

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



На правах рукописи

ОВСЕПЯН СЮЗАННА КАРЕНОВНА

**ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПОЧВ И ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ
УГЛЕВОДОРОДАМИ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ С ПРОБОПОДГОТОВКОЙ ПО ТЕХНИКЕ QUECHERS**

1.5.15 – Экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Краснодар – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений	5
Введение	7
1 Аналитический обзор	12
1.1 Физико-химические свойства полиароматических углеводов	12
1.2 Источники возникновения полициклических ароматических углеводов, пути деградации	15
1.3 Метаболические превращения ПАУ в организме человека	18
1.4 Влияние структуры молекулы на канцерогенную активность ПАУ, классификации их по канцерогенности	20
1.5 Почвы и донные отложения как депонирующий ПАУ экологический объект	23
1.6 Особенности определения ПАУ в почвах и донных отложениях	27
1.6.1 Пробоподготовка почв и донных отложений	27
1.6.1.1 Способы экстракции ПАУ	28
1.6.1.2 Способы очистки экстрактов почв и донных отложений	39
1.6.1.3 Способы концентрирования ПАУ	43
1.6.2 Методы определения ПАУ	44
1.7 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования	53
2 Экспериментальная часть	56
2.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы	56
2.2 Объекты исследования	58
2.3 Определение гранулометрического состава почв и донных отложений	58
2.4 Определение органического вещества почв и донных отложений	60
2.5 Определение минералогического состава почв и донных отложений	60
2.6 Приготовление рабочих растворов ПАУ	61
2.7 Подготовка проб почв и донных отложений к хроматографическому определению ПАУ	63

2.8	Хроматографическое определение ПАУ в экстрактах почв и донных отложений	64
2.8.1	Условия ГХ-МС-определения ПАУ	64
2.8.2	Условия ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ	65
3	Обсуждение результатов	67
3.1	Особенности ГХ-МС-определения ПАУ в почвах и донных отложениях с пробоподготовкой по технике QuEChERS	67
3.2	Влияние органического вещества и минералогического состава почвы на извлечение ПАУ	72
3.2.1	Определение типа исследуемых почв и донных отложений по гранулометрическому составу	72
3.2.3	Минералогический состав испытуемых образцов и определение в них органического вещества	75
3.2.4.	Извлечение ПАУ из почв и донных отложений различного типа по технике QuEChERS	80
3.3	Особенности концентрирования и хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ в почвах с высоким содержанием органического вещества	85
3.3.1	Установление состава экстрагента для извлечения ПАУ из почв с высоким содержанием органического вещества	86
3.3.2	Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция ПАУ	90
3.4	Очистка экстрактов почв сорбентами с использованием техники QuEChERS при хроматографическом определении ПАУ	95
3.4.2	Сравнение характеристик разработанной схемы анализа с иными методиками ГХ-МС-определения ПАУ в почвах	101
3.5	ВЭЖХ-определение ПАУ в почвах с пробоподготовкой по технике QuEChERS	104
3.5.2	Сравнение характеристик разработанной схемы анализа с иными методиками ВЭЖХ-ФЛД/ДМД(УФ)-определения ПАУ в почвах	108
3.6	Апробация методик определения ПАУ на реальных объектах	109
	Выводы	119

Список использованных источников	122
Приложение А	150
Приложение Б	151
Приложение В	154
Приложение Г	156

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

Наф – нафталин

2МН – 2-метилнафталин

Ацен – аценафтилен

Биф – бифенил

Аце – аценафтен

Флу – флуорен

Фен – фенантрен

Антр – антрацен

Флуор – флуорантен

Пир – пирен

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

И[1,2,3-сd]П – индено[1,2,3-сd]пирен

Б[g,h,i]П – бенз[g,h,i]перилен

Д[а,h]А – дибенз[а,h]антрацен

Пер – перилен

И[1,2,3-сd]Ф – индено[1,2,3-сd]флуорантен

Д[а,с]А – дибенз[а,с]антрацен

Б[е]П – бенз[е]пирен

Кор – коронен

1МН – 1-метилнафталин

ТФЭ – твердофазная экстракция

ДТФЭ – дисперсионная твердофазная экстракция

QuEChERS – аббревиатура Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe

ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия

ПВД – пламенно-ионизационный детектор

ФВД – фотоионизационный детектор

ВЭЖХ-ФЛД – высокоэффективная жидкостная хроматография с флуориметрическим детектированием

ДМД – диодно-матричное детектирование

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

УФ – ультрафиолетовый

ДЖЖМЭ – дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция

УЗ – ультразвуковой

УЗЭ – ультразвуковая экстракция

МВЭ – микроволновая экстракция

СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция

ПО – предел определения

П_{обн} – предел обнаружения

ГЭР – глубокие эвтектические растворители

ДХМ – дихлорметан

АЦ – ацетон

АЦН – ацетонитрил

ГЕКС – гексан

н/о – не определено

МСИ – межлабораторные сравнительные испытания

ВВЕДЕНИЕ

Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды относится к числу приоритетных задач экологического мониторинга. Эти токсиканты обладают канцерогенной, мутагенной и тератогенной активностью. Большое разнообразие техногенных и природных источников эмиссии ПАУ обуславливает их повсеместное распространение в природных средах. Химическая стабильность и липофильность ПАУ способствуют высокой устойчивости к разложению и определяют их накопление преимущественно в почвах и донных отложениях, которые считаются наиболее репрезентативными объектами для оценки уровня антропогенной нагрузки территорий. Почва выполняет ключевую роль в распределении ПАУ в экосистеме, иммобилизация этих экотоксикантов обусловлена вкладом различных факторов, среди которых наибольшее влияние оказывает органическое вещество в случае его высокого содержания.

Высокую значимость приобретает создание универсальных методик определения ПАУ в почвах и донных отложениях различного типа, обеспечивающих удовлетворительную сопоставимость результатов при экологическом мониторинге загрязнённых территорий. Существует достаточно большое число методик определения ПАУ в объектах окружающей среды, многие из которых не в должной мере учитывают влияние матрицы на извлечение целевых компонентов и характеризуются высокой продолжительностью, материалоемкостью и многоступенчатостью. Разрабатываемые методики мониторинга суперэкотоксикантов в объектах окружающей среды должны быть экспрессными, доступными, иметь удовлетворительные метрологические характеристики. Определение ПАУ в почвах усложняется их следовыми содержаниями на фоне высокой матричной нагрузки образца и, как следствие, мешающим влиянием соэкстрагируемых компонентов, низкой степенью извлечения аналитов. Поэтому актуальной задачей является проведение исследований, направленных на установление основных факторов, определяющих

полноту извлечения ПАУ из почв и донных отложений, а также создание гибких, адаптированных к особенностям исследуемых матриц методических разработок. Перспективной представляется техника QuEChERS – способ пробоподготовки, предполагающий извлечение аналитов жидкостной экстракцией и очистку экстракта дисперсионной твердофазной экстракцией (ДТФЭ). Технику QuEChERS можно рассматривать как альтернативу большинству способов пробоподготовки, поскольку она обладает схожими или улучшенными характеристиками извлечения аналитов, способствует устранению мешающего влияния компонентов матрицы, обеспечивает высокую производительность очистки.

Цель диссертационного исследования – разработка методологических подходов и аналитических схем хроматографического контроля загрязненности полиароматическими углеводородами почв и донных отложений с различным содержанием органического вещества, соответствующих требованиям экологического мониторинга.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- оценить степень извлечения ПАУ из почв и донных отложений в зависимости от минералогического состава и содержания в них органического вещества;
- изучить возможность извлечