультразвуковом воздействии

Вероятно, в данном случае происходит обратный переход ПАУ из хлороформа в ацетонитрил, кроме того нельзя исключить разрушение аналитов в условиях ультразвукового воздействия.

#### 2.3.4.3 Валидация методики ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в почвах и донных отложениях с DLLME

С учетом проведенных исследований по оптимизации этапов подготовки образцов, состоящей из предварительного извлечения в ацетонитрил и концентрирования аналитов с использованием DLLME с бинарным диспергирующим агентом, предложили аналитическую схему определения ПАУ в почвах и донных отложениях (рисунок 12).



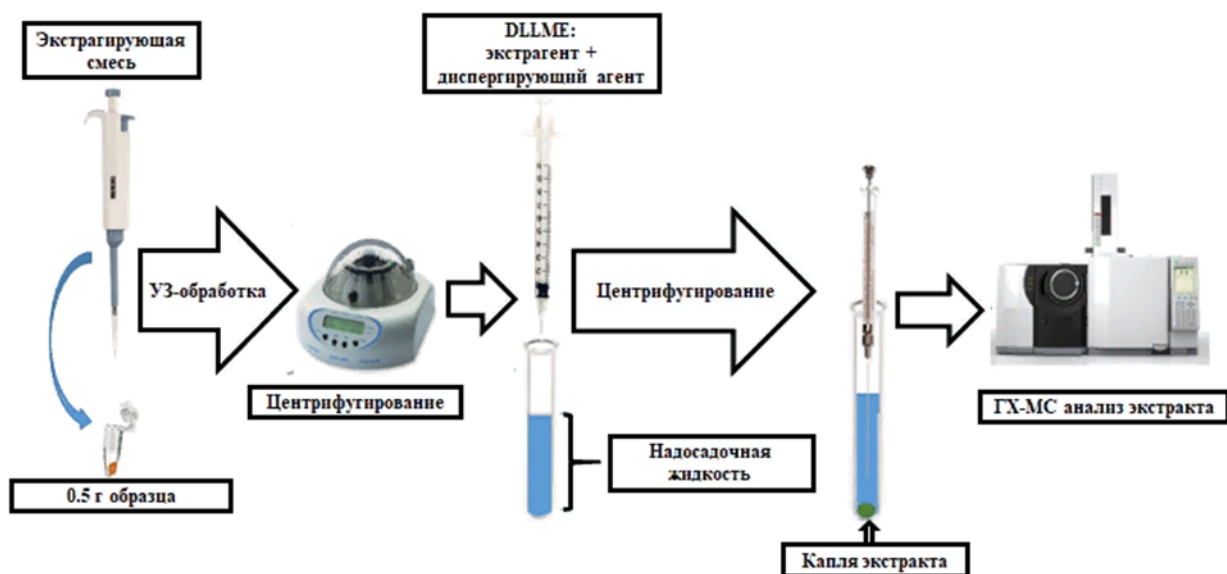


Рисунок 12 – Схема пробоподготовки почв и донных отложений при ГХ-МС-определении ПАУ с использованием DLLME

Установлены пределы ГХ-МС определения ПАУ в почвах (донных отложениях) и линейный диапазон концентраций ( $n=5$ ,  $R=0,95$ ): для нафталина, 2-метилнафталина, аценафтилена, бифенила, аценафтена, флуорена он составил (0,5 – 500) мкг/кг, для фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, инден[1,2,3-с,d]пирена, бенз[а]антрацена, хризена, дибенз[а,h]антрацена, трифенилена, бенз[g,h,i]перилена, бенз[b]флуорантена, бенз[k]флуорантена, бенз[e]пирена, бенз[а]пирена – (0,2 – 500) мкг/кг [236]. При ВЭЖХ-ФЛД/ДМД детектировании пределы определения составили 0,01 и 0,02 мкг/кг и верхней границе диапазона 50 мкг/кг. Концентрации ПАУ рассчитывали по методу внешнего стандарта с учетом влажности образцов и потерь при пробоподготовке.

Повторяемость ( $n=10$ ,  $R=0,95$ ) и воспроизводимость ( $n=2$ ,  $R=0,95$ ) результатов оценивали на модельных образцах почв с добавками ПАУ 0,5 и 50 мкг/кг при ВЭЖХ-ФЛД/ДМД детектировании аналитов и 10, 100 мкг/кг при ГХ-МС. Показатели повторяемости составили 5,6 – 9,8% (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД) и 6,7 – 8,8% (ГХ-МС), воспроизводимости – 6,3 – 11% и 7,4 – 10% соответственно (таблица 16). Неопределенность измерений по методике с ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определением ПАУ составила 24 – 41%, с использованием ГХ-МС – 20 – 43%.

Таким образом, при определении аналитов в почвах и донных отложениях на уровне их низких концентраций (0,01 – 0,02 мкг/кг) целесообразно сочетание разработанной схемы пробоподготовки с ВЭЖХ-ФЛД/ДМД. Использование ГХ-МС детектирования аналитов после их DLLME извлечения из почв (донных отложений) применимо при анализе загрязненных объектов, поскольку верхняя граница диапазона определяемых концентраций составляет 500 мкг/кг по каждому аналиту.

Таблица 16 – Аналитические характеристики ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС определения ПАУ в почвах (донных отложениях) с DLLME

ПАУ	ПОбн, мкг/кг		ПО, мкг/кг		Повторяемость, % (n=16, P=0,95)		Воспроизводимость, % (n=2, P=0,95)		Точность, %	
	ВЭЖХ- ФЛД/ДМД	ГХ- МС	ВЭЖХ- ФЛД/ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ- ФЛД/ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ- ФЛД/ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ- ФЛД/ДМД	ГХ-МС
Наф	0,0006	0,15	0,002	0,5	9,8	8,8	11	10	41	43
2-МН	0,0003	0,15	0,001	0,5	8,2	8,4	10	9,8	38	37
Ацен	0,0003	0,15	0,001	0,5	8,4	8,0	10	9,3	35	39
Биф	0,0003	0,15	0,001	0,5	8,3	7,9	9,8	9,5	36	40
Ацен	0,0003	0,15	0,001	0,5	7,7	7,6	8,4	8,6	37	35
Флу	0,0003	0,15	0,001	0,5	7,8	7,4	8,8	8,8	29	28
Фен	0,0003	0,06	0,001	0,2	7,9	7,5	7,7	8,7	30	25
Антр	0,0003	0,06	0,001	0,2	7,9	7,1	7,8	8,1	28	27
Флуор	0,0003	0,06	0,001	0,2	7,8	7,2	7,5	7,9	29	22
Пир	0,0003	0,06	0,001	0,2	6,5	7,1	7,4	7,7	27	21
Б[а]А	0,0003	0,06	0,001	0,2	6,7	7,0	7,6	7,8	26	20
Хри	0,0003	0,06	0,001	0,2	6,9	6,9	7,9	7,6	25	25
Триф	0,0003	0,06	0,001	0,2	6,4	7,5	7,0	7,8	26	24
Б[б]Ф	0,0003	0,06	0,001	0,2	6,8	6,8	6,7	7,6	25	23
Б[к]Ф	0,0003	0,06	0,001	0,2	5,7	6,7	6,4	7,7	24	22
Б[е]П	0,0003	0,06	0,001	0,2	6,0	7,0	6,7	7,4	24	24
Б[а]П	0,0003	0,06	0,001	0,2	5,8	6,9	6,5	7,5	24	21
И[1,2,3,-с,d]П	0,0003	0,06	0,001	0,2	5,6	6,8	6,3	7,6	26	23
Д[а,h]А	0,0003	0,06	0,001	0,2	5,6	6,7	6,5	7,4	25	20
Б[g,h,i]П	0,0003	0,06	0,001	0,2	5,7	6,9	6,6	7,4	25	21
									26	22

Правильность результатов определения ПАУ по разработанной методике проверялась сравнением с данными, полученными по ФР.1.31.2007.03548 [237] при анализе донных отложений Темрюкского залива Азовского моря (таблица 17). Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения разработанной методики ГХ-МС определения ПАУ в почвах и донных отложениях.

Таблица 17 – Результаты определения ПАУ в образцах донных отложений Азовского моря

ПАУ	Образец №1 (С <sub>ПАУ</sub> , мкг/кг)		Образец №2 (С <sub>ПАУ</sub> , мкг/кг)	
	Методика с DLLME	ФР.1.31.2007. 03548	Методика с DLLME	ФР.1.31.2007. 03548
Наф	< 0,5	< 20	12±4	< 20
2-МН	< 0,5	н/о	5,6±1,7	н/о
Ацен	< 0,5	н/о	2,6±0,8	н/о
Биф	< 0,5	н/о	8,1±2,4	н/о
Аце	< 0,5	н/о	5,6±1,7	н/о
Флу	< 0,5	< 1,5	4,7±1,4	4,1±1,6
Фен	0,89±0,27	0,92±0,33	7,8±2,4	7,0±2,1
Ант	< 0,2	< 0,2	2,8±0,8	1,9±0,7
Флуор	< 0,2	< 0,5	8,4±2,5	7,5±2,3
Пир	< 0,2	< 0,05	14±4	11±6
Б[а]А	< 0,2	н/о	<0,2	н/о
Хри	0,98±0,29	0,82±0,21	<0,2	<0,05
Триф	0,58±0,17	0,43±0,16	<0,2	<0,5
Б[б]Ф	< 0,2	< 0,05	<0,2	<0,05
Б[к]Ф	< 0,2	< 0,02	<0,2	<0,02
Б[е]П	< 0,2	н/о	1,6±0,5	н/о
Б[а]П	1,0±0,3	0,91±0,18	<0,2	<0,02
И[1,2,3-с,d]П	< 0,2	н/о	<0,2	н/о
Д[а,h]А	< 0,2	< 0,05	4,2±1,3	3,9±0,7
Б[g,h,i]П	0,68±0,20	0,50±0,17	2,8±0,9	2,4±0,8

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

### 2.4.1 Условия ГХ-МС детектирования ПХБ

Хроматографического разделения различных по составу, структуре и свойствам 22 ПХБ (дихлорбифенилы ПХБ-5 и ПХБ-11, трихлорбифенилы ПХБ-28 и ПХБ-29, тетрахлорбифенилы ПХБ-44, ПХБ-47, ПХБ-49 и ПХБ-52, пентахлорбифенилы ПХБ-87, ПХБ-89, ПХБ-99, ПХБ-101, ПХБ-105, ПХБ-110 и ПХБ-118, гексахлорбифенилы ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-155, ПХБ-156, ПХБ-157, ПХБ-167, и гептахлорбифенил ПХБ-180) достигали в условиях оптимизированной температурной программы, установленной с учетом экспериментальных исследований и литературных данных [167] (рисунок 13, таблица 18). Диапазоны линейности градуировочных зависимостей, определенных с использованием аттестованных растворов индивидуальных стандартных веществ ПХБ, составили 1,0 – 1000 нг/мл для ПХБ-5 и ПХБ-11, 0,5 – 1000 нг/мл для остальных конгенов.

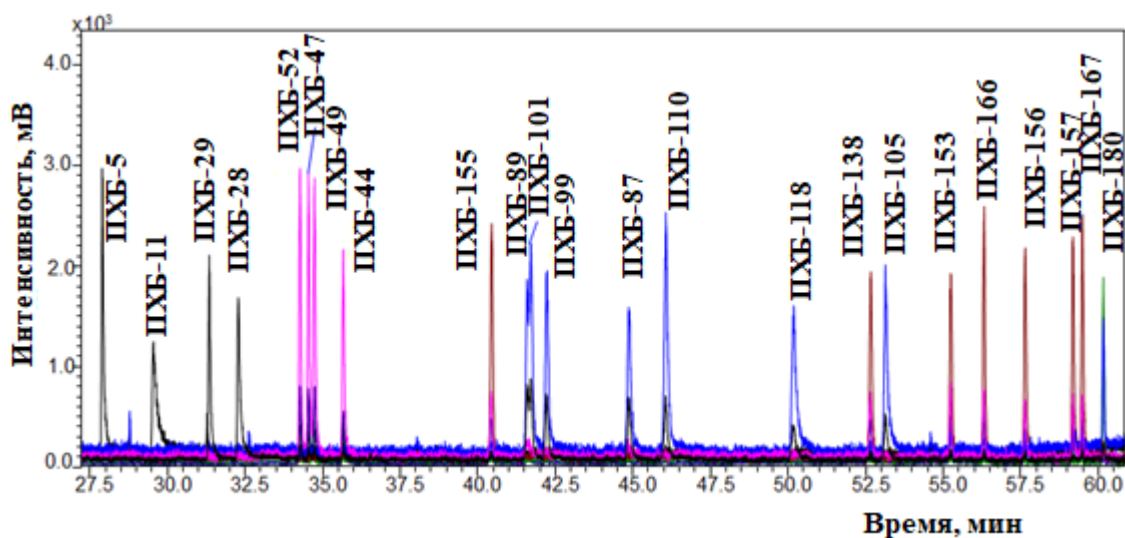


Рисунок 13 – ГХ-МС хроматограмма раствора 22 ПХБ в *n*-гексане и внутреннего стандарта ПХБ-166 (концентрация каждого 20 нг/мл)

Таблица 18 – Условия ГХ-МС анализа при определении ПХБ

Температура испарителя	250 °С		
Температура интерфейса	280 °С		
Температура ионного источника	250 °С		
Температурная программа термостата	60 °С/10 мин – нагрев 15 °С/мин – 180 °С/5 мин – 5 °С/мин – 210 °С/20 мин – 5 °С/мин – 290 °С/20 мин.		
Скорость газа-носителя через колонку	1,35 мл/мин		
Деление потока	1:5		
Общее время анализа	70 мин		
Режим сканирования	Мониторинг заданных ионов		
ПХБ	Характеристические ионы, m/z		
ПХБ-5	222	152	224
ПХБ-11	222	152	224
ПХБ-29	256	220	222
ПХБ-28	256	220	222
ПХБ-52	292	220	290
ПХБ-47	292	220	290
ПХБ-49	292	220	290
ПХБ-44	292	220	290
ПХБ-89	326	254	256
ПХБ-101	326	254	256
ПХБ-99	326	254	256
ПХБ-87	326	254	256
ПХБ-110	326	254	256
ПХБ-118	326	254	256
ПХБ-105	326	254	256
ПХБ-138	360	290	292
ПХБ-153	360	290	292
ПХБ-155	360	290	292
ПХБ-156	360	290	292
ПХБ-157	360	290	292
ПХБ-167	360	290	292
ПХБ-180	396	326	254

#### 2.4.2 Пробоподготовка с DLLME при ГХ-МС определении ПХБ в водах, почвах и донных отложениях

*Извлечение ПХБ из вод.* При разработке условий извлечения ПХБ из вод на этапе подбора экстрагента исследовали системы индивидуальных растворителей – хлороформ, дихлорметан и четыреххлористый углерод, а также их бинарные и трехкомпонентную смеси. Из ранее полученных экспериментальных данных известно, что экстракционные системы стабильны при объеме экстрагента 150 мкл и объеме пробы 10 мл. Эффективность извлечения ПХБ различного строения из вод первоначально оценивали на 7 конгенерах – ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-138, ПХБ-153 и ПХБ-180. Эти вещества выбирали в силу их широкой распространенности, различия по степени хлорированности и положению заместителей в бифенильной структуре.

При экстракции ПХБ из воды степени извлечения индивидуальными экстрагентами не превышали 50%, однако при этом отметим большее сродство низкохлорированных ПХБ к дихлорметану, высокохлорированных к четыреххлористому углероду. Вероятно, наблюдаемый результат обусловлен меньшим значением дипольного момента хлороформа в сравнении с дихлорметаном и полным его отсутствием у четыреххлористого углерода, что обеспечивает лучшее взаимодействие между растворителем и неполярными аналитами. Этим же, по-видимому, можно объяснить большую эффективность бинарных экстрагентов, содержащих четыреххлористый углерод, где степени извлечения аналитов варьировали в диапазоне 51 – 67%, а для смеси хлороформ:дихлорметан данный показатель не превышал 45%. Достигли высоких степеней извлечения ПХБ из вод (77 – 88%) с использованием в качестве экстрагента 150 мкл смеси хлороформ:дихлорметан:четырехлористый углерод в эквивалентном соотношении.

Помимо выбранного экстрагента важным параметром DLLME является состав диспергирующего растворителя, компоненты которого подбирали с учетом растворимости диспергирующего агента в воде и экстрагенте. Условия

экстракции ПХБ из вод оптимизировали с использованием пятифакторного планирования эксперимента по Плакетту-Берману, где каждый индивидуальный растворитель (ацетон, ацетонитрил, этиловый спирт, изопропиловый спирт и этилацетат) выбирали как отдельный при минимальном (0 мкл) и максимальном (350 мкл) уровнях варьирования. Полнофакторным планированием установили малый вклад ацетонитрила в смеси ( $p=0,773$ ). Большую значимость имели ацетон и этилацетат ( $p=0,000713$  и  $0,000802$ ), при этом модель показала значимость наличия изопропилового и этилового спиртов ( $p=0,001937$  и  $0,000983$ ), а также наличие взаимодействия между растворителями. Полученные результаты позволили снизить количество факторов до трех и использовать дизайн Бокс-Бенкена для оптимизации условий экстракции. Для проведения экспериментов с использованием дизайна Бокс-Бенкена объемы ацетона и этилацетата варьировали в диапазоне 0 – 700 мкл при минимальном значении – 0 мкл, среднем – 350 мкл и высоком – 700 мкл. Изопропиловый и этиловый спирты объединили в один фактор, где содержание этилового спирта в смеси варьировало от 0 до 75%, исходя из первоначальных скрининговых исследований. Построение модели для оптимизации условий экстракции полихлорбифенилов из вод и интерпретацию данных проводили с использованием программного обеспечения STATISTICA, version 13.3.0 [238].

При статистической обработке полученных результатов установили, что для экстракции определяемых ПХБ значимыми факторами являются объем ацетона, этилацетата и этилового спирта ( $p$ -значения линейных и квадратичных эффектов менее 0,05). По результатам проведенных экспериментов получили степени извлечения исследуемых компонентов, необходимые для построения и анализа поверхности модели процесса (таблица 19). Области максимальной эффективности экстракции аналитов устанавливали с учетом взаимного влияния трех факторов: при фиксированном объеме этилацетата на уровне 350 мкл концентрацию этилового спирта в системе можно варьировать от 10 до 75%, ацетона – от 150 до 800 мкл (рисунок – 14а). Наибольшие степени извлечения ПХБ наблюдали в диапазоне от 400 мкл, тогда снижение концентрации этилового



спирта должно сопровождаться увеличением объема ацетона в системе и наоборот. При фиксировании объема этилацетата на уровне 700 мкл данные значения не изменялись (рисунок 14б). Фиксирование параметра доли этилового спирта на уровне 50 % приводило к сужению области оптимальных объемов ацетона от 350 до 800 мкл (рисунок 14в). Увеличение объема этилацетата в системе допустимо при одновременном повышении содержания ацетона, в противном случае наблюдался выход из оптимальной зоны. При фиксации объема ацетона – 350 мкл долю этилового спирта можно варьировать от 20 до 75% при максимальной эффективности в области от 30 до 60% (рисунок 14г). В этой зоне влияние этилацетата невелико, поскольку и при его отсутствии достигались высокие степени извлечения ПХБ. Увеличение объема ацетона до 700 мкл снижало оптимальную область содержания этилового спирта с 30 до 75 % без добавки этилацетата (рисунок 14д). Максимальная область извлечения ПХБ находилась в диапазоне 250 – 450 мкл этилацетата при варьировании этилового спирта от 35 до 45%.

Разработанная модель по оптимизации условий экстракции ПХБ из воды позволила рассчитать значения факторов состава диспергирующего агента для максимального извлечения компонентов >98%: 300 мкл этилового спирта, 300 мкл изопропилового спирта, 700 мкл ацетона и 350 мкл этилацетата.

Таблица 19 – Степени извлечения ПХБ из воды DLLME в условиях, оптимизированных с использованием трехфакторного плана Бокса-Бенкена (n=3, P=0,95)

План эксперимента			Степень извлечения, %						
Объем ацетона	Объем этил-ацетата	Этанол, об.%	ПХБ-28	ПХБ-52	ПХБ-101	ПХБ-118	ПХБ-138	ПХБ-153	ПХБ-180
			-1	0	+1	80±7	83±7	90±7	87±7
-1	0	-1	65±7	67±7	75±6	70±7	66±7	63±7	59±7
+1	+1	0	105±7	101±7	109±7	100±7	104±7	100±7	95±7
-1	-1	0	80±7	85±7	90±7	83±7	81±7	77±7	74±6
0	-1	+1	87±6	90±6	95±7	88±6	86±7	84±7	81±7
+1	0	+1	106±7	99±7	107±7	105±6	105±7	100±6	97±6
0	0	0	100±7	102±7	101±7	99±7	99±6	98±7	94±6
+1	0	-1	95±6	97±7	96±7	94±7	94±7	92±7	88±6
+1	-1	0	104±6	101±6	105±6	106±7	103±6	99±7	97±7
-1	+1	0	81±7	85±7	90±7	82±6	80±6	78±7	76±6
0	+1	+1	85±7	85±7	93±7	86±7	85±6	83±6	80±6
0	0	0	100±7	101±6	102±7	103±6	99±7	97±6	94±7
0	0	0	100±7	98±6	103±7	100±6	101±6	95±6	95±6
0	-1	-1	75±6	77±6	80±6	76±6	75±6	73±6	70±6
0	+1	-1	70±7	72±7	78±6	71±6	71±7	68±7	66±7

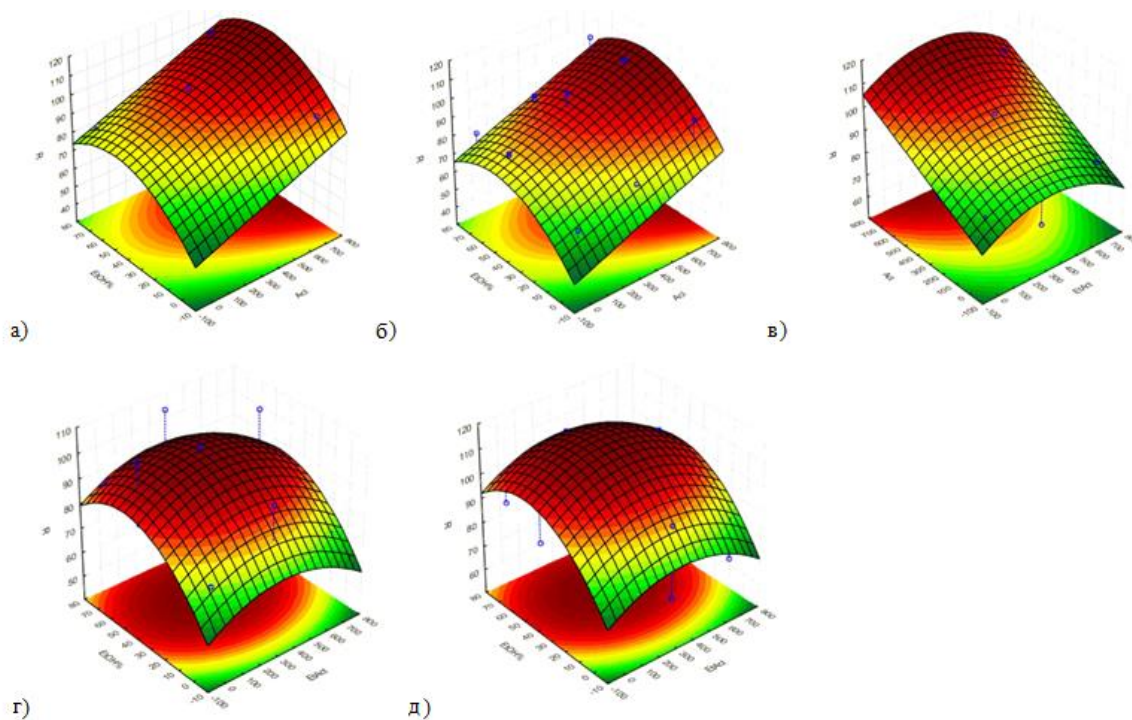


Рисунок 14 – Степени извлечения ПХБ-138 при постоянном объеме этилацетата 350 мкл (а), постоянном объеме этилацетата 700 мкл (б), постоянной доли этилового спирта 50% (в), постоянном объеме ацетона 350 мкл (г) и постоянном объеме ацетона 700 мкл (д)

По результатам исследований установили необходимые объемы и соотношения экстрагента и диспергирующего агента для ГХ-МС-определения в водах 22 ПХБ различной степени хлорированности. Согласно полученным результатам, оптимизированная схема пробоподготовки вод с DLLME заключается во внесении в 10 мл образца экстрагирующей смеси, состоящей из экстрагента – по 50 мкл хлороформа, дихлорметана и четыреххлористого углерода, и диспергирующего агента – 700 мкл ацетона, 350 мкл этилацетата, 300 мкл изопропилового спирта, 300 мкл этилового спирта. После центрифугирования образца в течение 3 минут со скоростью 3000 об/мин, отделившуюся на дно пробирки органическую фазу отбирали для дальнейшего ГХ-МС анализа в режиме мониторинга заданных ионов.

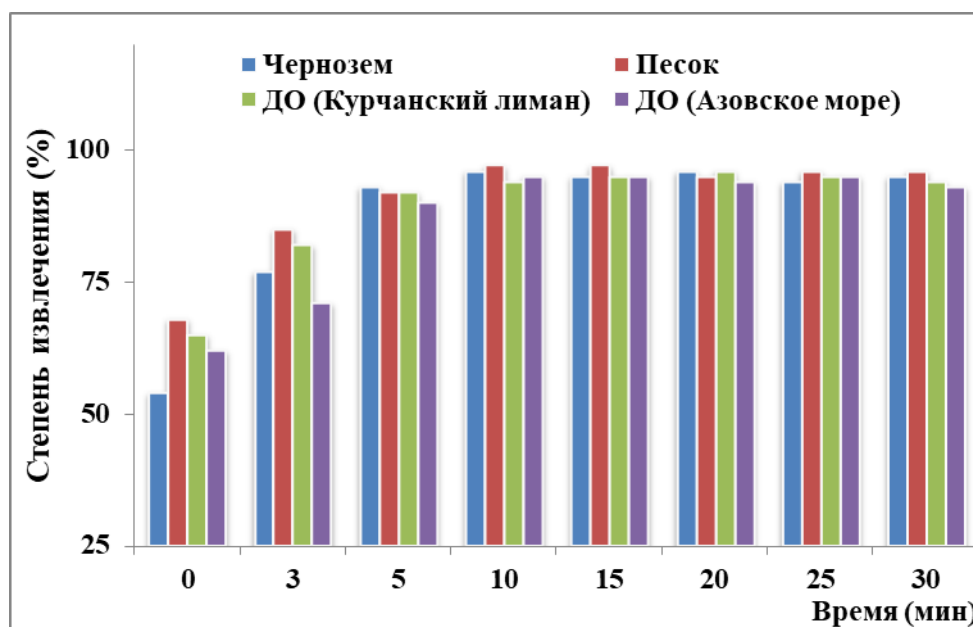
Оценили степени извлечения 22 различных по строению конгенов из образцов вод различной солености – 1, 10 и 22‰, характерных для пресных вод,

Азовского и Черного морей. Серию экспериментов проводили на модельных образцах воды, содержащих добавки ПХБ, мкг/л: 0,050; 1,5 мкг/л; 15 мкг/л (Таблица 20). В области низких концентраций степени извлечения ПХБ варьировали от 85%, при средних и высоких содержаниях эти показатели были максимальными. В оптимизированных условиях пробоподготовки не наблюдали влияния солености воды на извлечение аналитов.

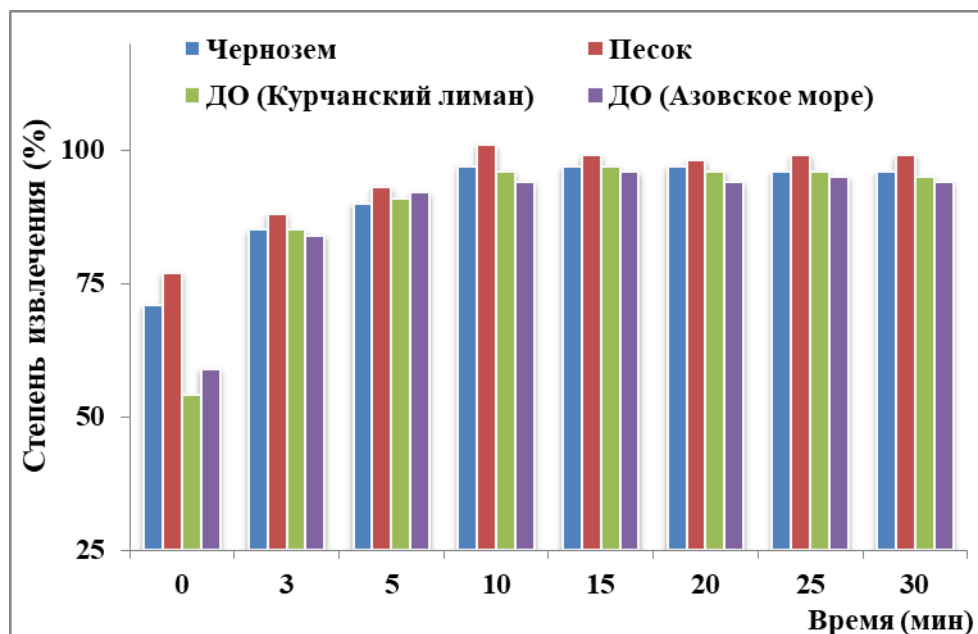
Таблица 20– Степень извлечения ПХБ из вод при солености 1 – 22‰ на различных уровнях концентрации

ПХБ	Степень извлечения, % (0,050 мкг/л)			Степень извлечения, % (1,5 мкг/л)			Степень извлечения, % (15 мкг/л)		
	1‰	10‰	22‰	1‰	10‰	22‰	1‰	10‰	22‰
ПХБ-5	89±8	91±8	93±8	98±8	100±7	101±7	100±8	101±7	103±7
ПХБ-11	91±8	90±7	94±8	101±7	102±7	100±7	102±7	103±7	103±7
ПХБ-28	90±7	93±6	97±6	99±7	102±7	103±6	99±6	100±7	102±6
ПХБ-29	91±7	90±7	99±7	96±7	99±7	98±7	100±7	101±7	102±7
ПХБ-52	93±7	95±6	96±7	104±7	103±7	104±7	100±6	103±7	104±7
ПХБ-47	94±7	92±6	97±6	102±7	100±6	103±6	98±6	99±6	101±6
ПХБ-49	92±6	91±6	97±6	101±6	103±6	104±6	91±6	95±6	99±6
ПХБ-44	93±6	92±6	97±6	95±6	99±6	100±6	99±5	100±6	101±5
ПХБ-89	91±7	95±7	99±6	98±7	100±6	101±6	100±6	101±6	102±5
ПХБ-101	92±7	94±6	97±6	102±6	103±6	103±5	98±6	100±6	101±6
ПХБ-99	93±6	95±6	100±6	96±6	100±6	101±6	99±6	100±6	100±5
ПХБ-87	92±6	94±5	101±6	98±5	101±5	105±5	101±5	102±5	103±5
ПХБ-110	93±6	91±6	96±6	97±6	99±6	99±6	100±5	101±6	105±6
ПХБ-118	94±6	97±6	99±6	100±5	101±5	100±5	100±5	100±6	101±5
ПХБ-105	95±6	92±6	97±6	99±6	100±5	101±5	97±5	99±5	100±5
ПХБ-138	91±5	93±6	99±5	104±5	103±4	104±4	98±5	99±5	100±5
ПХБ-153	93±5	92±5	98±5	101±6	102±5	102±5	99±5	100±5	101±5
ПХБ-155	94±5	91±6	95±6	98±4	100±4	101±5	99±4	100±4	102±5
ПХБ-156	94±5	94±5	99±5	97±5	99±5	100±5	100±4	101±4	102±5
ПХБ-157	91±5	96±5	100±5	95±5	99±5	100±5	98±4	100±5	100±5
ПХБ-167	92±5	96±5	99±5	99±5	100±5	101±4	100±5	100±5	100±5
ПХБ-180	93±5	97±5	99±5	97±4	99±4	100±5	101±5	102±4	104±5

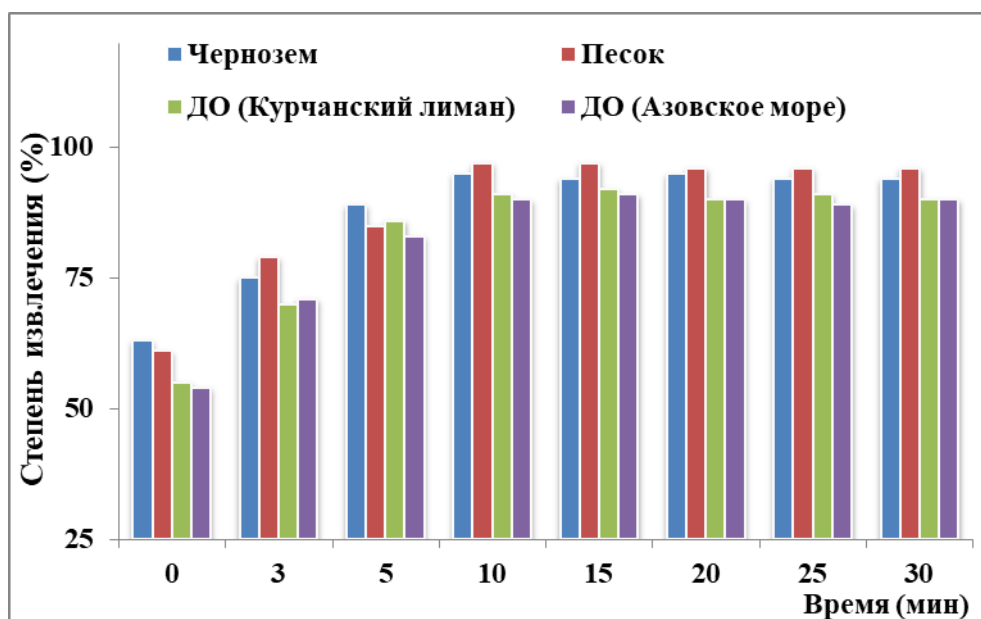
*Извлечение ПХБ из почв и донных отложений.* В схему анализа почв и донных отложений на стадии пробоподготовки включали предварительный этап экстрагирования аналитов в ацетон, а для дальнейшего их концентрирования микроэкстракцией применяли смесь, используемую для извлечения ПХБ из образцов воды. Влияние продолжительности ультразвуковой обработки (при 35 кГц) на извлечение компонентов исследовали на образцах почв с добавками индикаторных ПХБ с концентрациями 1,0 и 50 мкг/кг. Как видно на примере ПХБ различной степени хлорированности (рисунок 15) полнота извлечения аналитов из почв различного типа достигалась при ультразвуковой обработке проб в течение 10 – 15 минут.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 15 – Степень извлечения ПХБ-28 (а), ПХБ-118 (б) и ПХБ-180 (в) в зависимости от продолжительности ультразвуковой обработки образцов

Предварительная добавка в почву 350 мкл этилацетата позволила снизить продолжительность ультразвуковой обработки до 10 мин для всех типов образцов, поэтому смесь для извлечения ПХБ включала 500 мкл ацетона и 350 мкл этилацетата. Полученный экстракт после центрифугирования переносили во флакон, добавляли остальные компоненты экстракционной смеси для

концентрирования аналитов по технике DLLME: 300 мкл этилового спирта, 300 мкл изопропилового спирта и 200 мкл ацетона. Добавляли 3 мл воды для разделения фаз экстрагента и диспергирующего агента, центрифугированием отделяли хлорорганический экстракт для последующего ГХ-МС-анализа. Степень извлечения 22 ПХБ варьировала от 92 до 96%.

#### 2.4.3 Валидация методик ГХ-МС определения ПХБ в водах, почвах и донных отложениях с DLLME

*Методика ГХ-МС определения ПХБ в водах.* В оптимизированных условиях пробоподготовки DLLME при ГХ-МС определении конгенов в водах установили основные метрологические характеристики методики: диапазон определяемых концентраций конгенов, пределы их детектирования и определения, повторяемость, воспроизводимость и точность. Диапазон определения индивидуальных ПХБ-5 и ПХБ-11 составил 0,010 – 15 мкг/л, остальных конгенов 0,005 – 15 мкг/л [239] (Таблица 21).

Повторяемость результатов определения ПХБ в воде оценивали по данным 10 экспериментов, проведенных в один день, воспроизводимость результатов устанавливали по данным 5-дневного эксперимента на модельных образцах воды с добавкой аналитов 1 мкг/л. Оценку неопределенности измерений проводили с учетом основных этапов пробоподготовки, погрешности применяемого оборудования, реактивов, материалов и посуды. Показатели повторяемости и воспроизводимости не превышали 8%, неопределенность измерений компонентов варьировала от 18 до 25%.

Для оценки показателя правильности методики анализа применяли алгоритм РМГ 61-2003 [240]: рассчитывали оценку математического ожидания систематической погрешности методики анализа ( $\Theta_m$ ) и проверяли значимость вычисленных значений по критерию Стьюдента. Для каждого индивидуального



ПХБ систематическая погрешность оказалась незначимой на фоне случайного разброса, что позволяет сделать вывод о приемлемости разработанной методики.

Таблица 21 – Аналитические характеристики ГХ-МС определения ПХБ в водах

ПХБ	ПОбн, мкг/л	ПО, мкг/л	Диапазон концентраций, мкг/л	Повторяемость (n=10, P=0,95), %	Воспроизводимость (n=10, P=,95), %	U, %	$\Theta_m$
ПХБ-5	0,0030	0,010	0,010 – 15	7,8	8,1	25	-1,0
ПХБ-11	0,0030	0,010	0,010 – 15	7,9	8,3	23	-2,0
ПХБ-28	0,0015	0,005	0,005 – 15	7,4	8,2	24	-2,0
ПХБ-29	0,0015	0,005	0,005 – 15	6,5	7,9	25	-1,1
ПХБ-52	0,0015	0,005	0,005 – 15	6,1	8,2	21	-1,5
ПХБ-47	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,8	7,6	23	-1,0
ПХБ-49	0,0015	0,005	0,005 – 15	6,0	6,8	19	-1,0
ПХБ-44	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,5	7,1	18	-0,6
ПХБ-89	0,0015	0,005	0,005 – 15	4,3	6,5	21	-1,2
ПХБ-101	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,8	7,3	22	-1,2
ПХБ-99	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,6	6,8	18	-1,5
ПХБ-87	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,3	6,5	19	-0,8
ПХБ-110	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,5	6,4	20	-0,9
ПХБ-118	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,6	6,3	21	-1,0
ПХБ-105	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,3	6,5	21	-1,1
ПХБ-138	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,2	5,9	18	-1,3
ПХБ-153	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,1	6,0	19	-0,5
ПХБ-155	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,3	6,2	20	-0,8
ПХБ-156	0,0015	0,005	0,005 – 15	5,1	5,7	19	-0,9
ПХБ-157	0,0015	0,005	0,005 – 15	4,8	6,1	18	-1,0
ПХБ-167	0,0015	0,005	0,005 – 15	4,7	5,9	18	-0,7
ПХБ-180	0,0015	0,005	0,005 – 15	4,9	6,0	19	-0,5

U – неопределенность результатов определения

$\Theta_m$  – математическое ожидание систематической погрешности методики анализа

*Методика ГХ-МС определения ПХБ в почвах и донных отложениях.*

Извлечение ПХБ из воды с использованием разработанной процедуры DLLME сопоставляли с данными известных методик дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции [161], дисперсионной микроэкстракции со встряхиванием на вортексе [163], дисперсионной микроэкстракцией с растворителем легче воды и ультразвуковым диспергированием [162] (таблица 22). Степени извлечения индикаторных конгенов вышеперечисленных методик, включая разработанную, дают удовлетворительную сходимость. При этом предложенная процедура DLLME позволяет эффективно извлекать одновременно 22 ПХБ различной степени хлорированности в широком диапазоне концентраций малыми объемами органических растворителей, экспрессна и отвечает в определенной степени принципам зеленой химии.

Таблица 22 – Степени извлечения ПХБ из вод с использованием различных модификаций DLLME

ПХБ	Степень извлечения, %			
	Исходный вариант [161]	Со встряхиванием на вортексе [163]	С УЗ-обработкой [162]	Разработанная схема
ПХБ-28	92	100	98	99
ПХБ-52	114	102	90	104
ПХБ-101	105	104	101	102
ПХБ-105	103	н/д	н/д	99
ПХБ-118	99	100	96	100
ПХБ-138	98	98	100	104
ПХБ-153	102	95	100	101
ПХБ-180	93	90	96	97

н/д – нет данных

Валидацию разработанной методики определения ПХБ в почвах и донных отложениях проводили на образцах с добавкой 22 аналитов в концентрации 1, 10 и 50 мкг/кг по указанным ранее алгоритмам определения повторяемости и воспроизводимости результатов. Пределы ГХ-МС определения аналитов в почвах и донных отложениях составили 1 мкг/кг для ПХБ-5, ПХБ-11 и 0,5 мкг/кг для

остальных ПХБ, ОСКО повторяемости и воспроизводимости 5,5 – 8,5% и 6,4 – 9,2%, соответственно, при точности определения 20 – 33% (таблица 23). При оценке показателя правильности разработанной методики систематическая погрешность оказалась незначимой на фоне случайного разброса, что позволяет признать методику приемлемой.

Разработанная методика может найти применение при проведении экологического мониторинга почв и донных отложений для определения широкого перечня ПХБ, в том числе ряда диоксиноподобных.

Таблица 23 – Аналитические характеристики ГХ-МС определения ПХБ в почвах и донных отложениях

ПХБ	ПО <sub>н</sub> , мкг/кг	ПО, мкг/кг	Диапазон концентраций, мкг/кг	Повторяемость%, (n=10, P=0,95)	Воспроизводимость%, (n=10, P=0,95)	U, %	Θ <sub>м</sub>
ПХБ-5	0,30	1,0	1,0 – 50	8,5	9,2	33	-1,0
ПХБ-11	0,30	1,0	1,0 – 50	8,2	9,3	30	1,0
ПХБ-28	0,15	0,5	0,5 – 50	8,4	8,8	31	0,7
ПХБ-29	0,15	0,5	0,5 – 50	7,7	8,9	28	0,2
ПХБ-52	0,15	0,5	0,5 – 50	7,4	8,4	30	-1,0
ПХБ-47	0,15	0,5	0,5 – 50	6,9	7,6	27	-0,5
ПХБ-49	0,15	0,5	0,5 – 50	6,8	7,7	26	-1,3
ПХБ-44	0,15	0,5	0,5 – 50	6,5	7,7	25	0,8
ПХБ-89	0,15	0,5	0,5 – 50	6,3	7,5	25	0,9
ПХБ-101	0,15	0,5	0,5 – 50	6,0	7,4	26	-1,0
ПХБ-99	0,15	0,5	0,5 – 50	6,0	6,9	27	-1,3
ПХБ-87	0,15	0,5	0,5 – 50	5,8	6,8	25	-0,4
ПХБ-110	0,15	0,5	0,5 – 50	5,9	6,7	25	0,1
ПХБ-118	0,15	0,5	0,5 – 50	5,7	6,9	24	0,3
ПХБ-105	0,15	0,5	0,5 – 50	5,5	6,4	25	-1,0
ПХБ-138	0,15	0,5	0,5 – 50	5,6	6,2	26	-0,8
ПХБ-153	0,15	0,5	0,5 – 50	5,5	6,6	23	-0,1
ПХБ-155	0,15	0,5	0,5 – 50	5,3	6,5	20	0,8
ПХБ-156	0,15	0,5	0,5 – 50	5,4	6,2	21	0,3
ПХБ-157	0,15	0,5	0,5 – 50	5,8	6,3	23	-1,0
ПХБ-167	0,15	0,5	0,5 – 50	5,7	6,2	22	-0,4
ПХБ-180	0,15	0,5	0,5 – 50	5,5	6,4	24	-0,6

U – неопределенность результатов определения; Θ<sub>м</sub> – математическое ожидание систематической погрешности методики анализа

## 2.5 Особенности применения ЭВЦ при хроматографическом определении ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях

Традиционно схема анализа природных объектов при определении органических загрязнителей подразумевает наличие отдельных этапов извлечения, концентрирования аналитов и очистки экстрактов. При проведении предварительной мониторинговой оценки состояния природных и искусственных экосистем интерес представляет разработка экспрессных малостадийных схем пробоподготовки. Для реализации данного подхода рассмотрели возможность применения экстракционного вымораживания аналитов под действием центробежных сил, где подразумевается совмещение вышеуказанных стадий в одном этапе (одностадийная пробоподготовка).

### 2.5.1 Оптимизация процедуры извлечения ПХБ, ПАУ из вод с ЭВЦ

Опираясь на литературные сведения [169, 170], при оптимизации условий экстракционного вымораживания аналитов под действием центробежных сил из вод, почв и донных отложений, в качестве экстрагента использовали ацетонитрил. Процедуру вымораживания в поле центробежных сил проводили в условиях, описанных в работах [169 – 171] при определении органических веществ: температура морозильной камеры ( $-29 \pm 2$ ) °С, скорость вращения ротора центрифуги 4000 об/мин.

*Извлечение ПХБ из вод.* Для оптимизации процесса экстракционного вымораживания под действием центробежных сил применяли трехфакторный план Бокса-Бенкена на трех уровнях. Построение модели для оптимизации условий процедуры ЭВЦ полихлорбифенилов из вод и интерпретацию данных проводили с использованием программного обеспечения STATISTICA, version 13.3.0 [238].

В качестве независимых переменных выбрали факторы: концентрация аналитов – 10, 50 и 100 нг/л; содержание ацетонитрила в экстракционной смеси – 10, 15 и 20%; степень хлорированности бифенильного кольца – три-, пента- и

гептахлорбифенилы. Диапазон содержания ацетонитрила в смеси определялся возможностью концентрирования аналитов и количественного отделения экстракта от кристаллической фазы. В ходе первоначальных исследований установлено, что отделение экстракта происходит при содержании в системе более 10% растворителя. При меньших концентрациях ацетонитрил, по-видимому, втягивается в поры образующейся фазы льда капиллярными силами. При оценивании значимости исследуемых факторов установили, что концентрация и степень хлорированности ПХБ не являются определяющими (таблица 24).

Таблица 24 – Результаты оценки модели ЭВЦ экстракции ПХБ из вод с использованием дизайна Бокс-Бенкена

Фактор	Коэффициент		Значимость
	линейный	квадратичный	
$C_{\text{ПХБ}}$ , нг/л	0,14871	0,21523	незначим
$C_{\text{ацетонитрил}}$ , %	0,01269	0,00911	значим
Степень хлорированности	0,69998	0,74561	незначим

Ожидаемо значимым оказался фактор «содержание ацетонитрила в экстракционной смеси». С использованием анализа поверхности полученной модели установлена область оптимальных значений содержания ацетонитрила – от 14 до 21% (рисунок 16).

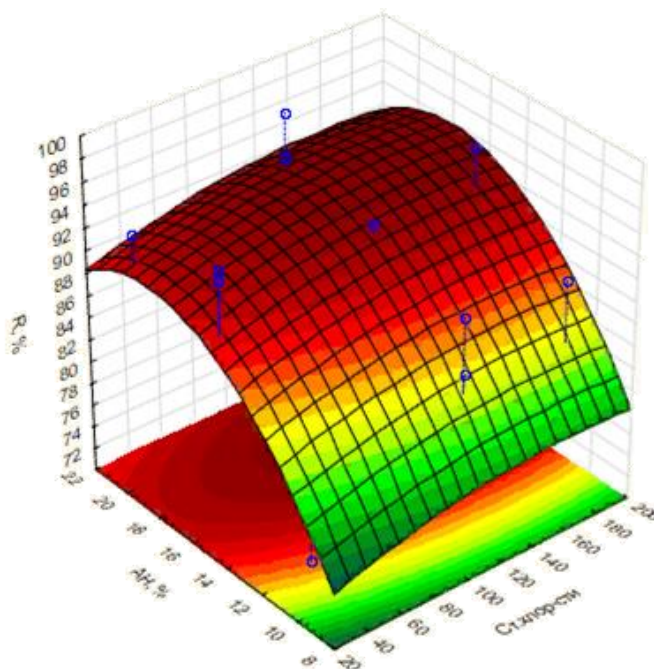


Рисунок 16 – Область оптимальных значений содержания ацетонитрила (%) в экстракционной смеси

Эмпирическим путем уточняли необходимое содержание ацетонитрила в экстрагирующей смеси для достижения максимально высоких степеней извлечения аналитов. Исследования проводили с использованием образца природной воды объемом 9,5 мл с добавкой стандартного раствора ПХБ 50 нг/л. Из рисунка 17 видно, что степени извлечения ПХБ повышаются от 14 к 15% ацетонитрила. Данный эффект можно объяснить более воспроизводимым отделением экстракта от твердой фазы с увеличением объема экстрагента в системе. С дальнейшим увеличением концентрации ацетонитрила степени извлечения ПХБ не возрастали, поэтому для обеспечения концентрирования аналитов и повышения экологичности способа пробоподготовки использовали объем экстрагента – 1,7 мл (15% в экстракционной смеси).

Таким образом, для подготовки проб воды по технике ЭВЦ в центрифужную пробирку вносили 9,5 мл исследуемого образца и 1,7 мл ацетонитрила. После перемешивания проводили ЭВЦ при скорости вращения ротора центрифуги 4000 об/мин в течение 20 мин. и температуре морозильной



установки  $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученный ацетонитрильный экстракт декантировали в герметичный флакон для последующего хроматографирования.

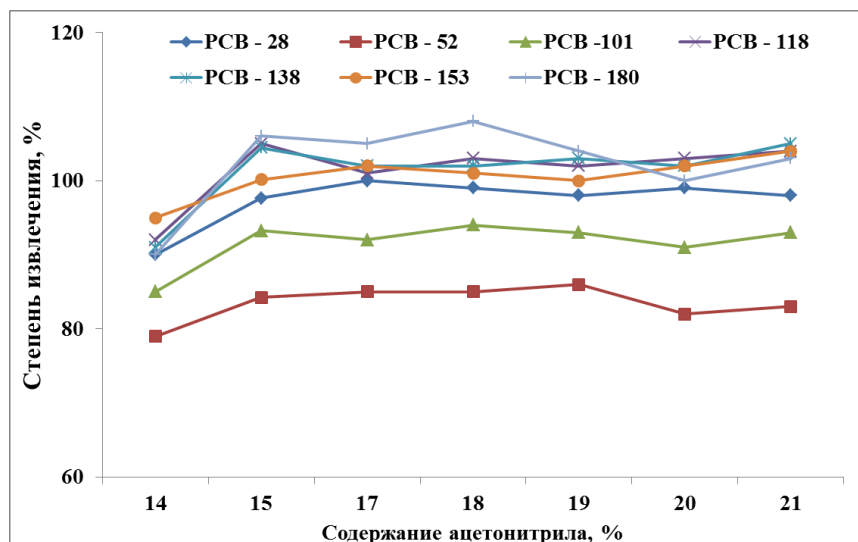


Рисунок 17 – Зависимость степени извлечения ПХБ от концентрации ацетонитрила в экстракционной смеси

Помимо ПХБ в реальных образцах природных вод могут присутствовать и другие органические загрязнители, оказывающие мешающее влияние при определении аналитов, например, ПАУ, хлорорганические пестициды и компоненты нефтяного происхождения. Оценку их влияния проводили на образцах вод, содержащих ПХБ на уровнях концентраций 0,1, 0,5, 1 мкг/л при совместном присутствии 16 ПАУ и ХОП – альдрин, дильдрин, эльдрин, эндосульфат,  $\alpha$ -ГХЦГ,  $\beta$ -ГХЦГ,  $\gamma$ -ГХЦГ, о,п-ДДД, п,п-ДДД, о,п-ДДТ, п,п-ДДТ, о,п-ДДЕ, п,п-ДДЕ, гексахлорбензол (в концентрациях, соответствующих данным о содержаниях поллютантов в природных водах различных регионов). Методом «введено–найдено» установили, что присутствие в матрице ХОП и ПАУ в диапазоне 0,02 – 5 мкг/л не оказывает мешающего влияния при определении ПХБ (таблица 25).

Таблица 25 – Влияние ПАУ и ХОП на определение ПХБ в образцах воды (n=2, P=0,95)

Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л						
ПХБ	ПАУ, ХОП	ПХБ-28	ПХБ-52	ПХБ-101	ПХБ-118	ПХБ-138	ПХБ-153	ПХБ-180
		0,1	0,02	0,098 ± 0,014	0,093 ± 0,010	0,101 ± 0,012	0,105 ± 0,009	0,103 ± 0,008
0,1	0,092 ± 0,013		0,095 ± 0,011	0,095 ± 0,011	0,099 ± 0,009	0,97 ± 0,08	0,101 ± 0,006	0,092 ± 0,006
0,5	0,096 ± 0,013		0,097 ± 0,011	0,098 ± 0,012	0,100 ± 0,009	0,99 ± 0,08	0,098 ± 0,006	0,099 ± 0,007
0,5	0,1	0,45 ± 0,06	0,48 ± 0,05	0,52 ± 0,06	0,50 ± 0,05	0,49 ± 0,04	0,51 ± 0,03	0,48 ± 0,03
	0,5	0,47 ± 0,07	0,51 ± 0,06	0,47 ± 0,06	0,52 ± 0,05	0,53 ± 0,04	0,50 ± 0,03	0,53 ± 0,04
	2,5	0,46 ± 0,06	0,50 ± 0,06	0,48 ± 0,06	0,48 ± 0,04	0,46 ± 0,04	0,47 ± 0,03	0,47 ± 0,03
1,0	0,2	1,0 ± 0,1	0,95 ± 0,11	0,92 ± 0,11	0,99 ± 0,09	0,96 ± 0,08	0,99 ± 0,06	0,98 ± 0,07
	1,0	0,99 ± 0,14	0,94 ± 0,10	1,0 ± 0,1	0,92 ± 0,08	1,0 ± 0,1	0,94 ± 0,06	0,91 ± 0,06
	5,0	0,98 ± 0,14	0,97 ± 0,11	0,95 ± 0,11	0,95 ± 0,09	0,97 ± 0,09	0,93 ± 0,06	0,95 ± 0,07

Содержание в воде нефтяных углеводородов может достигать сотен мкг/л особенно вблизи центров с высокой антропогенной нагрузкой. Хроматографирование таких загрязненных экстрактов без дополнительной стадии очистки от компонентов матрицы может приводить к резкому снижению чувствительности масс-спектрометрического детектора, что подчеркивает необходимость очистки экстрактов перед хроматографированием.

Мешающее влияние нефтяных углеводородов исследовали на образцах природной воды с добавкой дизельного топлива (30 – 50 мкг/мл каждого *n*-парафинового углеводорода C14 – C34 в экстракте), при этом добавка ПХБ составляла 500 нг/л каждого аналита. В полученных по разработанной схеме и аттестованной методике [241] экстрактах методом ГХ-ПВД определяли нефтепродукты в соответствии с условиями анализа ФР.1.31.2013.16638 [242] (на капиллярной колонке Equity-1: 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Как видно, при подготовке образца воды по аттестованной методике происходило соэкстрагирование нефтяных углеводородов (рисунок 18а), а при ЭВЦ – концентрация углеводородов в экстракте оказалась ниже предела обнаружения 0,05 мкг/мл (рисунок 18б), что обеспечивало более длительную работу детектора без потери чувствительности. При этом важно отметить, что в условиях данного эксперимента степени извлечения полихлорбифенилов оставались на уровне 95 – 100% [243].

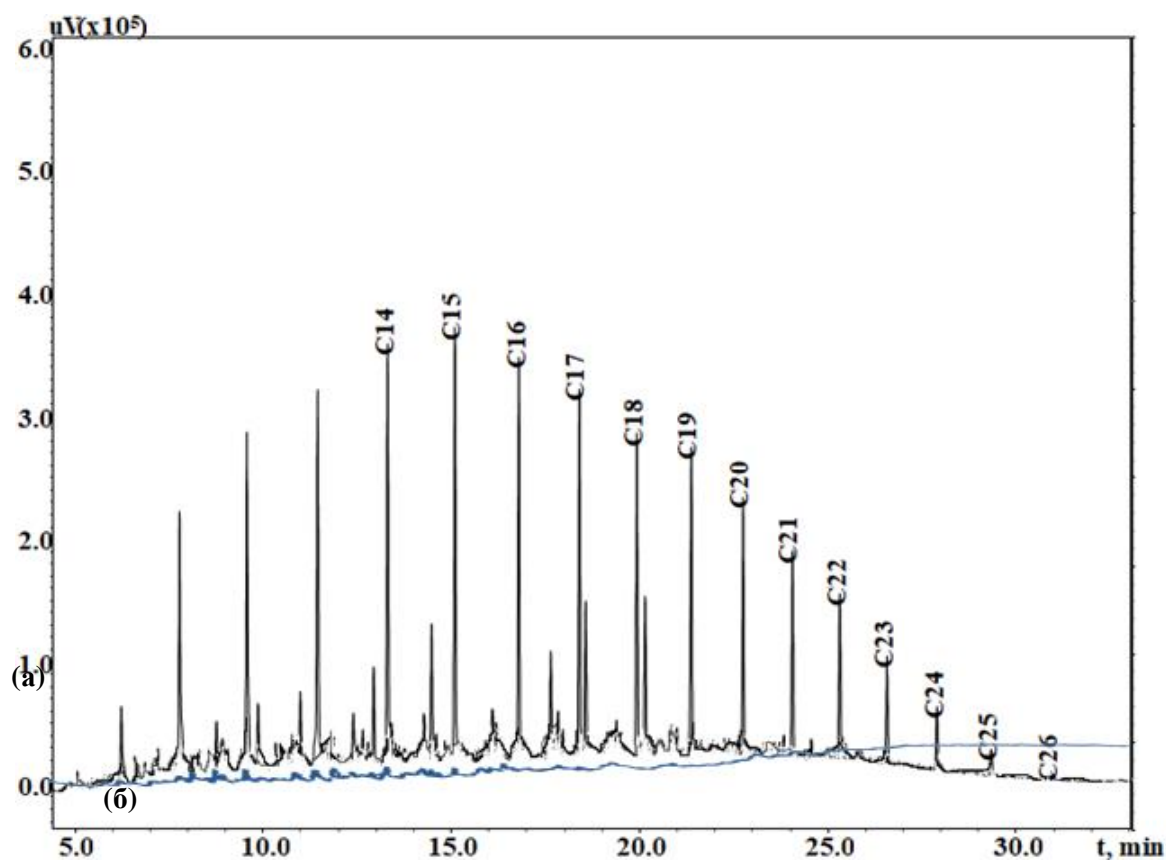


Рисунок 18 – Хроматограммы загрязненной дизельным топливом воды:  
 (а) экстракт, полученный по [241]; (б) экстракт, полученный в условиях ЭВЦ

*Извлечение ПАУ из вод.* Эффективность применения данной техники для водных объектов при определении ПАУ исследовали на модельных образцах, содержащих добавку стандартного раствора исследуемых аналитов в концентрации: 0,2, 5 и 50 мкг/л. Исследовали эффективность систем с ацетонитрилом, содержание которого составляло 14, 15, 17 и 21%, при объеме образца 9,5 мл. Центрифугирование проводили при скорости 4000 об/мин в течение 20 минут.

Как видно на рисунке 19, степени извлечения флуорантена, фенантрена и дибенз[а,һ]антрацена достигали максимального значения 106, 105 и 111% соответственно при использовании системы с 15% ацетонитрила. Для бенз[ɡ,һ,і]перилена и бенз[б]флуорантена большей эффективности удалось достигнуть при использовании экстракционной системы с содержанием ацетонитрила 21%, однако для флуорантена и фенантрена в этом случае степени

извлечения снижались. В целом, системы с содержанием ацетонитрила до 17% показали сопоставимые высокие параметры извлечения – более 98%.

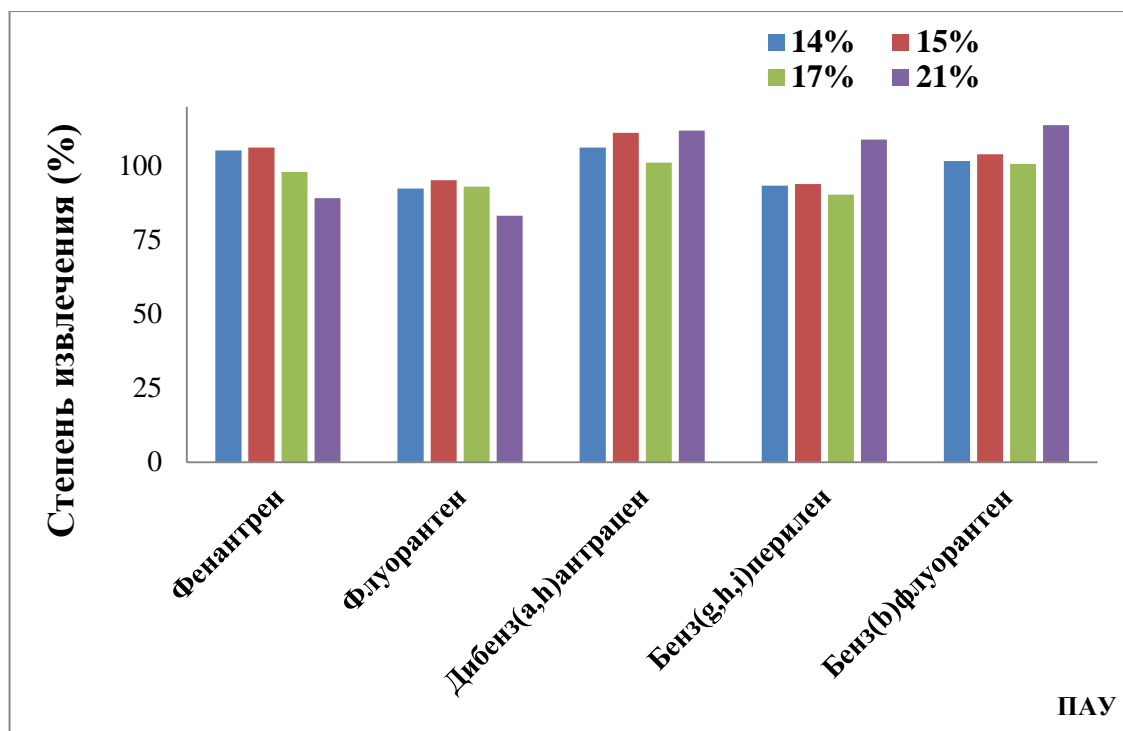


Рисунок 19 – Зависимость степени извлечения ПАУ от содержания ацетонитрила в экстракционной системе

Для остальных ПАУ во всем исследуемом диапазоне концентраций наблюдали аналогичные зависимости степени извлечения от содержания ацетонитрила в системе. Таким образом, в качестве оптимальной выбрали экстракционную систему с содержанием ацетонитрила 15%.

### 2.5.2 Оптимизация процедуры извлечения ПХБ, ПАУ из почв, донных отложений с ЭВЦ

Обязательными компонентами экстрагирующей смеси для проведения ЭВЦ являются экстрагент (ацетонитрил) и вода. В случае водных образцов вторым компонентом является сам образец, при извлечении аналитов из почв и донных отложений, как и в технике DLLME, воду в образцы необходимо вносить дополнительно.

Для разработки пробоподготовки с ЭВЦ при определении ПАУ в почвах и донных отложениях оптимизацию состава экстракционной смеси проводили на системах с содержанием ацетонитрила от 6 до 50% при общем объеме смеси 10 мл. Диапазон содержания ацетонитрила ограничен, с одной стороны, возможностью отделения экстракта от твердой фазы льда, с другой – концентрированием аналитов. При концентрации ацетонитрила менее 15 % ПАУ практически не извлекались. Одновременного извлечения ПАУ различной молекулярной массы достигали при 30% ацетонитрила в экстракционной смеси, при этом степень извлечения высокомолекулярных ПАУ повышалась с увеличением концентрации ацетонитрила (таблица 26).

Таблица 26 – Извлечение ПАУ из почвы при различных концентрациях ацетонитрила в экстракционной смеси

ПАУ	Степень извлечения ПАУ из почвы при различных концентрациях ацетонитрила в экстракционной смеси, %		
	6 %	30 %	50 %
Нафталин	76	82	86
2-Метилнафталин	75	80	87
Аценафтен	74	91	86
Бифенил	78	90	88
Аценафтилен	66	65	87
Флуорен	86	87	83
Фенантрен	80	95	91
Антрацен	79	91	96
Флуорантен	83	94	97
Пирен	74	88	92
Бенз[а]антрацен	72	95	90
Хризен	56	84	87
Трифенилен	50	45	63
Бенз[б]флуорантен	н/о	42	69
Бенз[к]флуорантен	н/о	42	67
Бенз[е]пирен	н/о	47	64
Бенз[а]пирен	н/о	42	86
Инден[1,2,3-с,d]пирен	н/о	36	71
Дибенз[а,h]антрацен	н/о	36	74
Бенз[g,h,i]перилен	н/о	36	61

н/о – не обнаружено

Таким образом, при одновременном ГХ-МС-определении 20 ПАУ оптимальным оказалось использование экстракционной смеси с 50% ацетонитрила. При этом пределы определения низкомолекулярных ПАУ составили 5,0 мкг/кг, а остальных – 1,0 мкг/кг [244].

*Извлечение ПХБ из почв, донных отложений.* Оптимизированные условия пробоподготовки с использованием 50% ацетонитрила в экстрагирующей смеси применили для оценки возможности извлечения 7 индикаторных ПХБ из почв (донных отложений). Серию экспериментов проводили на образцах почв с добавкой ПХБ 50 мкг/кг. Степени извлечения аналитов в данных условиях варьировали в пределах 89 – 95%, что позволило утверждать о возможности использования разработанной схемы для определения ПХБ в почвах (донных отложениях).

Все экспериментальные исследования проводили на образцах почв и донных отложений массой 1 – 2 г с учетом их естественной влажности. Объем ацетонитрильного экстракта после вымораживания определяли весовым методом. В одинаковых условиях проведения ЭВЦ масса получаемого экстракта при анализе образцов почв (донных отложений) была воспроизводима.

Для оценки достоверности результатов предложенной методики методом «введено-найдено» проводили анализ реальных образцов донных отложений Азовского моря, изначально не содержащих определяемые компоненты. В образцы вносили добавки ПАУ и ПХБ с концентрациями каждого 6,0; 25 и 500 мкг/кг и проводили ГХ-МС-анализ (таблица 27). Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения техники ЭВЦ при хроматомасс-спектрометрическом определении ПАУ в почвах и донных отложениях.

Таблица 27 – Результаты ГХ-МС-определения ПАУ, ПХБ в донных отложениях с использованием ЭВЦ (n = 5, P = 0,95)

Аналиты	С <sub>аналита</sub> , МКГ/КГ		
	С <sub>доб</sub> = 6,0 МКГ/КГ	С <sub>доб</sub> = 25 МКГ/КГ	С <sub>доб</sub> = 500 МКГ/КГ
Наф	5,8 ± 0,9	24 ± 4	495 ± 93
2-МН	5,8 ± 0,7	22 ± 3	465 ± 63
Ацен	5,7 ± 0,7	20 ± 3	470 ± 61
Биф	5,8 ± 0,8	21 ± 3	462 ± 62
Аце	5,9 ± 0,8	23 ± 4	471 ± 83
Флу	5,8 ± 0,8	26 ± 4	500 ± 90
Фен	6,4 ± 0,8	25 ± 4	500 ± 75
Антр	5,7 ± 0,7	24 ± 4	480 ± 70
Флуор	5,6 ± 0,6	23 ± 3	475 ± 60
Пир	5,8 ± 0,7	22 ± 3	480 ± 65
Б[а]А	5,8 ± 0,7	26 ± 4	480 ± 65
Хри	6,5 ± 0,6	25 ± 3	495 ± 60
Триф	5,5 ± 0,5	25 ± 3	485 ± 60
Б[б]Ф	5,7 ± 0,6	21 ± 3	490 ± 60
Б[к]Ф	5,7 ± 0,7	24 ± 3	505 ± 70
Б[е]П	5,8 ± 0,6	23 ± 3	490 ± 60
Б[а]П	6,6 ± 0,7	22 ± 3	495 ± 60
И[1,2,3-с,d]П	5,7 ± 0,6	24 ± 3	500 ± 60
Д[а,h]А	5,6 ± 0,7	21 ± 3	485 ± 75
Б[g,h,i]П	6,4 ± 0,8	21 ± 3	475 ± 70
ПХБ-28	5,7 ± 1,3	21 ± 5	471 ± 91
ПХБ-52	5,8 ± 1,2	23 ± 5	480 ± 85
ПХБ-101	5,9 ± 1,1	26 ± 5	500 ± 90
ПХБ-118	5,8 ± 1,0	25 ± 5	480 ± 80
ПХБ-138	6,1 ± 1,0	24 ± 5	475 ± 90
ПХБ-153	5,7 ± 1,1	23 ± 4	475 ± 85
ПХБ-180	5,9 ± 1,1	26 ± 5	480 ± 85



### 2.5.3 Валидация методик ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ, ПХБ в водах, почвах и донных отложениях с ЭВЦ

*Методика хроматографического определения ПХБ в водах, почвах, донных отложениях.* Поскольку ПХБ в природных водах, в зависимости от интенсивности антропогенного воздействия на исследуемой территории, могут находиться в широком диапазоне концентраций, исследовали эффективность разработанного способа пробоподготовки на модельных образцах с добавками ПХБ 10, 50, 500, 5000 нг/л каждого. Как видно из таблицы 28 эффективность извлечения 7 ПХБ на всех уровнях концентрации превышала 92%.

Таблица 28 – Степени извлечения ПХБ из природной воды с использованием ЭВЦ

ПХБ	Степень извлечения, %			
	10 нг/л	50 нг/л	500 нг/л	5000 нг/л
ПХБ-28	92 ± 2	94 ± 2	98 ± 2	96 ± 2
ПХБ-52	95 ± 2	96 ± 2	95 ± 2	92 ± 2
ПХБ-101	93 ± 1	98 ± 1	96 ± 1	90 ± 1
ПХБ-118	92 ± 3	101 ± 2	103 ± 2	92 ± 3
ПХБ-138	94 ± 2	100 ± 2	104 ± 2	93 ± 2
ПХБ-153	95 ± 3	99 ± 3	98 ± 3	93 ± 3
ПХБ-180	93 ± 3	102 ± 3	99 ± 3	94 ± 3

Повторяемость результатов анализа оценивали по 16 параллельным измерениям для двух уровней концентраций – 10 и 500 нг/л каждого аналита, воспроизводимость – по результатам шестидневного эксперимента. Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости результатов определения находились в диапазоне 4,2 – 6,8% и 5,3 – 8,1% соответственно, рассчитанная расширенная неопределенность составила 10 – 16%.

В случае определения ПХБ в почвах и донных отложениях показатели повторяемости и воспроизводимости оценивали на модельных образцах, содержащих добавку 7 ПХБ по 5 и 500 мкг/кг каждого. ОСКО повторяемости составило 6,5 – 7,9%, воспроизводимости – 7,3 – 8,8%, а рассчитанное значение расширенной неопределенности измерений 18 – 24%.

*Методика хроматографического определения ПАУ в водах, почвах и донных отложениях.* В отличие от DLLME полученный в ходе ЭВЦ ацетонитрильный экстракт можно анализировать с использованием ВЭЖХ-ФЛД/ДМД без дополнительных этапов упаривания и перерастворения.

Валидацию разработанной методики проводили для схемы с ВЭЖХ-ФЛД/ДМД на модельных образцах воды с добавками ПАУ 0,002 мкг/л и 10 мкг/л, а для ГХ-МС – 0,2 мкг/л и 100 мкг/л. ОСКО повторяемости результатов составили 4,5 – 6,9% (ГХ-МС) и 5,1 – 7,0% (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД), воспроизводимости – 6,3 – 9,2% (ГХ-МС) и 6,5 – 9,9% (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД). Показатели неопределенности измерений по разработанной методике с ГХ-МС детектированием составили 15 – 28%, с ВЭЖХ-ФЛД/ДМД – 14 – 30%, пределы ГХ-МС определения ПАУ 0,13 – 0,20 мкг/л при общей верхней границе 100 мкг/л; в случае применения ВЭЖХ-ФЛД/ДМД пределы определения варьировали от 0,0013 до 0,0020 мкг/л.

В оптимизированных условиях пробоподготовки определили пределы ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в почвах (донных отложениях), повторяемость, воспроизводимость и точность результатов. Экспериментальные исследования проводили с использованием образцов почв с добавками аналитов: 0,25, 5 и 50 мкг/кг (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД) и 5, 20 и 500 мкг/кг (ГХ-МС). Пределы ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения варьировали 0,25 – 1,3 мкг/кг, ГХ-МС – от 1 до 5 мкг/кг при точности методик 19 – 25% и 20 – 27% соответственно (таблица 29). Оба варианта позволили контролировать содержание ПАУ в почвах и донных отложениях на уровне ниже ПДК, однако применение ВЭЖХ-ФЛД/ДМД обеспечило определение высокомолекулярных и наиболее канцерогенных аналитов на более низком уровне. Применение аналитической схемы, предполагающей сочетание ЭВЦ с ГХ-МС детектированием аналитов, позволило определять высокие концентрации ПАУ в сложной природной матрице. При этом снизилось влияние матричных компонентов, сходных по строению и свойствам с аналитами.

Таблица 29 – Аналитические характеристики ВЭЖХ-ФЛД/ДМД и ГХ-МС определения ПАУ в почвах (донных отложениях) с использованием ЭВЦ

ПАУ	ПО, мкг/кг		Повторяемость, % (n=16, P=0,95)		Воспроизводимость, % (n=2, P=0,95)		U, %		$\Theta_m$	
	ВЭЖХ- ФЛД/ ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ- ФЛД/ ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ- ФЛД/ ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ- ФЛД/ ДМД	ГХ-МС	ВЭЖХ- ФЛД/ ДМД	ГХ-МС
Наф	1,3	5,0	8,1	8,6	8,8	9,3	25	27	0,5	0,2
2-МН	1,3	5,0	8,3	7,9	8,6	9,2	22	25	-0,5	-1,1
Ацен	1,3	5,0	7,9	8,2	8,5	8,9	23	26	-0,9	-0,4
Биф	1,3	5,0	7,7	7,5	8,7	8,8	18	26	0,0	-0,8
Ацен	1,3	5,0	7,1	7,2	8,3	7,9	20	25	-1,1	0,5
Флу	1,3	5,0	7,2	7,4	7,9	8,4	21	25	-0,2	-0,5
Фен	1,3	5,0	7,6	7,4	7,8	8,3	22	24	-1,1	-0,9
Антр	1,3	5,0	7,5	7,0	7,9	8,0	24	20	-0,4	-0,9
Флуор	1,3	5,0	6,8	7,2	7,5	8,1	26	21	-0,8	0,0
Пир	1,3	5,0	6,9	7,3	7,5	8,3	22	26	-0,9	-1,1
Б[a]А	0,25	1,0	6,7	6,9	7,6	7,9	23	25	0,2	-0,2
Хри	0,25	1,0	6,4	6,8	7,8	8,0	20	21	0,1	-0,2
Триф	0,25	1,0	6,3	6,8	7,7	8,1	21	22	-0,4	-1,1
Б[b]Ф	0,25	1,0	6,2	6,7	7,6	7,9	20	23	-0,6	-0,4
Б[k]Ф	0,25	1,0	5,8	6,5	7,1	8,0	19	24	-1,1	-0,8
Б[e]П	0,25	1,0	5,7	6,2	7,0	7,7	20	25	-1,3	-0,9
Б[a]П	0,25	1,0	5,5	6,6	7,2	7,6	22	22	-0,2	0,1
И[1,2,3,-c,d]П	0,25	1,0	5,4	6,3	6,9	7,5	21	24	-0,7	-0,4
Д[a,h]А	0,25	1,0	5,3	6,4	6,8	7,5	20	21	-0,5	-0,6
Б[g,h,i]П	0,25	1,0	5,2	6,1	6,9	7,0	22	20	-0,2	0,4

U – неопределенность результатов измерений;  $\Theta_m$  – математическое ожидание систематической погрешности методики анализа

Некоторые метрологические характеристики методик определения ПАУ в почвах и донных отложениях с разработанной пробоподготовкой (степень извлечения и пределы определения) сравнивали с предложенной дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией, а также известными альтернативными вариантами: гомогенная жидкость-жидкостная экстракция [245], экстракция при помощи микроэмульсии [133], а также вариант твердофазной микроэкстракции на специальное устройство [196] (таблица 30). Несмотря на то, что предложенный способ характеризуется низкими значениями пределов определения аналитов только в сравнении с гомогенной жидкость-жидкостной микроэкстракцией, экстракционное вымораживание под действием центробежных сил также обеспечило определение аналитов в почвах и донных отложениях ниже ПДК. При этом техника ЭВЦ относительно проста, экспрессна, позволяет проводить извлечение, очистку и концентрирование аналитов в одну стадию.

Таблица 30 – Аналитические характеристики методик ГХ-МС-определения ПАУ в почве и донных отложениях с использованием различных вариантов пробоподготовки

ПАУ	Варианты пробоподготовки									
	DLLME		ТФМЭ [196]		С использованием микроэмульсии [133]		Гомогенная жидкость-жидкостная экстракция [245]		ЭВЦ	
	ПО, мкг/кг	R, %	ПО, мкг/кг	R, %	ПО, мкг/кг	R, %	ПО, мкг/кг	R, %	ПО, мкг/кг	R, %
Наф	0,5	96	0,9	83	0,7	100	н/о		5,0	86
2-МН	0,5	98	н/о		н/о		н/о		5,0	87
Аце	0,5	96	0,40	93	н/о		20	77	5,0	86
Биф	0,5	96	н/о		н/о		н/о		5,0	88
Ацен	0,5	98	0,83	97	0,4	92	10	67	5,0	87
Флу	0,5	96	0,28	92	0,7	92	20	77	5,0	83
Фен	0,5	98	1,23	95	н/о		30	75	5,0	91
Ант	0,2	84	0,23	90	н/о		30	60	5,0	96
Флуор	0,2	78	0,56	89	0,4	92	20	57	5,0	97
Пир	0,2	89	1,18	100	0,2	100	10	80	5,0	92
Б[а]А	0,2	83	2,53	90	0,1	95	10	78	1,0	90
Хри	0,2	87	0,30	100	0,3	99	2,0	83	1,0	87
Триф	0,2	84	н/о		н/о		н/о		1,0	63
Б[b]Ф	0,2	89	1,20	92	0,2	96	20	83	1,0	69
Б[k]Ф	0,2	89	0,22	90	0,2	95	30	80	1,0	67
Б[е]П	0,2	92	н/о		н/о		н/о		1,0	64
Б[а]П	0,2	85	0,43	100	0,1	93	50	92	1,0	86
И[1,2,3-с,d]П	0,2	85	0,49	100	н/о		50	87	1,0	71
Д[а,h]А	0,2	83	0,43	97	н/о		40	85	1,0	74
Б[g,h,i]П	0,2	96	0,48	99	н/о		60	81	1,0	61

н/о – не определялся по данной методике; R – степень извлечения аналитов

## 2.6 ГХ-МС определение ПАУ и ПХБ при совместном присутствии в водах, почвах (донных отложениях)

Поскольку ПАУ и ПХБ могут совместно присутствовать в исследуемых природных объектах, интерес представляла разработка методик, предполагающих одновременное определение обоих классов суперэкоотоксикантов. При этом для получения предварительных результатов оценки загрязненности исследуемых регионов целесообразен контроль индикаторных соединений среди обеих групп загрязнителей. В данной работе для совместного ГХ-МС определения 7 ПХБ и 16 ПАУ в природных объектах применяли схемы пробподготовок с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией с бинарным диспергирующим агентом и экстракционным вымораживанием аналитов.

### 2.6.1 Экстракция ПАУ и ПХБ из вод при совместном присутствии с DLLME

Основываясь на экспериментальных данных, полученных при оптимизации отдельного DLLME-извлечения ПАУ или ПХБ из вод, рассмотрели возможность применения данного варианта с бинарным диспергирующим агентом для их одновременного извлечения.

Провели серию экспериментов в оптимизированных условиях: к 10 мл образца воды добавляли смесь для микроэкстракции – 150 мкл хлороформа, 500 мкл ацетона и 500 мкл ацетонитрила, проводили ультразвуковую обработку (6 мин, 35 кГц) и центрифугирование (2 мин, 2600 об/ мин) для отделения экстракта. Возможность совместного экстрагирования ПАУ и ПХБ из вод оценивали на модельных образцах природной воды, содержащих 0,02, 0,4 и 4 мкг/л каждого ПАУ, куда вносили смесь исследуемых конгенов ПХБ в эквивалентном соотношении. Выбранный диапазон концентраций аналитов обусловлен, с одной стороны, наиболее часто встречающимися в литературе данными экологического мониторинга природных вод, с другой – ПДК по исследуемым компонентам.

Результаты проведенных экспериментов показали отсутствие взаимного мешающего влияния аналитов – степени извлечения ПАУ были 91 – 99%, конгенов 80 – 91%.

По значениям степени извлечения ПХБ такая схема в определенной степени уступает данным методики одновременного определения 22 аналитов, учитывающей индивидуальные особенности их извлечения. Но полученные результаты подтверждают возможность одновременного DLLME-извлечения ПХБ и ПАУ из вод. Однако при избыточном содержании ПХБ не исключено проявление мешающего влияния ввиду большего их сродства к хлорорганическому экстрагенту. Для оценки такого влияния проводили серию экспериментов с пяти- и десятикратными избытками ПХБ по отношению к нижнему ( $C_{\text{ПАУ}} = 0,02$  мкг/л), среднему ( $C_{\text{ПАУ}} = 0,4$  мкг/л) и верхнему ( $C_{\text{ПАУ}} = 4$  мкг/л) уровню содержаний ПАУ (таблица 31). При 0,02 мкг/л и 0,4 мкг/л ПАУ в воде и высоких концентрациях ПХБ снижения степеней извлечения всех исследуемых компонентов не наблюдали. При  $C_{\text{ПАУ}} = 4$  мкг/л аналогичный эффект наблюдали только при пятикратном избытке ПХБ. При десятикратном избытке ПХБ (40 мкг/л) снижались степени извлечения всех ПАУ на 10 – 15% (рисунок 20), причем в этих условиях также снижались и степени извлечения конгенов на 6 – 11%.

Таблица 31 – Степени извлечения ПХБ из образцов природной воды, %

ПХБ	Содержание ПАУ								
	0,02 мкг/л			0,4 мкг/л			4 мкг/л		
	Содержание ПХБ								
	0,02 мкг/л	0,1 мкг/л	2 мкг/л	0,4 мкг/л	2 мкг/л	4 мкг/л	4 мкг/л	20 мкг/л	40 мкг/л
ПХБ-28	81 ± 3	83 ± 3	88 ± 3	84 ± 3	88 ± 3	88 ± 3	87 ± 3	84 ± 3	81 ± 2
ПХБ-52	80 ± 1	86 ± 1	89 ± 1	88 ± 1	91 ± 1	87 ± 1	88 ± 1	85 ± 1	79 ± 1
ПХБ-101	82 ± 2	86 ± 2	84 ± 2	86 ± 2	84 ± 2	87 ± 2	85 ± 2	84 ± 2	73 ± 2
ПХБ-118	81 ± 6	85 ± 6	80 ± 6	83 ± 6	83 ± 6	85 ± 3	83 ± 3	81 ± 4	74 ± 5
ПХБ-138	83 ± 1	81 ± 1	84 ± 1	85 ± 1	84 ± 1	82 ± 1	83 ± 1	80 ± 1	71 ± 1
ПХБ-152	80 ± 3	85 ± 3	82 ± 4	84 ± 3	83 ± 4	82 ± 4	81 ± 4	83 ± 3	70 ± 4
ПХБ-180	81 ± 2	82 ± 2	83 ± 2	82 ± 2	82 ± 2	83 ± 2	85 ± 2	81 ± 1	73 ± 2



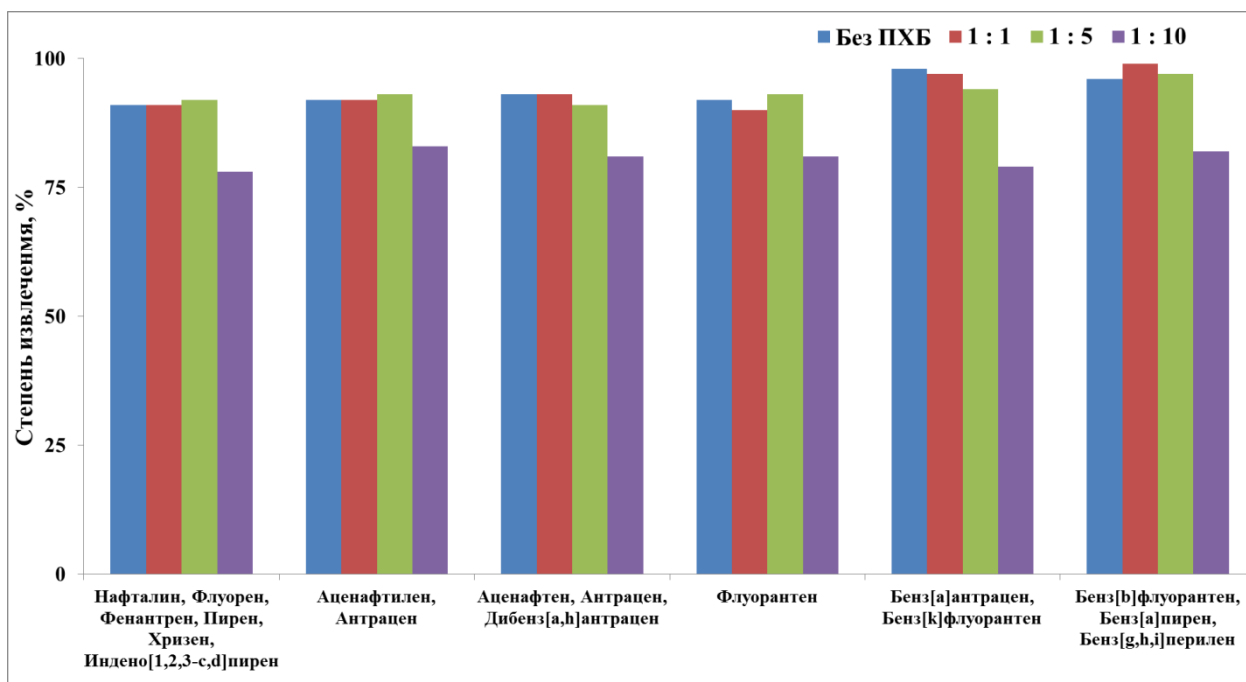


Рисунок 20 – Зависимость степени извлечения ПАУ от со-экстрагирования полихлорированных бифенилов в ходе процедуры DLLME

Как видно, в случае сильно загрязненных природных вод, объема капли экстрагента было недостаточно для обеспечения количественного поглощения ПАУ и ПХБ. Поэтому по предложенному алгоритму достоверное определение ПАУ и ПХБ было возможно в диапазоне 0,02 – 2 мкг/л. При содержании аналитов выше 20 мкг/л проводили повторную процедуру экстракции с последующим суммированием содержания аналитов, в этом случае диапазон разработанной методики увеличился до 40 мкг/л.

Таким образом, предложенный способ позволил определить рассматриваемые аналиты при их совместном присутствии в образцах природных вод в широком диапазоне концентраций, в том числе ниже ПДК [246].

### 2.6.2 Валидация методики ГХ-МС определения ПАУ и ПХБ в водах с DLLME с бинарным диспергирующим агентом

Для оценки повторяемости результатов анализа по разработанной методике выполнено 16 параллельных измерений на модельных образцах для двух уровней концентраций – по 0,05 мкг/л и 20 мкг/л каждого аналита. Показатели

воспроизводимости методики были оценены на основании шестидневного эксперимента на таких же уровнях концентраций ПАУ и ПХБ (таблица 32). Относительные стандартные отклонения повторяемости результатов определения ПАУ находились в диапазоне 3,1 – 6,5%, ПХБ 2,8 – 5,3%, воспроизводимости 4,3 – 7,7% (ПАУ), 3,4 – 6,0% (ПХБ), точность определения аналитов 7 – 18% (ПАУ), 11 – 18% (ПХБ). Пределы ГХ-МС определения ПАУ составили 0,01 – 0,02 мкг/л, ПХБ – 0,02 мкг/л.

Таблица 32 – Метрологические показатели разработанной методики ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ в водах

Аналиты	Повторяемость (n=16, P=0,95), %		Воспроизводимость (n=6, P=0,95), %		Неопределенность, %
	0,05 мкг/л	20 мкг/л	0,05 мкг/л	20 мкг/л	
ПХБ-28	5,7	5,1	6,5	6,1	36
ПХБ-52	6,1	5,6	6,9	6,3	32
ПХБ-101	4,8	4,5	6,1	6,0	33
ПХБ-118	4,7	4,5	5,7	5,5	28
ПХБ-138	5,0	4,4	5,8	5,3	30
ПХБ-153	4,3	4,0	5,3	5,0	24
ПХБ-180	4,8	4,2	5,6	5,2	22
Нафталин	6,9	6,5	7,7	7,0	31
Аценафтен	6,3	6,2	7,3	6,8	30
Флуорен	5,5	5,3	6,8	6,3	32
Аценафтилен	5,7	5,2	6,2	6,1	30
Фенантрен	5,1	4,8	6,3	6,2	32
Антрацен	5,2	4,9	6,4	6,0	28
Флуорантен	4,8	5,0	5,7	5,2	28
Пирен	5,0	4,8	6,0	5,8	26
Бенз[а]антрацен	4,4	4,4	6,3	6,0	24
Хризен	4,3	4,3	5,5	5,2	20
Бенз[б]флуорантен	3,9	4,5	4,9	4,3	18
Бенз[к]флуорантен	3,8	4,0	4,7	4,5	22
Бенз[а]пирен	4,0	3,8	4,9	4,4	14
Дибенз[а, h]антрацен	3,1	3,7	4,3	4,0	16
Бенз[g, h, i]перилен	3,5	3,7	4,3	4,1	18
Индено[1,2,3-с, d]пирен	3,7	3,5	4,2	3,9	16

Таким образом, определение ПАУ и ПХБ при совместном присутствии в природных водах возможно с использованием дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции с бинарным диспергирующим агентом при ГХ-МС определении.

### 2.6.3 Оценка возможности совместного ГХ-МС определения ПАУ и ПХБ в водах, почвах и донных отложениях с ЭВЦ

Поскольку ПАУ и ПХБ извлекались из вод по процедуре ЭВЦ в одинаковых условиях пробоподготовки, оценили возможность совместного определения 7 конгенов и 16 приоритетных ПАУ по разработанной схеме. Исследования проводили на модельных образцах воды, содержащих каждый из 7 ПХБ и 16 ПАУ на низком уровне концентраций – 0,1 и 0,2 мкг/л соответственно, среднем – 5 и высоком 100 мкг/л (таблица 33).

Таблица 33 – Степени извлечения ПАУ и ПХБ при совместном присутствии из вод по процедуре ЭВЦ

Аналит	Степень извлечения, %		
	0,1 мкг/л ПХБ 0,2 мкг/л ПАУ	5 мкг/л	100 мкг/л
Наф	98 ± 7	95 ± 7	95 ± 7
Аце	99 ± 7	96 ± 7	94 ± 6
Ацен	97 ± 5	95 ± 5	96 ± 5
Флу	95 ± 5	95 ± 5	96 ± 5
Фен	95 ± 5	94 ± 5	93 ± 5
Антр	96 ± 5	95 ± 5	92 ± 5
Пир	97 ± 5	95 ± 5	95 ± 5
Флуор	93 ± 4	96 ± 4	96 ± 4
Б[a]А	94 ± 4	97 ± 4	95 ± 4
Хри	95 ± 4	95 ± 4	93 ± 4
Б[b]Ф	96 ± 4	94 ± 4	94 ± 4
Б[k]Ф	95 ± 3	93 ± 3	96 ± 3
Б[a]П	97 ± 4	92 ± 4	94 ± 4
И[1,2,3-с,d]П	95 ± 4	95 ± 4	96 ± 4
Д[a,h]А	96 ± 4	94 ± 4	93 ± 4
Б[g,h,i]П	94 ± 3	95 ± 4	94 ± 3

Продолжение таблицы 33

ПХБ-28	94 ± 2	95 ± 2	95 ± 2
ПХБ-52	94 ± 2	95 ± 2	94 ± 2
ПХБ 101	93 ± 1	96 ± 1	94 ± 1
ПХБ-118	95 ± 2	97 ± 2	93 ± 2
ПХБ-138	96 ± 2	93 ± 2	92 ± 2
ПХБ-153	92 ± 3	94 ± 3	95 ± 3
ПХБ-180	93 ± 3	92 ± 3	93 ± 3

Валидацию проводили на модельных образцах воды с добавками ПАУ и ПХБ на уровне 0,2 и 100 мкг/л, при этом ОСКО повторяемости для 23 аналитов составили 5,5 – 7,8%, воспроизводимости 6,4 – 11% (таблица 34). Неопределенность измерений по разработанной методике составила 10 – 15%, пределы определения 16 ПАУ – 0,2 мкг/л, 7 конгенов ПХБ – 0,1 мкг/л, при общей верхней границе диапазона измерений – 100 мкг/л.

Таблица 34 – Аналитические характеристики ГХ-МС определения ПАУ и ПХБ в водах с применением ЭВЦ

ПХБ	ПО, мкг/л	Диапазон концентраций, мкг/л	Повторяемость (n=10, P=0,95), %	Воспроизводимость (n=10, P=0,95), %	U, %	Θ <sub>m</sub>
ПХБ-28	0,1	0,1 – 100	7,7	8,5	30	-0,9
ПХБ-52	0,1	0,1 – 100	7,6	8,2	28	0,0
ПХБ-101	0,1	0,1 – 100	7,3	8,4	25	-1,1
ПХБ-118	0,1	0,1 – 100	7,0	8,0	24	0,2
ПХБ-138	0,1	0,1 – 100	6,4	8,1	24	0,1
ПХБ-153	0,1	0,1 – 100	6,2	7,7	25	-0,4
ПХБ-180	0,1	0,1 – 100	6,1	7,5	21	-0,6
Наф	0,2	0,2 – 100	7,8	8,4	27	-0,4
Ацен	0,2	0,2 – 100	7,2	8,3	28	-0,6
Аце	0,2	0,2 – 100	7,3	8,2	25	-1,1
Флу	0,2	0,2 – 100	7,4	7,5	24	0
Фен	0,2	0,2 – 100	6,9	7,7	24	-1,1
Антр	0,2	0,2 – 100	6,8	7,6	21	0,2
Хри	0,2	0,2 – 100	6,7	7,4	22	-0,6
Б[a]А	0,2	0,2 – 100	6,5	7,2	23	-0,6
Б[b]Ф	0,2	0,2 – 100	6,4	7,2	25	-1,1
Б[k]Ф	0,2	0,2 – 100	6,3	7,1	27	0
Б[a]П	0,2	0,2 – 100	6,2	7,3	26	0
И[1,2,3-c,d]П	0,2	0,2 – 100	6,1	6,8	22	-1,1
Д[a,h]А	0,2	0,2 – 100	5,8	6,9	21	0,2
Б[g,h,i]П	0,2	0,2 – 100	5,7	6,4	20	0,4

U – неопределенность; Θ<sub>m</sub> – математическое ожидание систематической погрешности методики анализа

Оценивали возможность применения условий способа извлечения ПАУ из почв (донных отложений) для разработки методики совместного определения 16 ПАУ и 7 ПХБ в образцах. Для этого к 1 г почвы добавляли 5 мл ацетонитрила, смесь 20 мин встряхивали на шейкере при 1000 об/мин, отстаивали, добавляли 5 мл бидистиллированной воды, вновь встряхивали на шейкере в течение 10 мин при 500 об/мин. Экстракционное вымораживание пробы проводили в криоэкстракторе при 4000 об/мин и температуре морозильной установки ( $-29\pm 2$ ) °С в течение 25 мин. Затем ацетонитрильный экстракт декантировали с поверхности льда в герметичные флаконы и проводили ГХ-МС-анализ. Оценку эффективности данной схемы пробоподготовки для извлечения аналитов проводили на образцах почв с добавками ПАУ 1 мкг/кг и ПХБ 7,5 мкг/кг, а также по 150 мкг/кг, 500 мкг/кг. В оптимизированных условиях степени извлечения аналитов при совместном присутствии составили 90 – 94% 7 конгенов ПХБ и 91 – 98% 16 ПАУ.

Валидацию методики проводили на образцах почв с добавками ПАУ и ПХБ по 5 и 500 мкг/кг. В оптимизированных условиях ОСКО повторяемости результатов определения ПАУ составили 6,8 – 7,4%, воспроизводимости 8,9 – 10%, в случае ПХБ 6,7 – 7,6% и 8,0 – 9,5% соответственно. Разработанная схема анализа позволяет определять ПАУ на уровне 1 – 5 мкг/кг и 7 ПХБ – 5 мкг/кг в почвах и донных отложениях с точностью 22 – 30%.

## 2.7 Характеристики методик хроматографического определения ПАУ и ПХБ в почвах (донных отложениях) и водах

При сопоставительном анализе разработанных методик и действующих аттестованных с точки зрения соответствия современным принципам «зеленой» аналитической химии, можно выделить ряд преимуществ предложенных вариантов – сокращение этапов и времени пробоподготовки, минимизация объемов экстрагента и образца для анализа (таблица 35). При этом по чувствительности разработанные аналитические схемы не уступают существующим, позволяют определять все исследуемые компоненты на уровне

их фоновых содержаний задолго до достижения ПДК. Значения метрологических характеристик предложенных оригинальных методик с применением современных экспрессных вариантов пробоподготовки подтверждают предпочтительность их применения для достоверного мониторинга исследуемых природных объектов.

Таблица 35 – Сравнительный анализ методик определения ПАУ, ПХБ в водах и почвах с различными схемами пробоподготовки

Тип экстракции		ЖЖЭ <sup>1</sup>	DLLME <sup>2</sup>	ЭВЦ <sup>3</sup>
Объем экстрагента, мл		30 – 100	0.05 – 0.150	1.7 – 5
Количество этапов анализа		4	2	2
Продолжительность пробоподготовки 1 образца, мин.		60	10	30
Количество проб за один цикл пробоподготовки		1	12*	8*
Объем анализируемого образца, мл		1000	10 0	9,5
Количество извлекаемых аналитов		20 ПХБ, 16 ПАУ	22 ПХБ, 20 ПАУ, 16 ПАУ + 7 ПХБ	22 ПХБ, 20 ПАУ, 16 ПАУ + 7 ПХБ
Предел определения аналита в почве, мкг/кг	ПХБ	1,0	0,50 – 1,0	5,0
	ПАУ	0,02 – 20	0,01 – 0,02 0,2 – 0,5	0,25 – 1,3 1,0 – 5,0
	ПАУ+ПХБ	–	–	1,0 – 5,0
Предел определения аналита в воде, мкг/л	ПХБ	0,001	0,005 – 0,010	0,01
	ПАУ	0,00002 – 0,020	0,010 – 0,020 0,0001 – 0,0002	0,13 – 0,20 0,0013 – 0,0020
	ПАУ+ПХБ	–	0,01 – 0,02	0,1 – 0,2
Неопределенность измерений аналита в почве, %	ПХБ	15-22	20 – 33	20 – 33
	ПАУ	17-52	20 – 43 24 – 41	20 – 27 18 – 25
	ПАУ+ПХБ	–	–	22 – 30
Неопределенность измерений аналита в воде, %	ПХБ	18-30	20 – 33	10 – 16
	ПАУ	33 – 82	18 – 38 18 – 35	15 – 28 14 – 30
	ПАУ+ПХБ	–	16 – 36	10 – 15

1 – ФР.1.31.2013.14194 (ПХБ/ почвы), ФР.1.31.2011.10538 (ПХБ/воды), ФР.1.31.2007.03548 (ПАУ/почвы), ФР.1.31.2007.03947 (ПАУ/воды)  
 2 – разработанные методики с пробоподготовкой по DLLME; 3 – разработанные методики с пробоподготовкой по ЭВЦ; \*количество ограничивается только посадочными местами в роторе центрифуги



Разработанные аналитические схемы группового и индивидуального определения ПАУ и ПХБ позволяют проводить экологический мониторинг водных экосистем, почв и донных отложений с учетом специфики анализируемых объектов, контролировать содержание аналитов на уровне ниже их ПДК. Методики, предполагающие ЭВЦ пробоподготовку объектов, применимы в случае анализа образцов с предполагаемым высоким содержанием матричных и определяемых компонентов. В данном случае пределы определения аналитов несколько выше, чем в случае схем с пробоподготовкой по DLLME, однако реализуется этап очистки экстрактов. Методики с DLLME целесообразно использовать в случае определения низких концентраций аналитов, поскольку в данном случае повышается степень их концентрирования.

Схемы с DLLME, предполагающие отдельное определение аналитов, характеризуются большим количеством определяемых индивидуальных компонентов: 20 аналитов в случае ПАУ, 22 – для ПХБ. Методики группового определения веществ позволяют устанавливать содержание 23 аналитов (7 ПХБ и 16 ПАУ). Схемы совместного определения аналитов удобно применять при проведении предварительных мониторинговых работ для получения первичной оценки состояния загрязненности исследуемой территории, а также если необходимо проведение контроля только по приоритетным загрязнителям.

## 2.8 Апробация методик определения ПАУ и ПХБ в реальных объектах

Разработанные аналитические схемы определения ПАУ и ПХБ позволяют проводить экоаналитический мониторинг водных экосистем, почв и донных отложений с учетом специфики анализируемых объектов.

Апробацию методик ГХ-МС-определения ПАУ, ПХБ в почвах и донных отложениях с использованием DLLME проводили на реальных образцах почв Имеретинской низменности (г. Сочи), донных отложений Курчанского лимана (Темрюкский р-н) и Азовского моря (Темрюкский залив). В образцах почв Имеретинской низменности концентрации ПАУ находились на уровне фоновых

для индустриальных центров и суммарно не превышали 100 мкг/кг (таблица 36, Приложение Б). В донных отложениях Курчанского лимана наблюдали наибольшие содержания ПАУ, что свидетельствует об интенсивной хозяйственной деятельности. В донных отложениях Темрюкского залива были обнаружены «тяжелые» ПАУ, которые обычно попадают в акваторию в составе нефтепродуктов антропогенного и естественного происхождения.

Достаточно распространенные конгенеры – ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-138, ПХБ-153 и ПХБ-180, присутствовали в пробах донных отложений на уровне 0,50 – 1,5 мкг/кг (летом) и 0,68 – 5,1 мкг/кг (осенью). При этом зафиксировали небольшое превышение ОДК для ПХБ-28 в донных отложениях Темрюкского залива, и почти трехкратное в отложениях Курчанского лимана в осенний период. Содержания ПХБ-52 в осенний период в отложениях Темрюкского залива и Курчанского лимана составили 5 и 3 ОДК, соответственно. Во всех исследуемых образцах донных отложений превышение  $ОДК_{ПХБ}$  не было зафиксировано, что позволяет отнести эти территории к категории средней загрязненности [7] и удовлетворительно согласуется с установленным ранее сезонным распределением данных экотоксикантов. Полученные данные свидетельствуют скорее о наличии остаточной загрязнённости ПХБ исследуемой территории. Возможность одновременной оценки содержания суммы 22 ПХБ по сравнению с суммой 7 индикаторных ПХБ дает более полное представление о наличии и распределении конгенов различной степени хлорированности, что открывает перспективы установления источников загрязнения.

Таблица 36 – Установленные содержания ПАУ и ПХБ в почвах Имеретинской низменности (г. Сочи) и донных отложениях Темрюкского залива и Курчанского лимана Азовского моря

Аналит	Концентрация, мкг/кг					ПДК/ ОДК, мкг/кг
	Почвы (Сочи)	Донные отложения				
		Темрюкский залив		Курчанский лиман		
		лето	осень	лето	осень	
Наф	< 0,5	2,1±0,6	3,1±0,9	11±3	38±11	н/у
Аце	< 0,5	2,0±0,6	2,8±0,8	5,7±1,6	9,2±2,6	н/у
Ацен	< 0,5	2,5±0,8	4,1±1,3	7,8±2,5	17±5	н/у
Флу	< 0,5	11±2	5,0±0,9	9±2	28±5	н/у
Фен	< 0,2	12±3	6,3±1,1	13±2	26±4	н/у
Антр	< 0,2	1,1±0,3	2,8±0,5	1,7±0,3	7,5±1,4	н/у
Флуор	8,4±1,2	1,8±0,5	5,1±1,4	14±4	7,9±2,2	н/у
Пир	7,1±1,0	16±3	20±3	18±2	8,0±1,0	н/у
Б[a]А	12±2	12±2	18±3	5,6±0,9	11±2	н/у
Хри	1,5±0,2	6,9±1,1	7,1±0,9	2,3±0,3	5,1±0,7	н/у
Б[b]Ф	10±1	13±2	9,8±1,5	1,2±0,2	7,8±1,2	н/у
Б[k]Ф	2,8±0,5	3,3±0,5	7,8±1,2	2,1±0,3	8,2±1,2	н/у
Б[a]П	3,2±0,5	4,1±0,6	2,3±0,3	2,3±0,3	5,8±0,8	20
Б[e]П	3,1±0,4	1,7±0,3	1,1±0,1	1,5±0,2	3,2±0,4	н/у
Д[a,h]А	1,8±0,3	6,7±1,0	4,3±0,6	3,1±0,4	2,0±0,3	н/у
Б[g,h,i]П	3,9±0,6	2,5±0,8	1,8±0,6	2,1±0,7	2,7±0,9	н/у
ПХБ-5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	н/у
ПХБ-11	< 1	< 1	3,2±0,9	< 1	< 1	н/у
ПХБ-28	< 0,5	0,51±0,14	1,2±0,4	1,5±0,4	2,7±0,8	1,0
ПХБ-29	< 0,5	0,78±0,20	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-52	< 0,5	1,1±0,3	5,1±1,4	< 0,5	3,4±0,9	1,0
ПХБ-47	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-49	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-44	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-89	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ 101	< 0,5	< 0,5	2,8±0,7	< 0,5	4,8±1,2	4,0
ПХБ-99	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-87	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-110	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	3,9±1,0	н/у
ПХБ-118	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,58±0,17	2,1±0,6	4,0
ПХБ-105	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-138	< 0,5	< 0,5	1,8±0,5	0,51±0,14	1,1±0,3	4,0
ПХБ-153	< 0,5	0,50±0,11	1,5±0,3	0,55±0,12	0,78±0,17	4,0
ПХБ-155	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-156	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-157	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-167	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	н/у
ПХБ-180	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,68±0,12	4,0
7 ПХБ (суммарно)	–	2,1	12	3,1	16	20
22 ПХБ (суммарно)	–	2,9	16	3,1	19	–

Концентрацию суперэкотоксикантов в различных пробах воды: озера Карасун (г. Краснодар), Азовского и Черного морей, устанавливали по методике ГХ-МС определения с DLLME для ПХБ и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД для ПАУ (таблица 37, Приложение В). Полученные данные сравнивали с результатами определения ПАУ по ФР.1.31.2007.03947 [231] и ПХБ по ФР.1.31.2011.10538 [241]. Не было зафиксировано превышения ПДК для бенз[а]пирена и высоких концентраций остальных аналитов во всех проанализированных образцах. В воде Черного моря разработанными методиками определения ПАУ и ПХБ идентифицировали низкие концентрации аценафтена, канцерогенноопасных индено[1,2,3-с,d]пирена и бенз[е]пирена. ФР.1.31.2007.03947 не позволяет проводить определение аценафтена ниже 20 нг/л, а идентификация индено[1,2,3-с,d]пирена и бенз[е]пирена не предусмотрена. Концентрация ПХБ в исследуемых образцах не превышала пределов определения по разработанной методике (0,010 и 0,005 мкг/л).

Показатели точности разработанных методик не превышали 33% во всем диапазоне концентраций аналитов, которые для действующих аттестованных методик, характеризующихся трудоемкостью и многоэтапностью, варьировали в диапазоне 30 – 82%.

Таблица 37 – Содержания ПАУ и ПХБ в природных водах, определенные по аттестованным методикам и разработанным схемам анализа с DLLME

Аналит	Концентрация, нг/л					
	озерная вода		морская вода (Азовское море)		морская вода (Черное море)	
	МИ <sup>1,2</sup>	Методика с DLLME <sup>3,4</sup>	МИ <sup>1,2</sup>	Методика с DLLME <sup>3,4</sup>	МИ <sup>1,2</sup>	Методика с DLLME <sup>3,4</sup>
Наф	< 20	< 0,20	< 20	< 0,20	< 20	< 0,20
2-МН	< 20	< 0,15	< 20	< 0,15	< 20	< 0,15
Биф	< 20	< 0,15	< 20	< 0,15	< 20	< 0,15
Аце	< 20	< 0,15	< 20	< 0,15	< 20	12±2
Ацен	н/о	< 0,15	н/о	< 0,15	н/о	<0,15
Флу	< 1,5	< 0,15	< 1,5	1,6±0,2	< 1,5	<0,15
Фен	4,8±3,2	3,1±0,3	2,0±1,4	1,4±0,2	0,8±0,5	1,3±0,2
Антр	0,32±0,14	0,46±0,07	<0,2	<0,15	<0,2	<0,15
Пир	1,8±1,5	2,2±0,3	<0,05	<0,15	11±3	14±2
Флуор	5,1±1,9	5,9±0,8	0,55±0,21	0,72±0,09	0,14±0,05	0,19±0,02
Б[а]А	н/о	< 0,10	н/о	< 0,10	н/о	< 0,10
Хри	< 0,05	< 0,10	0,08±0,05	0,11±0,01	0,18±0,11	0,27±0,03
Триф	< 0,5	< 0,10	0,64±0,32	0,84±0,11	3,9±2,0	5,7±0,7
Б[b]Ф	0,41±0,20	0,78±0,08	< 0,05	< 0,10	0,14±0,07	0,19±0,02
Б[k]Ф	0,44±0,20	0,35±0,04	< 0,02	< 0,10	0,08±0,04	0,10±0,01
Б[а]П	< 0,02	< 0,10	< 0,02	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Б[e]П	н/о	1,8±0,2	н/о	< 0,10	н/о	0,18±0,02
И[1,2,3-с,d]П	н/о	0,15±0,02	н/о	< 0,10	н/о	0,13±0,01
Д[a,h]А	4,1±2,5	3,0±0,4	< 0,05	< 0,10	0,19±0,11	0,27±0,04
Б[g,h,i]П	0,17±0,06	0,21±0,03	< 0,05	< 0,10	0,08±0,05	0,12±0,02

Продолжение таблицы 37

ПХБ-5	<0,001	<0,010	<0,001	<0,010	<0,001	<0,010
ПХБ-11	н/о	<0,010	н/о	<0,010	н/о	<0,010
ПХБ-28	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-29	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-52	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-47	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-49	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-44	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-89	н/о	<0,005	н/о	<0,005	н/о	<0,005
ПХБ 101	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-99	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-87	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-110	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-118	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-105	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-138	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-153	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-155	н/о	<0,005	н/о	<0,005	н/о	<0,005
ПХБ-156	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-157	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-167	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
ПХБ-180	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005

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

## ВЫВОДЫ

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

2. Разработаны методики ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения 20 ПАУ различного строения в водах, почвах и донных отложениях с DLLME с бинарным диспергирующим агентом. Пределы ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ составили 0,10 – 0,20 нг/л, а ГХ-МС определения – 10 – 20 нг/л. Пределы ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определения ПАУ в почвах и донных отложениях составили от 0,01 до 0,02 мкг/кг, а ГХ-МС – от 1 до 2 мкг/кг.

3. Разработана аналитическая схема ГХ-МС определения 22 ПХБ различной степени хлорированности в водах, почвах и донных отложениях с DLLME смесями растворителей. Диапазон определяемых концентраций ПХБ-5 и ПХБ-11 в природных водах составил 0,010 – 15 мкг/л, остальных конгеренов 0,005 – 15 мкг/л. В почвах и донных отложениях этот показатель для ПХБ-5 и ПХБ-11 составил 1 – 50 мкг/кг, для остальных аналитов – 0,5 – 50 мкг/кг. Разработанная схема DLLME позволяет извлекать одновременно 22 ПХБ различной степени хлорированности в широком диапазоне концентраций.

4. Разработана методика одновременного ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ в водах с DLLME с бинарным диспергирующим агентом. Оценено влияние ПХБ на извлечение ПАУ. Предлагаемая схема анализа позволила одновременно

определять ПАУ и ПХБ в диапазоне 0,02 – 40 мкг/л в природных водах. С применением техники ЭВЦ разработана схема ГХ-МС-определения ПАУ и ПХБ с пределами определения аналитов 0,1 – 0,2 мкг/л в воде и 1,0 – 5,0 мкг/кг в почвах и донных отложениях.

5. Разработана аналитическая схема ГХ-МС определения ПХБ в водах с техникой экстракционного вымораживания под действием центробежных сил для извлечения аналитов. Степени извлечения ПХБ из вод составили более 90% при относительном стандартном отклонении повторяемости 4,2 – 6,8% и воспроизводимости 5,3 – 8,1%. Методика позволяет определять 7 ПХБ в диапазоне 0,1 – 5 мкг/л с точностью 10 – 15%.

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



## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Результаты анализа модельных растворов приоритетных ПАУ

Нафталин:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10
50	54	42	48	44	43	47	51	57	53	47
75	79	58	69	63	61	69	76	83	80	74
100	94	116	112	99	92	108	102	90	107	85
150	179	135	144	141	142	152	164	182	176	149
250	225	259	242	232	250	243	246	277	251	271

2-метилнафталин:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25	25	20	19	20	26	18	21	28	19	22
50	50	64	63	43	51	55	45	48	39	59
75	75	61	72	84	69	58	73	76	78	59
100	100	118	126	107	91	121	82	126	95	101
250	250	237	242	275	230	226	244	261	265	234

Бифенил:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,0	0,75	0,75	0,87	0,98	0,89	0,75	1,2	0,82	0,82	0,84
15	16	20	11	15	15	16	12	17	13	17
50	58	60	56	51	59	41	55	60	47	59
100	100	79	87	85	118	88	93	107	112	105
250	247	276	249	263	254	229	249	269	251	258

Аценафтен:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,49	0,58	0,61	0,41	0,46	0,49	0,50	0,38	0,38	0,47
5,0	4,6	4,4	6,3	6,9	3,9	6,0	4,1	3,7	5,8	5,9
50	58	61	54	44	43	42	60	53	44	37
100	93	96	87	89	102	84	77	104	111	109
250	224	233	237	262	236	217	253	229	260	262

## Флуорен:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,49	0,43	0,49	0,58	0,45	0,50	0,60	0,46	0,46	0,54
5,0	4,3	3,9	4,4	5,3	5,1	6,2	4,7	3,7	6,1	5,6
50	57	37	44	36	39	41	49	41	37	37
100	113	124	87	97	81	85	105	90	122	120
250	268	234	255	262	245	214	228	274	233	274

## Фенантрен:

C <sub>опорное</sub> , нг/л	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,67	0,39	0,45	0,58	0,59	0,61	0,48	0,32	0,41	0,62
15	18	12	11	15	18	16	12	17	19	14
50	65	53	38	55	57	51	62	58	36	42
100	113	129	100	103	90	87	106	83	108	100
250	231	260	264	261	242	217	253	278	214	270

## Антрацен:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,59	0,60	0,62	0,40	0,51	0,44	0,62	0,59	0,45	0,58
5,0	4,9	4,5	6,5	5,7	3,8	6,0	4,4	5,7	5,5	6,0
50	58	51	39	41	45	50	51	50	47	43
100	107	121	112	93	85	85	124	86	110	119
250	220	231	271	253	229	272	251	266	249	217

## Флуорантен:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,39	0,45	0,59	0,41	0,41	0,46	0,38	0,37	0,31	0,61
5,0	3,9	3,7	5,6	5,3	4,1	4,7	3,7	4,6	4,4	4,8
50	61	58	38	36	36	54	58	47	44	45
100	93	115	88	87	83	84	82	85	89	92
250	203	228	240	242	258	224	251	242	261	240

Пирен:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,45	0,39	0,49	0,35	0,41	0,42	0,36	0,58	0,57	0,43
5,0	5,5	5,9	6,2	6,5	4,8	6,6	5,5	6,2	5,9	6,2
50	58	55	37	46	34	51	58	55	37	36
100	96	116	91	89	87	87	90	98	94	99
250	202	273	255	258	239	232	259	247	251	253

Бенз[а]антрацен:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,49	0,52	0,50	0,49	0,61	0,57	0,53	0,53	0,65	0,37
5,0	5,8	5,6	6,1	3,9	4,4	4,1	5,3	4,3	4,6	5,6
50	51	41	39	36	36	41	48	43	45	37
100	92	105	89	79	71	78	89	105	78	96
250	269	266	247	258	247	270	251	241	262	253

Хризен:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,39	0,42	0,54	0,61	0,41	0,45	0,39	0,42	0,62	0,43
5,0	3,7	4,3	5,3	4,9	3,1	4,3	3,8	4,1	3,6	4,2
50	57	49	39	37	39	52	55	48	44	39
100	97	107	86	82	76	82	108	92	94	104
250	273	265	255	261	278	273	243	267	241	267

Бенз[а]пирен:

C <sub>опорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,59	0,55	0,64	0,42	0,51	0,47	0,49	0,41	0,39	0,50
5,0	4,4	3,9	5,1	5,7	4,9	5,0	4,1	5,4	4,2	4,5
50	58	45	41	41	35	51	56	49	44	37
100	99	103	92	75	74	77	93	97	106	88
250	266	275	244	271	229	253	267	241	260	235

Бенз[б]флуорантен:

C <sub>опрорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,50	0,63	0,51	0,43	0,42	0,58	0,56	0,58	0,54	0,60	0,49
5,0	5,0	5,0	6,1	5,4	5,4	6,6	4,7	6,1	5,4	6,1
50	55	40	41	37	36	42	52	48	44	38
100	87	100	93	98	86	102	92	84	92	95
250	257	263	268	261	241	273	258	249	230	265

Бенз[к]флуорантен:

C <sub>опрорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5,0	4,0	5,1	6,1	6,1	4,6	6,5	3,9	4,5	5,7	4,8
15	11	13	17	11	16	14	14	14	15	14
25	18	29	18	27	25	20	19	24	25	20
100	90	101	83	88	81	78	90	93	95	92
250	257	277	241	268	267	225	249	264	243	269

Бенз[а,h]антрацен:

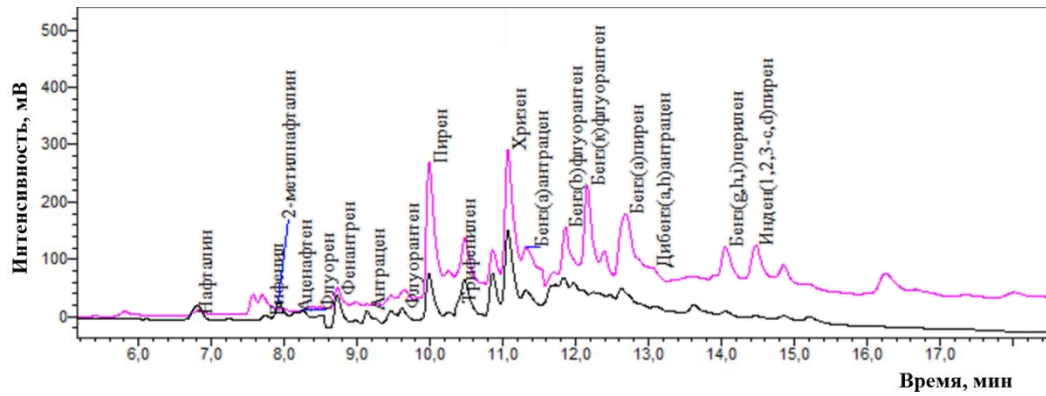
C <sub>опрорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5,0	4,7	5,6	4,4	5,3	4,9	4,1	4,4	5,1	5,8	6,4
15	13	18	14	12	17	10	14	11	18	12
25	18	20	19	28	23	21	19	20	26	24
100	86	102	89	87	75	84	90	104	97	91
250	225	266	292	260	238	257	238	241	267	277

Бенз[g,h,i]перилен:

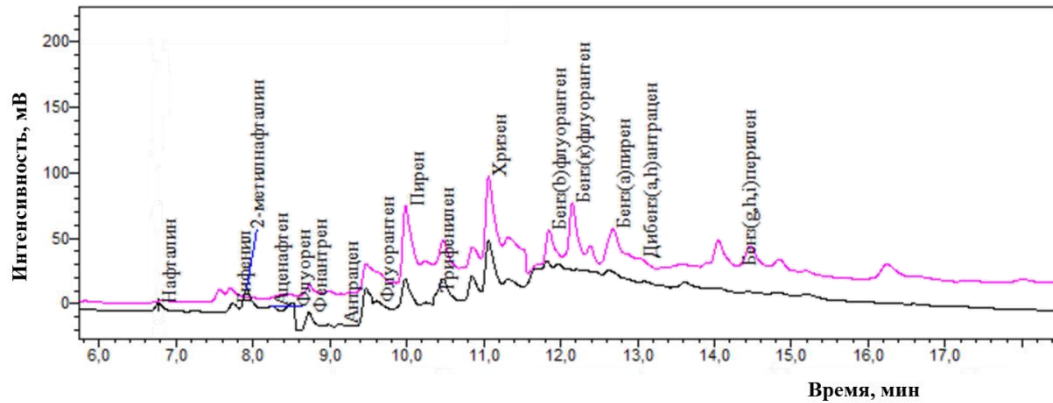
C <sub>опрорное</sub> , нг/дм <sup>3</sup>	C <sub>найденое</sub> , нг/дм <sup>3</sup>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5,0	3,5	3,9	5,2	5,1	4,0	6,4	3,1	4,2	5,6	4,0
15	12	13	17	13	15	16	16	12	13	12
25	22	18	20	26	21	21	27	19	26	20
100	81	100	95	80	76	76	84	94	98	98
250	266	235	265	251	238	245	273	248	265	271

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ВЭЖХ-ФЛД хроматограммы экстрактов реальных образцов:

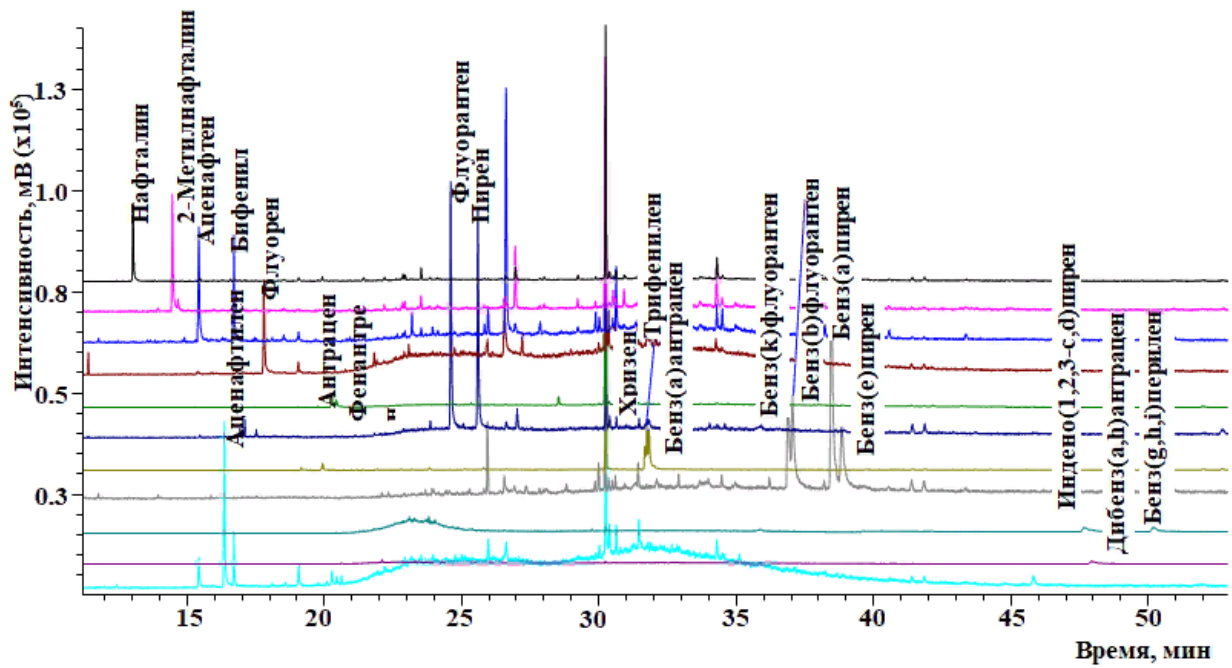


Донные отложения Курчанского лимана (дата отбора пробы: 19.07.2023)

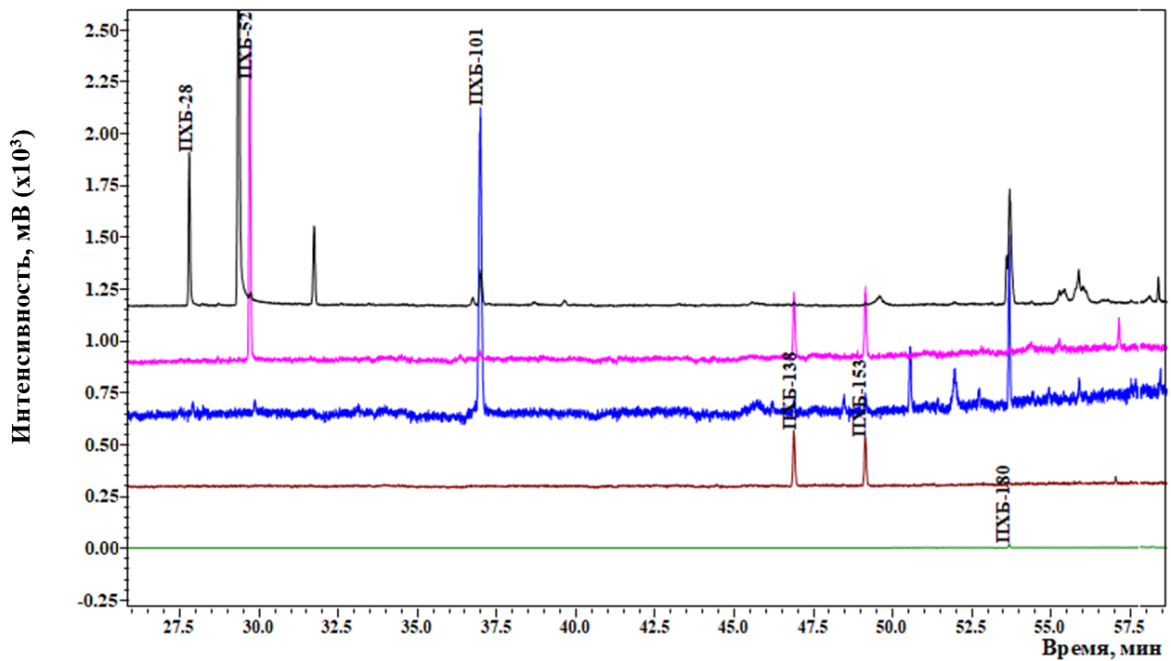


Донные отложения Темрюкского залива Азовского моря  
(дата отбора пробы: 19.07.2023)

ГХ-МС хроматограммы реальных объектов:



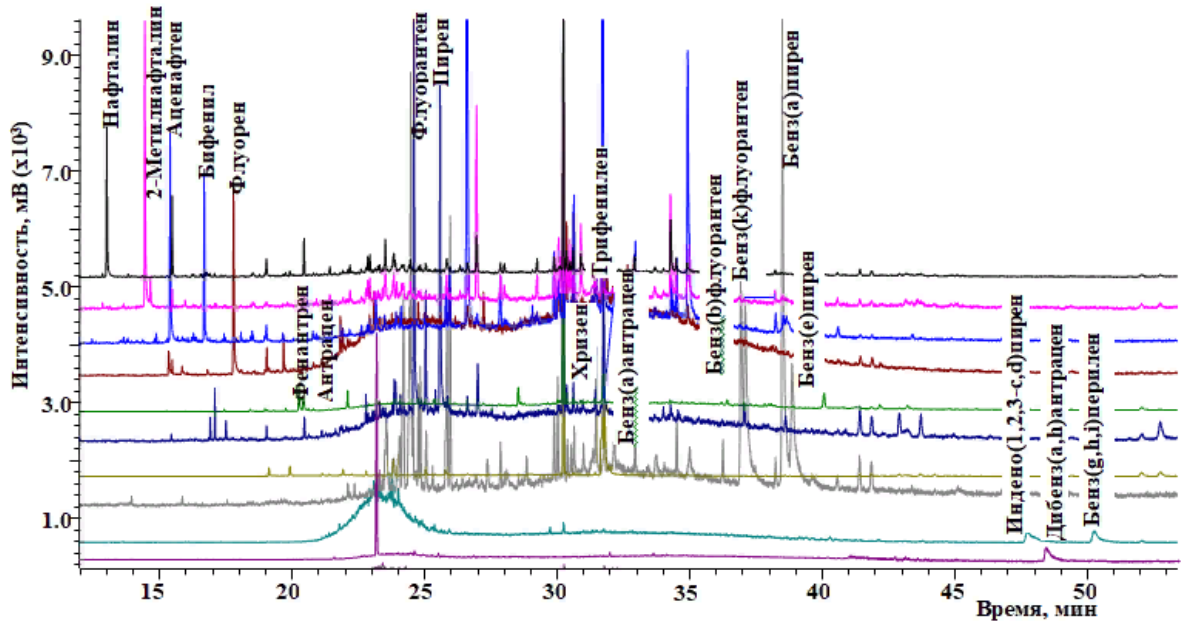
(a)



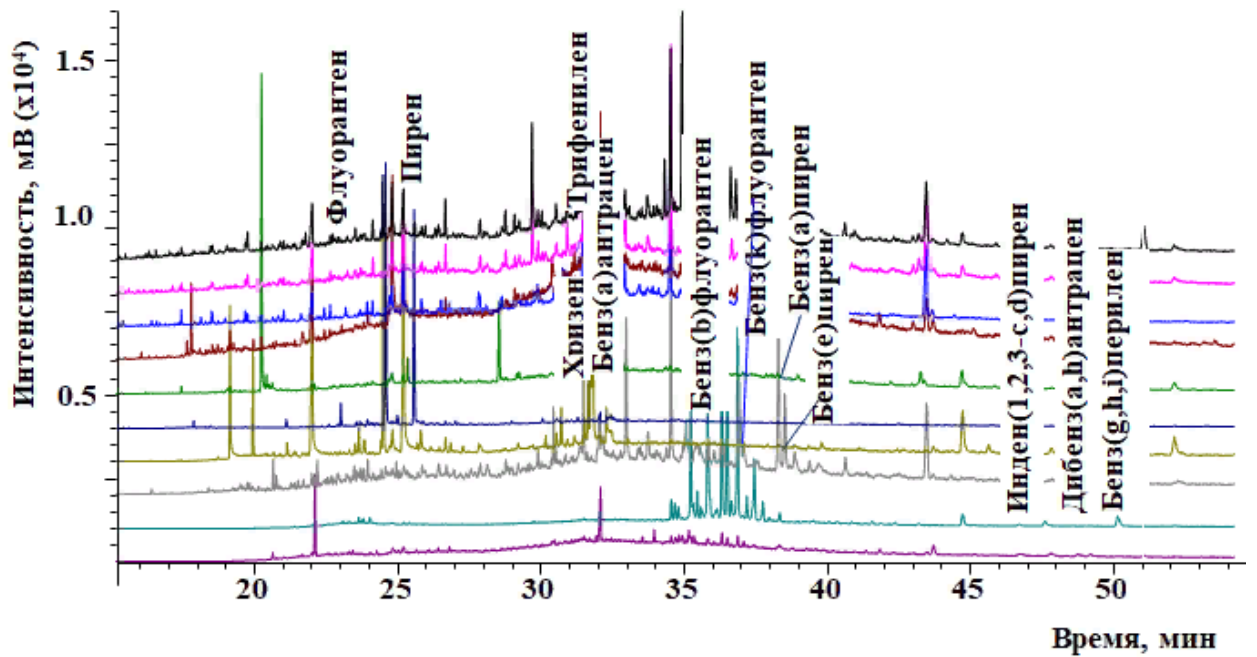
(б)

Донные отложения Курчанского лимана (дата отбора пробы 19.07.2023):

(а) при определении ПАУ, (б) – ПХБ



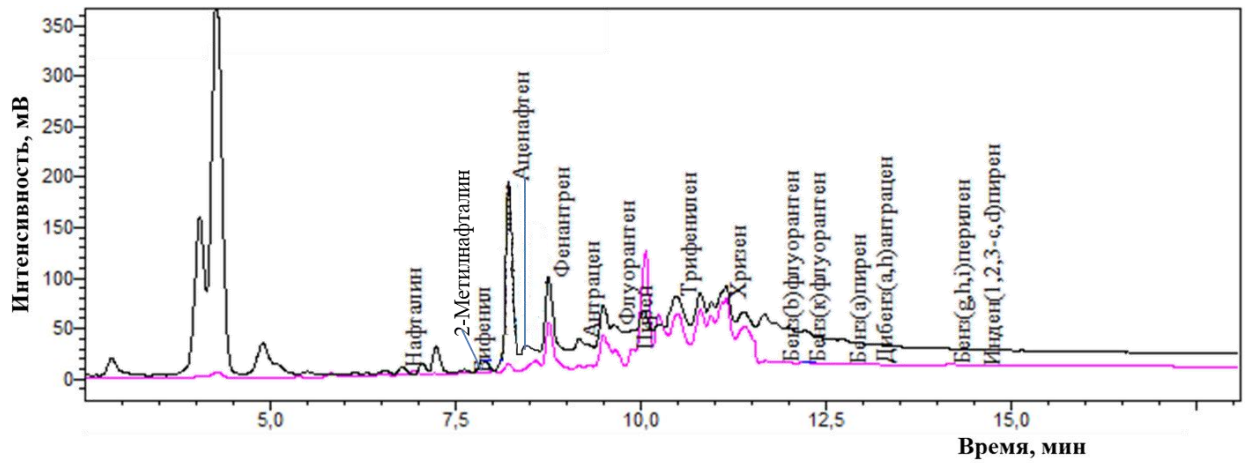
Донные отложения Темрюкского залива  
Азовского моря (дата отбора пробы 19.07.2023)



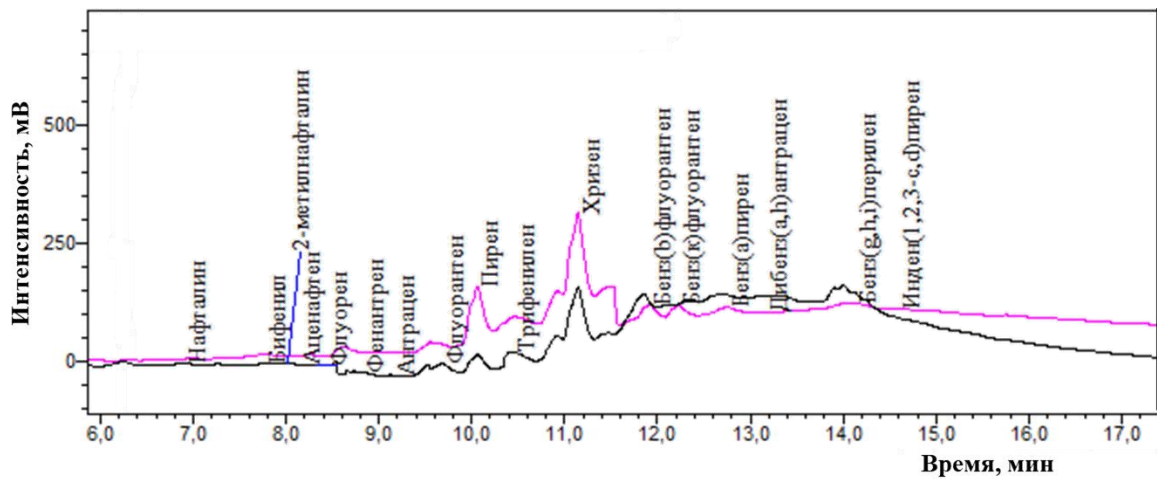
Песок Имеретинской низменности г. Сочи  
(дата отбора пробы: 02.11.2019)

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

ВЭЖХ-ФЛД хроматограммы экстрактов реальных образцов:



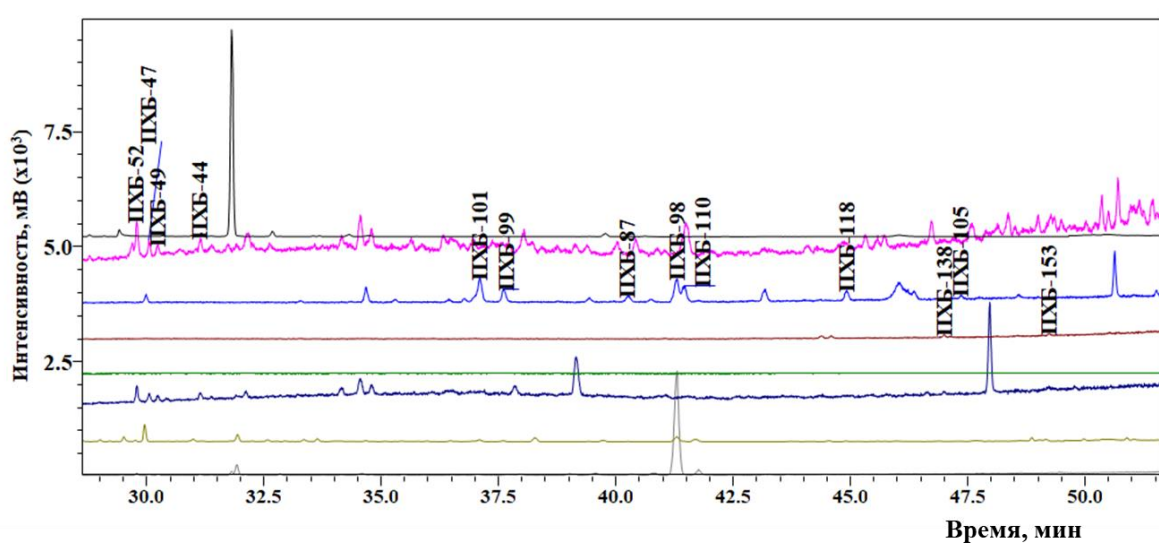
образец воды Темрюкского залива Азовского моря  
(дата отбора пробы: 16.03.2020)



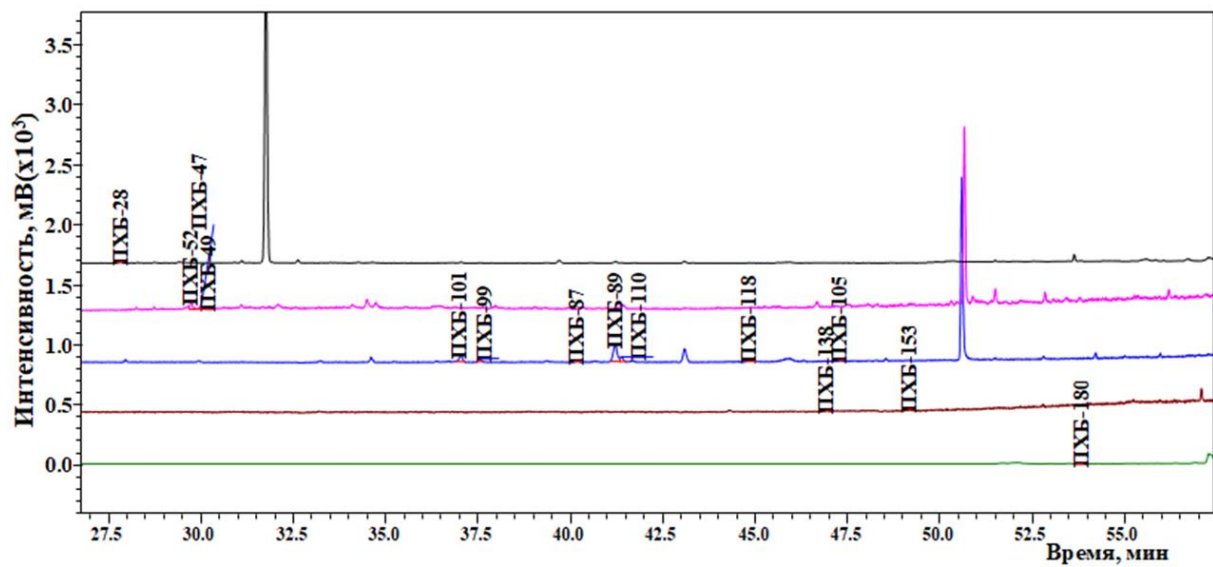
образец воды Черного моря (дата отбора пробы: 16.03.2020)



ГХ-МС хроматограммы экстрактов реальных образцов:



Образец воды Черного моря (дата отбора пробы: 16.03.2020)



Образец воды Темрюкского залива Азовского моря  
(дата отбора пробы: 16.03.2020)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. PCBs and PAHs in sea-surface microlayer and sub-surface water samples of the Venice Lagoon (Italy) / L. Manodori, A. Gambaro, R. Piazza [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2006. – Vol. 52. – P. 184–192.
2. Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp / F. Verweij, K. Booij, K. Satumalay [et al.] // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 54. – P. 1675 – 1689.
3. Keith, L.H. The Source of U.S. EPA’s sixteen PAH priority pollutants / L.H. Keith // *Polycycl. Aromat. Compd.* – 2014. – Vol.35. – P. 147–160.
4. Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment and biota, ICES techniques in marine environmental sciences / L. Webster, P. Roose, P. Bersuder [et al.] // *International Council for the Exploration of the Sea*, Copenhagen, 2013. – 23 p.
5. U.S. EPA. Ambient Water Quality Criteria for PCBs. U.S. EPA, Criteria and Standards Division, Washington, D.C. EPA-440/5-80- 068, 1980.–200 p.
6. Nagpal, N. K. Water Quality Criteria for Polychlorinated Biphenyls (PCBs). / N. K. Nagpal // *Ministry Of Environment, Lands and Parks Province of British Columbia*. – 1992. – 104 p.
7. СанПиН 3.3686-21. Об утверждении санитарных правил и норм «Санитарно-эпидемиологические требования по профилактике инфекционных болезней» (с изменениями на 25 мая 2022 года) Официальный интернет-портал правовой информации [www.pravo.gov.ru](http://www.pravo.gov.ru), 18.02.2021, N 0001202102180019». Дата обращения: 21.03.2024.
8. Sawhney, B. L. Chemistry and properties of PCBs in relation to environmental effects / B. L. Sawhney, J. S. Waid // *PCBs and the Environment*. – 1986. – Vol. 1. – P. 47–64.

9. Sawyer, T.W. In vitro AHH induction by polychlorinated biphenyl and dibenzofuran mixtures: additive effects / T.W. Sawyer, S. Safe. // *Chemosphere*. – 1985. – Vol. 14. – № 1. – P. 79–84.

10. Source apportionment of polychlorinated biphenyls (PCBs) using different receptor models: A case study on sediment from the Portland Harbor Superfund Site (PHSS), Oregon, USA / D. Megson, G. P. Tiktak, S. Shideler [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2023. – Vol. 872. – P. 1–12.

11. Guzel, B. Temporal Variations and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rainwater Collected in a Semi-Urban Area within an Industrial Area in Turkey / B. Guze // *Polycyclic Aromatic Compounds* –2021. – P. 4965–4983.

12. Maliszewska-Kordybach, B. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland / B. Maliszewska-Kordybach, B. Smreczak, A. KlimkowiczPawlas // *Chemosphere*. –2008. – Vol. 73. – P. 1284 – 1291.

13. Lemieux, P.M. Emissions of organic air toxics from open burning: A comprehensive review / P.M. Lemieux, C.C. Lutes, D.A. Santoianni // *Prog. Energy Comb. Sci.* – 2004. – Vol. 30. – P.1–32.

14. Ray, S. Assessment of PAHs in soil around the International Airport in Delhi, India / S. Ray, P.S. Khillare, T. Agarwal, V. Shridhar // *Journal of Hazardous Materials*. –2008. – Vol. 156. – P. 9–16.

15. Темердашев, З.А. Возможности и ограничения методов твердофазной и жидкостной экстракции при определении полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина, Т.А. Червонная, Ж.В. Арутюнян // *Журнал аналитической химии*. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1059–1076

16. Jacob, J. The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. 35 years research on PAH–A retrospective / J. Jacob // *Polycycl. Aromat. Compd.* – 2008. – Vol. 28. – P. 242–272.

17. White, P.A. The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Mutation research / P.A. White // Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* – 2002. – Vol. 515. – P. 85–98.

18. The distribution characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surface sediments of Ross Sea and Drake Passage, Antarctica: A 192 congeners analysis / Z. Deng, X. Han, C. Chen [et al.] // *Marine Pollution Bulletin.* – 2020. – Vol. 154. – P. 1 – 6.

19. Van Leeuwen, F.X.R. Third round of WHO-coordinated exposure study: analysis of PCDDs, PCDFs and PCBs in human milk / F.X.R. Van Leeuwen, R. Malisch // *Organohalogen Compounds.* – 2002. – Vol. 56. – P. 311–316.

20. Pouch, A. Levels Dioxins Dioxin- Polychlorinated Biphenyls Seawater Hornsund Fjord SW Svalbard / A. Pouch, A. Zaborska, K.Pazdro // *Marine Pollution Bulletin.* – 2021. – Vol.162. – 111917.

21. Ndunda, E.N. Spatial and temporal trends of polychlorinated biphenyls in water and sediment from Nairobi River. Kenya / E.N. Ndunda, S.O.Wandiga // *Environ. Monit. Assess.* – 2020. – Vol. 192. – P. 1–10.

22. Comprehensive, Quantitative, Congener-Specific Analyses of Eight Aroclors and Complete PCB Congener Assignments on DB-1 Capillary Columns / G.M. Frame, R.E. Wagner, J.C. Carnahan [et al.] // *Chemosphere.* – 1996. – Vol. 33. – P. 603–623.

23. Moore, J.W. Aromatic hydrocarbons — polycyclic. In: *Organic chemicals in natural waters: Applied monitoring and impact assessment / J.W. Moore, S. Ramamoorthy // Springer-Verlag, New York. 1984 – 129 p.*

24. Binici, B. Determination of PAH and Pesticide in Rainwater and Receiving Environment Modelling / B. Binici // *Kocaeli University Institute of Science Msc Thesis.* – 2008. – P. 84–89.

25. Park, J.S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay. Texas. USA / J.S. Park, T.L. Wade, S. Sweet // *Atmos. Environ.* – 2001. – Vol. 35. – P. 3241–3249.

26. PAH emission from incineration of three plastic wastes / C.-T. Li, H.-K. Zhuang, L.-T. Hsieh [et al.] // *Environ. Int.* – 2001. – Vol. 27. – P. 61–67.

27. ATSDR, Case studies in environmental medicine toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) course. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – WB 1519, 2012. – 68 p.

28. IARC, Inorganic and organic lead compounds. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. France, – 2004. – Vol. 87. – 529 p.

29. Hasheminassab, S. Source apportionment and organic compound characterization of ambient ultrafine particulate matter (PM) in the Los Angeles Basin / S. Hasheminassab, N. Daher, J. Schauer, J. Sioutas // *Atmos. Environ.* – 2013. – Vol.79. – P. 529–539.

30. Evolutionarily dynamic alternative splicing of GPR56 regulates regional cerebral cortical patterning / B.I. Bae, I. Tietjen, K.D. Atabay [et al] // *Science.* – 2014. – Vol. 343. – P. 764–768.

31. Lichtfouse, É. The biogeochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons / É. Lichtfouse, S. Apitz, M. Nanny // *Org. Geochem.* – 1999. – Vol. 30. – P. 873.

32. Einolghozati, M. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in processed cereals: A meta-analysis study, systematic review, and health risk assessment / M. Einolghozati, E. Talebi-Ghane, S. Amirsadeghi // *Heliyon.* – 2022. – Vol. 8. – P. 1–9.

33. Giwa, S.O. Noise and emission characterization of off-griddiesel-powered generators in Nigeria / S.O. Giwa, C.N. Nwaokocha, H.O. Adeyemi // *Manag. Environ. Qual. Int. J.* – 2018. – Vol. 30. – P. 783–802.

34. Weissenfels, W. D. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: Influence on biodegradability and bio-toxicity / W. D. Weissenfels, H. J. Klewer, J. Langhoff // *Application Microbiol Biotechnolohy.* – 1992. – Vol. 36. – P. 689–696.

35. Mackay, D. Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals / D. Mackay, W. Y. Shiu, K.-C. Ma, S. Chi Lee // Taylor Francis Group, LLC. – 2006. – 925 p.

36. Delhomme, O. E. Solid-Phase Extraction and LC with Fluorescence Detection for Analysis of PAHs in Rainwater / O. Delhomme, E. Rieb, M. Millet // *Chromatographia*. – 2007. – Vol. 65. – №. 3–4. – P. 163–171.
37. Malik, A. K. Occurrence and Distribution of Persistent Trace Organics in Rainwater in an Urban Region (India) / A. K. Malik, K. V. Singh, K. P. Singh // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2007. – Vol. 79. – P. 639 – 645.
38. Park, S. S. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul / S. S. Park, Y. J. Kim, C. H. Kang // *Atmospheric Environment*. – 2002. – Vol. 36. – No. 17. – P. 2917–2924.
39. Levsen, F. K. Organic Compounds in Precipitation / F. K. Levsen, S. Behnert, H. D. Winkeler // *Journal of Analytical Chemistry*. – 1991. – Vol. 340. – №. 10. – P. 665 – 671.
40. Manoli, E. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bulk Precipitation and Surface Waters of Northern Greece / E. Manoli, C. Samara, I. Konstantinou, T. Albanis // *Chemosphere*. – 2000. – Vol. 41. – P. 1845–1855.
41. Yan, L. Source and Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Shanghai / L. Yan, X. Li, J. Chen, X. Wang, J. Du, L. Ma // *Journal of Environmental Sciences*. – 2012. – Vol. 24. – No. 1. – P. 116–123.
42. Song, G. Application of surfactants and microemulsions to the extraction of pyrene and phenanthrene from soil with three different extraction methods / G. Song, C. Lu, J.-M. Lin // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – Vol. 596. – P. 312–318.
43. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars / S.E. Hale, J. Lehmann, D. Rutherford [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 46. – P. 2830–2838.
44. Lee, C.-C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in 30 river ecosystems, Taiwan: Sources, and ecological and human health risks / C.-C. Lee, C. S. Chen, Z.-X. Wang, C.-J. Tien // *Science of the Total Environment*. – 2021. – Vol. 795. – P. 1 – 14.
45. Wang, W. Octanol-water partition coefficient ( $\log K_{ow}$ ) dependent movement and time lagging of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from emission sources to

lake sediments: A case study of Taihu Lake, China / W. Wang, X. Qu, D. Lin, K. Yang // *Environmental Pollution*. – 2021. – Vol. 288. – P. 1 – 11.

46. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surficial sediments from selected rivers in the western Niger Delta of Nigeria: Spatial distribution, sources, and ecological and human health risks / C.M.A. Iwegbue, G.O. Irerhievwie, G.O. Tesi [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2021. – Vol. 167. – P. 1–11.

47. Distribution and sources of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments around oil production facilities in the Escravos River Basin, Niger Delta, Nigeria / C.M.A. Iwegbue, E. Bebenimibo, G. Obi [et al.] // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 2021. – Vol. 80. – P. 474–489.

48. Occurrence, distribution, environmental risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediments of the Liaohe River basin / Y. Bai, W. Meng, J. Xu [et al.] // *China. Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2014. – Vol. 93. – №.6. – P. 744–751.

49. Liao, K. Abundance and sources of benzo[a]pyrene and other PAHs in ambient air in Hong Kong: A review of 20-year measurements (1997–2016) / K. Liao, J. Z. Yu, K. Liao, J.Z. Yu // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 259. – P. 1–9.

50. Riverine transport and water-sediment exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the middle-lower Yangtze River, China / Z. Zhao, X. Gong, L. Zhang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 40. – P. 1–9.

51. De Boer, J. Polychlorinated biphenyls. *Encyclopedia of Analytical Science* / J. De Boer. – 2005. – P. 214–225.

52. Olisah, C. Occurrence and risk evaluation of organochlorine contaminants in surface water along the course of Swartkops and Sundays River Estuaries, Eastern Cape Province, South Africa / C. Olisah, A. O. Adeniji, O.O. Okoh, A. I. Okoh // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2019. – Vol. 41. – P. 2777–2801.

53. Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants (Pops) Text And Annexes Revised In 2019. – Stockholm, 2001.

54. IARC. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: IARC monographs on the valuation of carcinogenic risks to humans; volume 107.– Lyon, France, 2013.– 510 p.

55. Human CYP2E1-activated mutagenicity of dioxin-like PCBs 105 and 118 – Experimental data consistent with molecular docking results / K. Hu, H. Yu, Z. Li [et al.] // *Toxicology*. – 2020. – Vol. 437. – P. 1–15.

56. Berg, M.V.D. World Health Organization. 2005 World Health Organ. Reeval. Hum. Mamm. Toxic Equiv / M.V.D. Berg, L.S Birnbaum, M. S. Denison, M. De Vito // *Factors Dioxins Dioxin-Compd. Toxicol. Sci.* – 2005. – P. 932223–932241.

57. Application of gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry (GC-(APCI)MS/MS) in determination of PCBs (mono-to deca-) and PCDD/Fs in Chinese mitten crab food webs / X. Li, Y. Zhen, R. Wang [et al.] // *Chemosphere*. – 2021. – Vol.265. – P. 1–12.

58. The impact of prolonged cadmium exposure and co-exposure with polychlorinated biphenyls on thyroid function in rats / A. Buha, B. Antonijević, Z. Bulat [et al.] // *Toxicology Letters*. – 2013. – Vol. 221. – P. 83–90.

59. Dickerson, A. S. Human prenatal exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs) and risk behaviors in adolescence / A.S. Dickerson, Y. Ransome, O. Karlsson // *Environment International*. – 2019. – Vol.129. – P. 247–255.

60. Informal e-waste recycling and plasma levels of non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (NDL-PCBs) – A cross-sectional study at Agbogbloshie, Ghana / A. Kaifie, T. Schettgen, J. Bertram [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 723. – P. 138073.

61. EFSA, Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to the presence of non dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. – 2005. – Vol. 284. – 121 p.

62. Lei, Y. Polyaniline/cyclodextrin composite coated stirbar sorptive extraction combined with high performance liquid chromatographyultraviolet detection for the



analysis of trace polychlorinated biphenyls in environmental waters / Y. Lei, M. He, B. Chen, B. Hu // *Talanta*. – 2016. – Vol. 150. – P. 310–318.

63. Rodenburg, L. A. Sources of polychlorinated biphenyl blank contamination and their impact on fingerprinting / L. A. Rodenburg, M. R. Hermanson, A. L. Sumner // *Environmental Forensics*. – 2019. – Vol. 21. – 1–14.

64. Schettgen, T. Plasma levels of unintentionally produced non-Aroclor polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in workers from the silicone rubber industry / T. Schettgen, A. Esser, T. Kraus, P. Ziegler // *Chemosphere*. – 2022. – Vol.291. – P. 132722.

65. ICES. Integrated marine environmental monitoring of chemicals and their effects. Davies IM, Vethaak D, editors. Report No. 315. – Denmark: ICES Cooperative Research. International Council for the Exploration of the Sea, 2012. – 277 p.

66. Zhang, P. Evaluating the performances of accelerated-solvent extraction, microwave-assisted extraction, and ultrasonic-assisted extraction for determining PCBs, HCHs and DDTs in sediments / P. Zhang, L. Ge, C. Zhou, Z. Yao // *Chin. J. Oceanology Limnol.* – 2011b. – Vol. 29(5). – P. 3268–3274.

67. Hombrecher, K. Release Unintentionally Prod. Non-Aroclor Polychlorinated Biphenyl PCB Congeners PCB 47 PCB 51 PCB 68 Silicone Rubber Prod. Site North Rhine-Westphalia Ger / K. Hombrecher, U. Quass, J. Leisner, M. Wichert // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 285. – P.1–13.

68. Differential effects of two lots of aroclor 1254: congener-specific analysis and neurochemical end points / P. R. Kodavanti, N. Kannan, N. Yamashita [et al.] // *Environmental Health Perspectives*. – 2001. – Vol. 109. – P. 1153–1161.

69. Mastin, J. A review of PCB-11 and other unintentionally produced PCB congeners in outdoor air / J. Mastin, T. Harner, J. K. Schuster, L. South // *Atmospheric Pollution Research*. – 2022. – Vol. 13. – P. 1–11.

70. The presence of polychlorinated biphenyls in yellow pigment products in China with emphasis on 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11) / H. Shang, Y. Li, T. Wang, [et al.]. // *Chemosphere*. – 2014. – Vol. 98. – P. 44–50.

71. Sari, M. F. Concentration levels, spatial variations and exchanges of polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air, surface water and sediment in Bursa, Türkiye / M. F. Sari, F. Esen, B. Cetin // *Science of The Total Environment*. – 2023. – Vol. 880. – P. 1–15.

72. Hu, D. Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments / D. Hu, K.C. Hornbuckle // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44. – P. 2822 – 2827.

73. Ctistis, G. PCDDs, PCDFs, and PCBs co-occurrence in TiO<sub>2</sub> nanoparticles / G. Ctistis, P. Schön, W. Bakker, G. Luthe // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2016. – Vol. 23. – P. 4837–4843.

74. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediments from the sand flats of Shuangtaizi Estuary, China: levels, distribution, and possible sources / X. Yuan, X. Yang, G. Na [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2015. – Vol. 22. – P. 14337 – 14348.

75. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediments from the Yellow and Yangtze Rivers, China / L. Gao, H. Huang, L. Liu [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2015. – Vol. 22. – P. 19804 – 19813.

76. Unyimadu, J.P. Concentration and distribution of organochlorine pesticides in sediments of the Niger River, Nigeria / J.P. Unyimadu, O. Osibanjo, J.O. Babayemi // *J. Health Pollut.* – 2019. – Vol. 9. – P. 1–17.

77. The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China / M.Y. Chen, M. Yu, X.J. Luo [et al.] // *Mar. Pollut. Bull.* – 2010. – Vol. 62. – P. 29–35.

78. Isidori, M. Integrated environmental assessment of Volturno River in South Italy / M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella // *Sci. Total. Environ.* – 2004. – Vol. 327. – P. 123–134.

79. Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide in water and sediment from Sarno River and Estuary, southern

Italy / P. Montuori, T. Cirillo, E. Fasano [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2014. – Vol. 21. – P. 5023–5035.

80. Huo, S.L. Historical record of polychlorinated biphenyls (PCBs) and special occurrence of PCB 209 in a shallow fresh-water lake from eastern China / S.L. Huo, C. C. Li, B. D Xi // *Chemosphere.* – 2017. – Vol. 184. – P. 832–840.

81. Distribution characteristics and environmental fate of PCBs in marine sediments at different latitudinal regions: Insights from congener profiles / Z. Deng, X. Li, C. Chen [et al.] // *Mar. Pollut. Bull.* – 2020. – Vol. 161. – P. 1–6.

82. A novel fluorinated polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography for quantitative determination of polychlorinated biphenyls in water samples / Y. Wang, Y. Li, J. Zhang [et al.] // *Analytica Chimica Acta.* – 2009. – Vol.646. – No.1–2. – P. 78–84.

83. Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of the Pearl River Delta and Adjacent South China Sea / M. Chen, L. Chen, Y. Chen [et al.]// *Environ. Sci. Technol.* –2005. – Vol. 39. –No. 10. – P. 3521–3527.

84. Centurial deposition records of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from a plateau deepwater lake of China: Significance of anthropogenic impacts, transformation signals and ecological risks revealed by full congener analysis / X. Han, L. Xu, A. Deng [et al.]// *Sci. Total. Environ.* – 2024. – Vol. 926. – P. 1–12.

85. OSPAR. Background document on CEMP assessment criteria for QSR 2010, 2009. – 7 p.

86. HELCOM. Seminar for experts from Estonia, Latvia, Lithuania and Russia on the implementation of HELCOM arrangements, other international instruments and related matters. – Riga, Latvia, 1993. – 390 p.

87. Wael, A.O. Risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) and trace metals in River Nile up- and downstream of a densely populated area / A.O. Wael, M. M. Hamada // *Environ. Geochem. Health.* – 2017. – Vol. 39. – P. 125–137.

88. Unintentional production of persistent chlorinated and brominated organic pollutants during iron ore sintering processes / S. Li, G. Liu, M. Zheng [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 331. – P. 63–70.

89. Rodenburg, L.A. Inadvertant PCB Production and its Impact on Water Quality: ECOS Annual Meeting. – Colorado Springs, 2012. – 11p.

90. PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment / U. Ishikawa, Y. Noma, T. Yamamoto [et al.] // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 67. – P. 1383–1393.

91. Lu, L. Iron ore sintering / L. Lu, O. Ishiyama // *Iron Ore. Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*. – 2015. – P. 395–433.

92. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. Polychlorinated biphenyls (total). Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. – 11 p.

93. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines/ Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999, updated 2001. <https://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm> (дата обращения: 23.03.2024).

94. Andersson, J.T. Chapter 3 Separation methods in the analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles // *Handbook of Analytical Separations*. – 2001. – Vol. 3. – P. 75–98.

95. EPA, Acid Rain Program 2001 Progress Report EPA-430-R-02-009 Clean Air Markets Program Office of Air and Radiation. – U.S. Environmental Protection Agency, 2002. – 158 p.

96. Concentrations and Toxic Equivalency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyl (PCB) Congeners in Groundwater Around Waste Dumpsites in South-West Nigeria / I. A. Ololade, I. A. Arogunrerin, N.A. Oladoja [et al.] // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2021. – Vol. 80. – P. 134–143.

97. De Boer, J. Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons/ J. De Boer, R.J. Law // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – Vol. 1000. – P. 223–251.

98. Lee, H.K. Chapter 2 Modern techniques for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons / H.K. Lee // *Handbook of Analytical Separations.* – 2001. – Vol. 3. – P. 39–74.

99. US EPA. Methods for the determination of organic compounds in drinking water supplement I, EPA/600/4-90/020: National Technical Information Service, PB91-146027. – Washington D.C. – 1990. – 36 p.

100. US EPA. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in industrial and municipal wastewaters, EPA 600/4-82-025: National Technical Information Service, PB82-258799. – Springfield, VA, 1982. – 24 p.

101. US EPA. Method 610 polynuclear aromatic hydrocarbons, PART 136 guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants; appendix A: methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, 40CFR136.1, US Environmental Protection Agency. – Washington D.C, 2005. – 25 p.

102. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments / A. Mojiri, J.L. Zhou, A. Ohashi [et al.] // *Science of The Total Environment.* – 2019. – Vol. 696. – P. 1–16.

103. Lawal, A.T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. A Review / A.T. Lawal // *Cogent Environ. Sci.* – 2017. – Vol. 3. – P. 1–89.

104. Zhang, P. Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / P. Zhang, S. Liu, X. Li, M. Zhang // *Journal of Liquid Chromatography. Related Technologies.* – 2020. – P. 1–21.

105. Polycyclic aromatic compounds (PACs) in the Canadian environment: A review of sampling techniques, strategies and instrumentation / J.M.E. Ahad, R. Macdonald, J. Parrot [et al.] // *Environmental Pollution.* – 2020. – Vol. 266. – P. 1– 17.

106. Zaater, M. Monitoring of Polychlorinated Biphenyls in Surface Water Using Liquid Extraction, GC/MS, and GC/ECD / M. Zaater, Y. Tahboub, S.Q asrawy // *Analytical Letters*. – 2005. – Vol. 38. – P. 2231–2245.

107. Li, G. Determination of polychlorinated biphenyls in water using dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry / G. Li, L. Zhang, Z. Zhang // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1204. – P. 119–122.

108. Wu, S. Liquid–liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in four different edible oils from China / S. Wu, W. Yu // *Food Chem.* – 2012. – Vol. 134. – P. 597–605.

109. Titato, G.M. Comparison between different extraction (LLE and SPE) and determination (HPLC and Capillary-LC) techniques in the analysis of selected PAHs in water samples / G.M. Titato, F.M. Lanças // *J. Liq. Chrom. Relat. Technol.* – 2005. – Vol. 28. – P. 3045–3056.

110. Shabeer, T.P.A. Optimization and validation of LLE/HPLC-DAD method to determine the residues of selected PAHs in surface water / T.P.A. Shabeer, A. Saha, V.T. Gajbhiye, S. Gupta // *Int. J. Agric. Environ. Biotechnol.* – 2013. – Vol. 6. – P. 241–248.

111. Ugwu, K. E. Analysis and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil and Plant Samples of a Coal Mining Area in Nigeria / K. E. Ugwu, P. O. Ukoha // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2016. – Vol. 96. – P. 383–387.

112. Determination of Aroclor 1254 in Water Samples Using Polystyrene–Divinylbenzene Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography / F. Shen, Y.-J. Xu, Y. Wang [et al.] // *Journal of Analysis and Testing*. – 2018. – Vol. 2. – P. 306–311.

113. Барабашин, Т.О. Практическое руководство по химическому анализу элементов водных экосистем. Приоритетные токсиканты в воде, донных отложениях, гидробионтах. / Под ред. Т.О. Барабашина. – Ростов н/Д: Мини Тайп, 2018. – 436 с.

114. EPA/600/R-95/131. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water, Supplement III (Methods 504.1, 524.2, 525.2 and 551.1). Washington: US Environmental Protection Agency, 1995. – 60 p.

115. EPA/625/R-96/010b. Compendium method TO-13A: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC–MS) / Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. 2nd Ed. Cincinnati: US Environmental Protection Agency, 1999. – 84 p.

116. EPA/600/4-84/063. Method 610 polynuclear aromatic hydrocarbons, PART 136 guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants; appendix A: methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. Washington: US Environmental Protection Agency, 2002. – 25p.

117. Agilent Application Solution Analysis of PAHs in soil according to EPA 8310 method with UV and fluorescence detection. Sonja Volk, Angelika Gratzfeld-Huesgen Agilent Technologies, Inc. Waldbronn, Germany, 2011. – 12p.

118. EPA 821-R-21-002. Method 1628. Polychlorinated Biphenyl (PCB) Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by Low-resolution GC/MS using Selected Ion Monitoring / U.S. Environmental Protection Agency // Office of Water (4303T). Office of Science and Technology. Engineering and Analysis Division. 1200 Pennsylvania Avenue, NW. Washington, DC 20460, 2021. – 88 p.

119. Forbes, P. Green sample preparation methods in the environmental monitoring of aquatic organic pollutants // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2021. – Vol.31. – P. 1–9.

120. Gałuszka, A. The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices /A. Gałuszka, Z. Migaszewski, J. Namiesnik // Trends in Analytical chemistry. – 2013. – Vol. 50. – P. 78–84.

121. Sajid, M. Combined extraction and microextraction techniques: recent trends and future perspectives / M. Sajid, J. Płotka-Wasyłka // Trends in Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 103. – P. 74–86.

122. Zhu, L. Synergistic S.F. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants / L. Zhu, S. Feng // *Chemosphere*. – 2002. – Vol. 53. – P. 459–467.

123. Ferrer, R. Optimization of an online precolumn preconcentration method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water samples (river and sea water) / R. Ferrer, J.L. Beltran, J. Guiteras // *Anal. Lett.* – 1996. – Vol. 29. – P. 159–164.

124. Delgado B. Nonionic surfactant mixtures: a new cloud-point extraction approach for the determination of PAHs in seawater using HPLC with fluorimetric detection / B. Delgado, V. Pino, H.J. Ayala, V. González, M.A. Afonso // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 518. – P. 165–172.

125. Ferrer, R. Use of cloud point extraction methodology for the determination of PAHs priority pollutants in water samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and wavelength programming / R. Ferrer, J.L. Beltrh, J. Guiteras // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – Vol. 330. – P. 199–206.

126. Sicilia, D. Anionic surfactants in acid media: a new cloud point extraction approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental / D. Sicilia, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, N. Maniasso, E.A.G. Zagatto // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 392. – P. 29–38.

127. Ageing behavior of phenanthrene and pyrene in soils: A study using sodium dodecylbenzenesulfonate extraction / Q. Zhao, L. Weise, P. Li [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 183. – P. 881–887.

128. Casero, I. An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds / I. Casero, D. Sicilia, S. Rubio, D. Pe'rez-Bendito // *Anal. Chem.* – 1999. – Vol. 71. – P. 4519–4526.

129. Merino, F. Acid-induced cloud point extraction and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solid samples / F. Merino, S. Rubio, D. Perez-Bendito // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – Vol. 962. P. 874–881.



130. Eiguren Fernández, A. Microwave-assisted extraction of organochlorine compounds in marine sediments with organized molecular systems / A. Eiguren Fernández, Z. Sosa Ferrera, J. J. Santana Rodríguez // *Column Liquid Chromatography*. – 2001. – Vol. 53. – P. 375–379.

131. Goryacheva, I.Y. Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acidinduced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate / I.Y. Goryacheva, S.N. Shtykov, A.S. Loginov, I.V. Panteleeva // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – Vol. 382. – P. 1413–1418.

132. Song, G. Application of surfactants and microemulsions to the extraction of pyrene and phenanthrene from soil with three different extraction methods / G. Song, C. Lu, J.-M. Lin // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 596. – P. 312–318.

133. Применение микроэмульсии для извлечения, концентрирования и определения десяти ПАУ из различных типов почв / Н.Г. Толмачева, М. Чжан, А.В. Пирогов и др. // *Журн. аналит. химии.* – 2017. – Т. – 72. – № 6. – С. 515–520.

134. Tseng, W.-C. Optimization of two different dispersive liquid-liquid microextraction methods followed by gas chromatography–mass spectrometry determination for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analysis in water / W.-C. Tseng, P.-S. Chen, S.-D. Huang // *Talanta*. – 2014. – Vol. 120. – P. 425–432.

135. Dueñas-Mas, M. J. Characterization of a new sustainable supramolecular solvent and application to the determination of oxy-PAHs in meat, seafood and fish tissues / M. J. Dueñas-Mas, A. Ballesteros-Gómez, S. Rubio // *Food Chemistry*. – 2023. – Vol. 405, Part A. – P. 1–9.

136. Multifunctional vesicular coacervates as engineered supramolecular solvents for wastewater treatment / A. Ballesteros-Gomez, N. Caballero-Casero, S. García-Fonseca [et al.] // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 223. – P. 569–576.

137. Algar, L. Methanetriyl- $\pi$  hydrogen bonding in nonpolar domains of supramolecular nanostructures: An efficient mechanism for extraction of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from soils / L. Algar, M. Dolores Sicilia, S. Rubio // *Journal of Chromatography A*. – 2022. – Vol. 1667. – P. 1–9.

138. Yavir, K. Ionic liquids in the microextraction techniques: The influence of ILs structure and properties / K. Yavir, K. Konieczna, Ł. Marcinkowski, A. Kloskowski // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol.130. – P. 1 – 12.

139. Yao, C. Ionic Liquids Containing the Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate Anion: a New Class of Highly Selective and Ultra Hydrophobic Solvents for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Single Drop Microextraction / C. Yao, W. R. Pitner, J.L. Anderson // *Analytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 81(12). – P. 5054–5063.

140. Determination of Trace PCB in Water by GC-MS with Ionic Liquid Based Headspace Single-Drop Microextraction under Ultrasound / W. H. Shi, Y. S. Chen, Q. W. Xiao [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 726. – P. 74–80.

141. Pena, T. Development of an ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples / T. Pena, C. Casais, C. Mejuto, R. Cela // *J. Chromatogr. A*. – 2009. – Vol. 1216. – P. 6356–6364.

142. Ionic liquid-based miniaturized aqueous biphasic system to develop an environmental-friendly analytical preconcentration method / R. González-Martín, I. Pacheco-Fernández, J.H. Ayala [et al.] // *Talanta*. – 2019. – Vol. 203. – P. 305–313.

143. Chatel, G. Avoid the PCB mistakes: a more sustainable future for ionic liquids / G. Chatel, E. Naffrechoux, M. Draye // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 324. – P. 773–780.

144. Caraseka, E. Sustainable green solvents for microextraction techniques: Recent developments and applications / E. Caraseka, G. Bernardi, D. Morelli, J. Meri // *Journal of Chromatography A*. – 2021. – Vol.1640. – P. 1–10.

145. Bintanel-Cenis, J. Critical overview on the use of hydrophobic (deep) eutectic solvents for the extraction of organic pollutants in complex matrices / J. Bintanel-Cenis, M.A. Fernandez, B. Gomara, L. Ramos // *Talanta*. – 2024. – Vol. 270. – P. 1–17.

146. Makos, P. Hydrophobic deep eutectic solvents as “green” extraction media for polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples / P. Makos, A. Przyjazny, G. Boczkaj // *J. Chromatogr. A.* – 2018. – Vol. 1570. – P. 28–37.

147. Deep eutectic solvents with low viscosity for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by dispersive liquid–liquid microextraction / Z. Li, Q. Liu, X. Lu [et al.] // *Microchemical Journal.* – 2024. – Vol. 198. – P. 1–11.

148. Basati, G. Salting out and vortex-assisted dispersive liquid– liquid microextraction based on solidification of floating organic drop microextraction (SOVADLLME-SFODME) for extraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and solid samples followed by HPLC / G.Basati, A. Mirzaei, S. Shiri // *Eurasian Chem. Commun.* – 2021. – Vol.3. – P. 726–742.

149. Switchable-hydrophilicity solvent liquid-liquid microextraction / U. Alshana, M. Hassan, M. Al-Nidawi [et al.] // *Trends in Analytical Chemistry.* – 2020. – Vol. 131. – P. 1–12.

150. Lasarte-Aragonés, G. Use of switchable solvents in the microextraction context / G. Lasarte-Aragonés, R. Lucena, S. Cárdenas, M. Valcárcel // *Talanta.* – 2015. – Vol. 131. – P. 645–649.

151. Hosseinienejad, M.S. A green dispersive liquid phase microextraction technique based on the solidification of switchable hydrophilic fatty acid for determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in aqueous samples / M.S. Hosseinienejad, H. Faraji, A. Jamshidi // *Water Sci. Technol.* – 2019. – Vol.79. – P. 93–103.

152. El-Deen, K. A. Modified  $\mu$ -QuEChERS coupled to diethyl carbonate-based liquid microextraction for PAHs determination in coffee, tea, and water prior to GC–MS analysis: An insight to reducing the impact of caffeine on the GC–MS measurement / A. K. El-Deen, K. Shimizu // *Journal of Chromatography B.* – 2021. – 1171. – P. 1–9.

153. Pino, V. Ultrasonic micellar extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments / V. Pino, J. H. Ayala, A. M. Afonso, V. González. // *Talanta.* – 2001. – Vol. 54. – P. 15–23.

154. Pino, V. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-performance liquid chromatography after microwave-assisted extraction with micellar media / V. Pino, J. H. Ayala, A. M. Afonso, V. González // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 869. – P. 515–522.

155. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction / M. Rezaee, Y. Assadi, M.-R. M. Hosseini [et al.] // *J. Chromatogr. A*. – 2006. – Vol. 1116. – P. 1–9.

156. Vortex-assisted extraction combined with dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment by high performance liquid chromatography/ G. Tseng, G. Lui, Y. Chen [et al.] // *J. Sep. Sci.* – 2012. – Vol. 35. – P. 2796–2804.

157. Kamankesha, M. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat using microwave assisted extraction and dispersive liquid–liquid microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry / M. Kamankesha, A. Mohammadia, H. Hosseinia, Z. Modarres // *Meat Science*. – 2015. – Vol. 103. – P. 61–67.

158. Avino, P. New protocol based on high-volume sampling followed by DLLME-GC-IT/MS for determining PAHs at ultratrace levels in surface water samples / P. Avino, I. Notardonato, L. Peruginib, M.V. Russo // *Microchem. J.* – 2017. – Vol. 133. – P. 251–257.

159. Vortex- and shaker-assisted liquid–liquid microextraction (VSA-LLME) coupled with gas chromatography and mass spectrometry(GC–MS) for analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in offshore produced water / J. Zheng, B. Liu, J. Ping [et al.] // *Water Air Soil Pollut.* – 2015. – V. 226. – P. 1–13.

160. Song, X. A novel method for PAHs in aqueous samples based on ultrasound-assisted solidified floating organic drop microextraction / X. Song, S. Zhang, T. Li // *IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 121. – P. 1–8.

161. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water / F. Rezaei, A. Bidari, A. P. Birjandi [et al.] // *J Hazard Mater.* – 2008. – Vol. 158. – P. 621–627.

162. Ozcan, S. Application of miniaturised ultrasonic extraction to the analysis of organochlorine pesticides in soil / S. Ozcan, A. Tor, M. Aydin // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 640. – P. 52–57.

163. Ozcan, S. Analyses of polychlorinated biphenyls in waters and wastewaters using vortex-assisted liquid–liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / S. Ozcan // *Journ. Separ. Sci.* – 2011. – Vol. 34. – P. 495–600.

164. Mansour, F.R. Solidification of floating organic droplet in dispersive liquid–liquid microextraction as a green analytical tool / F.R. Mansour, N.D. Danielson // *Talanta.* – 2017. – Vol. 170. – P. 22–35.

165. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic droplet for the determination of polychlorinated biphenyls in aqueous samples / L. Dai, J. Cheng, G. Matsadiq [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 674. – P. 201–205.

166. Binary mixed solvent-based solvent demulsification-dispersive liquid–liquid microextraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry in determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples / J. Zhu, Q. Wang, M. Li [et al.] // *Anal. Methods.* – 2017. – Vol. 12. – P. 1855–1863.

167. Determination of OCPs and PCBs in environmental water samples by GC-DLLME optimized by Response Surface Methodology / D. Hou, O. Khureldavaa, F. Zhang [et al.] // *Mong. J. Chem.* – 2019. – Vol. 20. – P. 13–23.

168. Бехтерев, В.Н. Применение экстракционного вымораживания на этапе предварительной подготовки биопроб в ГХ-МС химико-токсикологическом анализе / В.Н. Бехтерев, С.Н. Гаврилова, И.Н. Шипанов // *Судебная медицина.* – 2019. – Т. 62. – № 6. – С. 53–57.

169. Бехтерев, В.Н. Способ извлечения органических веществ из водных сред экстракцией в сочетании с вымораживанием. Патент на изобретение № 2303476 РФ // Б. и. 2007. № 21. Приоритет 27.04.2005.

170. Бехтерев, В.Н. Выделение фенолов из воды экстракционным вымораживанием / В.Н. Бехтерев // *Журн. аналит. химии.* – 2008. – Т. 63. – № 10. – С. 1045–1049.

171. Бехтерев, В. Н. Экспрессное газохроматографическое определение фенола и крезолов в воде методом экстракционно-вымораживания / В.Н. Бехтерев // Журнал Аналитической Химии. – 2023. – Т. 78. – № 6. – С. 538–545.

172. McDowall, R.D. Sample preparation for biochemical analysis / R.D. McDowall // J. Chromatogr. – 1989. – Vol. 492. – P. 3–58.

173. Marcé, R. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds / R. Marcé, F. Borrull // J. Chromatogr. A. – 2000. – Vol. 885. – P. 273–290.

174. Van Drooge, B.L. Thermal desorption gas chromatography–mass spectrometry as an enhanced method for the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter / B.L. Van Drooge, I. Nikolova, P.P Ballesta // J. Chromatogr. A. – 2009. – Vol. 1216. – P. 4030–4039.

175. Buszewski, B. Past, present, and future of solid phase extraction: A review / B. Buszewski, M. Szultka // Crit. Rev. Anal. Chem. – 2012. – Vol. 42. – P. 198–213.

176. Preparation of an aminopropyl imidazole-modified silica gel as a sorbent for solid-phase extraction of carboxylic acid compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons / N. Wang, Y. Guo, L. Wang [et al.] // Analyst. – 2014. – Vol. 139. – P. 2531–2537.

177. Luo, D. Humic acidbonded silica as a novel sorbent for solid-phase extraction of benzo[a]pyrene in edible oils / D. Luo, Q.-W. Yu, H.-R. Yin, Y.Q. Feng // Anal. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 588. P. 261–267.

178. Huang, K.-J. Ultratrace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using solid-phase extraction coupled with HPLC based on graphene-functionalized silica gel composites / K.-J. Huang, Y.-J. Liu, J. Li [et al.] // Anal. Methods. – 2014. – Vol. 6. – P. 194–201.

179. Kiss, G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography / G. Kiss, Z. Varga-Puchony, J. Hlavay // J. Chromatogr. A. – 1996. – Vol. 725. – P. 261–272.

180. Brown, J.N. Determination of colloidally associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fresh water using C18 solid phase extraction disks / J.N. Brown, B.M. Peake // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 486. – P. 159–169.

181. Krauss, M. Biomimetic extraction of PAHs and PCBs from soil with octadecyl-modified silica disks to predict their availability to earthworms / M. Krauss, W. Wilcke // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 35. – P. 3931–3935.

182. Development of extraction procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in municipal sewage sludge / U.K. Ahmad, Z. Ujang, C.H. Woon [et al.] // *Water Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 50. – P. 137–144.

183. Sun, F. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection / F. Sun, D. Littlejohn, M. David Gibson // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 364. P. – 1–11.

184. Solid-phase microextraction of PAHs from aqueous samples using fibers coated with HPLC chemically bonded silica stationary phases / Y. Liu, M.L. Lee, K.J. Hageman [et al.] // *Anal. Chem.* – 1997. – Vol. 69. – P. 5001–5005.

185. Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run / H. Dąbrowska, Ł. Dąbrowski, M. Biziuk [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – Vol. 1003. – P. 29–42.

186. Гончарова, Е.Н. Пористый графитированный углерод для разделения и концентрирования гидрофильных веществ / Е.Н. Гончарова, М.А. Статкус, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // *Журн. аналит. химии.* – 2020. – Т. 75. – № 4. – С. 291–315.

187. Multivariate analysis of a biologically activated carb (BAC) system and its efficiency for removing PAHs and aliphatic hydrocarbons from wastewater polluted with petroleum products / L. Augulyte, D. Kliugaite, V. Racys [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 170. – P. 103–110.

188. Zacharia, R. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons / R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 1–7.

189. Changes in polycyclic aromatic hydrocarbon availability in River Tyne sediment following bioremediation treatments or activated carbon amendment / E.S. Hale, P. Meynet, J. R. Davenport [et al.] // *Water Research.* – 2010. – Vol. 44. – P. 4529–4536.

190. Jonker, M.T.O. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: Solvent evaluation and implications for sorption mechanism / M.T.O. Jonker, A.A. Koelmans // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36. – P. 4107–4113.

191. Oleszczuk, P. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge / P. Oleszczuk, S. E. Hale, J. Lehmann, G. Cornelissen // *Bioresour. Technol.* – 2012. – Vol. 111. – P. 84–91.

192. Quantitative determination of PAHs in biochar: A prerequisite to ensure its quality and safe application / I. Hilber, F. Blum, J. Leifeld [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2012. – Vol. 60. – P. 3042–3050.

193. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography–mass spectrometry / J. Ma, R. Xiao, J. Li [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – Vol. 1217. – P. 5462–5469.

194. Jiménez-Soto, J.M. Evaluation of single-walled carbon nanohorns as sorbent in dispersive micro solid-phase extraction / J.M. Jiménez-Soto, S. Cárdenas, M. Valcárcel // *Anal. Chim. Acta.* – 2012. – Vol. 714. – P. 76–81.

195. Ouyang, G. SPME and environmental analysis / G. Ouyang // *Handbook of Solid Phase Microextraction.* – 2012. – Vol. 8. – P. 1–40.

196. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Porto Region (Portugal) by microwave-assisted extraction. Followed by SPME



And GC–MS / M.J. Rocha, E. Rocha, C. Cruzeiro [et al.] // *J. Chromatogr. Sci.* – 2011. – Vol. 49. – P. 695–701.

197. Nafion membrane-supported ionic liquid-solid phase microextraction for analyzing ultra trace PAHs in water samples / Y.-N. Hsieh, P.-C. Huang, I-W. Sun [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 557. – P. 321–328.

198. Wei, G.T. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions / G.T. Wei, Z. Yang, C.J. Chen // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 488. – P. 183–192.

199. Determination of PAH, PCB, and OCP in Water from the Three Gorges Reservoir Accumulated by Semipermeable Membrane Devices (SPMD) / J. Wang, Y. Bi, G. Pfister [et al.] // *Chemosphere.* – 2009. – Vol. 75. – P. 1119–1127.

200. Sanchez-Rojas, F.A Review of stir bar sorptive extraction / F. Sanchez-Rojas, C. Bosch-Ojeda, J.M. Cano-Pavon // *Chromatographia.* – 2009. – Vol. 69. – P. 79–94.

201. Kremser, A. PAL SPME Arrow – evaluation of a novel solid-phase microextraction device for freely dissolved PAHs in water / A. Kremser, M.A. Jochmann, T.C. Schmidt // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2016. – Vol. 408. – P. 943–952.

202. Koziel, J.A. Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices / J.A. Koziel, M. Odziemkowski, J. Pawliszyn // *Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 73. – P. 47–54.

203. Doong, R. Solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for the determination of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil samples / R. Doong, S. Chang, Y. Sun // *J. Chromatogr. Sci.* – 2000. – Vol. 38. – P. 528–534.

204. Eriksson, M. Determination of hydrocarbons in old creosote contaminated soil using headspace solid phase microextraction and GC–MS / M. Eriksson, J. Fäldt, G. Dalhammar, A.-K. Borg-Karlson // *Chemosphere.* – 2001. – Vol. 44. – P. 1641–1648.

205. Three-dimensional rose-like zinc oxide fiber coating for simultaneous extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by headspace solid phase microextraction / S. Zhu, M. Mu, Y. Gao [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2023. – Vol. 1711. – P. 1–9.

206. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers / H. Söderström, J. Hajšlová, V. Kocourek [et al.] // *Atmospheric Environ.* – 2005. – Vol. 39. – P. 1627–1640.

207. Advincula, R.C. Engineering molecularly imprinted polymer (MIP) materials: Developments and challenges for sensing and separation technologies / R.C. Advincula // *Korean J. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 28. – P. 1313 – 1321.

208. Ho, W.L. Analysis of smoke PAHs from selected Taiwanese cigarettes by using molecular imprinting polymers / W.L. Ho, T.C. Lin, Y.Y. Liu, J.A. Chen // *J. Environ. Sci. Health B. Part A.* – 2010. – Vol. 45. – P. 211–223.

209. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry / X. Song, J. Li, S. Xu [et al.] // *Talanta.* – 2012. – Vol. 99. – P. 75–82.

210. Krupadam, R.J. Removal of probable human carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated water using molecularly imprinted polymer / R.J. Krupadam, M.S. Khan, S.R. Wate // *Water Research.* – 2010. – Vol. 44. – P. 681–688.

211. Turiel, E. Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review / E. Turiel, A. Martin-Esteban // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 668. – P. 87–99.

212. Huang, D. Functionalized magnetic nanomaterials as solid-phase extraction adsorbents for organic pollutants in environmental analysis / D. Huang, C. Deng, X. Zhang // *Anal. Methods.* – 2014. – Vol. 6. – P. 7130–7141.

213. Shi, Z.G. Dispersive liquid–liquid microextraction coupled with dispersive  $\mu$ -solid-phase extraction for the fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples / Z.G. Shi, H.K. Lee // *Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 82. – P. 1540–1545.

214. Petersson, K. Brownian motion of aggregating nanoparticles studied by photon correlation spectroscopy and measurements of dynamic magnetic properties / K. Petersson, D. Ilver, C. Johansson, A. Krozer // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 573–574. – P. 138–146.

215. Amiri, A. Magnetic nanoparticles modified with polyfuran for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons prior to their determination by gas chromatography / A. Amiri, M. Baghayeri, M. Kashmari // *Mikrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 183. – P. 149–156.

216. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC–FLD / Y. Shi, H. Wu, C. Wang [et al.] // *Food Chem.* – 2016. – Vol. 199. – P. 75–80.

217. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ionic liquid methyl orange nanoparticles as a novel nano-adsorbent for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples / X. Liu, X. Lu, Y. Huang [et al.] // *Talanta.* – 2014. – Vol. 119. – P. 341–348.

218. Magnetic solid phase extraction based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@CTS nano adsorbent for the sensitive detection of trace polychlorinated biphenyls in environmental water samples / Y. Tian, Z. Xu, Y. Yang [et al.] // *Microchem. J.* – 2022. – Vol. 172. – P. 1–9.

219. Extraction of trace polychlorinated biphenyls in environmental waters by well-dispersed velvet-like magnetic carbon nitride nanocomposites / D. Li, J. Zhu, M. Wang [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 2017. – Vol. 1491. – P. 27–35.

220. Ultrasound-assisted magnetic SPE based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-grafted graphene for the determination of polychlorinated biphenyls in water samples / X. Cao, J. Chen, X. Ye [et al.] // *Journal of Separation Science.* – 2013. – Vol. 36. – P. 3579–3585.

221. Easy, fast and environmental friendly method for the simultaneous extraction of the 16 EPA PAHs using magnetic molecular imprinted polymers (mag-MIPs) / M. Villar-Navarro, M.J. Martín-Valero, R.M. Fernández-Torres [et al.] // *J. Chromatogr. B.* – 2017. – Vol. 1044–1045. – P. 63–69.

222. Sajid, M. Combined extraction and microextraction techniques: recent trends and future perspectives / M. Sajid, J. Płotka-Wasyłka // *Tr. Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 103. – P. 74–86.

223. Oliferova, L. On-line solid-phase extraction and high performance liquid chromatography determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using polytetrafluoroethylene capillary / L. Oliferova, M. Statkus, G. Tsysin, Y. Zolotov // *Talanta.* – 2007. – Vol. 72. – P. 1386–1391.

224. Статкус, М.А. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение полициклических ароматических углеводородов в водных растворах: выбор условий концентрирования / М.А. Статкус, Е.Н. Кадомцева, Г.И. Цизин // *Журн. аналит. химии.* – 2010. – Т. 65. – № 2. – С. 124–131.

225. Gaschromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocycles compounds, (dibenzothiophene, naphtho[b]thiophenes, benzo[b]naphthothiophenes and alkylsubstituted derivatives) on stationary phases of different selectivity / S.G. Mossner, M.J. Lopez de Alda, L.C. Sander [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 1999. – Vol. 841. – № 2. – P. 207–228.

226. Polyakova, O.V. Novel pollutants in the Moscow atmosphere in winter period: Gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry study / O.V. Polyakova, D.M. Mazur, V.B. Artaev, A.T. Lebedev // *J. Anal. Chem.* – 2013. – Vol. 68. – № 13. – P. 1099–1103.

227. Brum, D.M. Multivariate optimization of a liquid–liquid extraction of the EPA-PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection / D.M. Brum, R.J. Cassella, A.D. Pereira-Netto // *Talanta.* – 2008. – Vol. 74. – P. 1392–1399.

228. Luque de Castro, M. D. Analytical Applications of Ultrasound / edited by F. Priego Capote, M. D. Luque de Castro. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 398 p.

229. Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples / A. Saleh,

Y. Yamini, M. Faraji [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. – № 39. – P. 6673–6679.

230. РМГ 76-2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 114 с.

231. ФР.1.31.2007.03947. Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – Ростов-на-Дону: ФГУП «Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства», 2007. – 12 с.

232. Темердашев, З.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в поверхностных водах / З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина, Н.В. Киселева, Б.Д. Елецкий, Т.А. Червонная // *Журнал аналитической химии*. – 2018. – Т. 73. – № 12. – С. 897–905.

233. Swartz, M. E. *Handbook of Analytical Validation* / M. E. Swartz, I.S. Krull // Taylor & Francis Group. – 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300. Boca Raton, FL 33487-2742. – 226 p.

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

235. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения: дата введения 01.09.2018 / Росстандарт. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2018 г. – 112 с.

236. Темердашев, З.А. Хроматомасс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в почвах и донных отложениях с применением техники дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции / З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина, Т.А. Червонная // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75. – № 8. – С. 702–713.

237. ФР.1.31.2007.03548. Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов. – Ростов-на-Дону: ФГУП «Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства», 2007. – 9 с.

238. Hill, T. Statistics methods and applications / T. Hill, P. Lewicki. – StatSoft. Tulsa, OK. – 2007. – 832 p.

239. Temerdashev, Z. A new scheme of dispersive liquid-liquid microextraction of polychlorinated biphenyls having different degrees of chlorination from waters with subsequent identification by gas chromatography coupled with mass spectrometry / Z. Temerdashev, T. Chervonnaya, T. Musorina, O. Shpigun // Microchemical Journal. – 2023. – Vol.194. – 109321. – P. 1–7.

240. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки : рекомендации по межгосударственной стандартизации. – Москва : Стандартинформ, 2013. – 62 с.

241. ФР.1.31.2011.10538. Методика измерений массовых концентраций индивидуальных конгенов полихлорбифенилов в пробах природных (пресных и морских), питьевых и очищенных сточных вод методом хромато-масс-спектрометрии. – Ростов-на-Дону : ФГУП «Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства», 2011 г. – 14 с.

242. ФР.1.31.2013.16638. Массовая концентрация n-парафинов в природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых водах. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии. – Ростов-на-Дону: ФГУП «Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства», 2013. – 13 с.

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

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

245. Hassan, J. Application of Low Density Homogeneous Liquid-Liquid Extraction Combined with GC for TPH and PAH Determination in Semi-micro Solid Samples / J. Hassan, M. Izadib, S. Homayonnejad // J. Braz. Chem. Soc. – 2013. – V. 24. – P. 639–644.

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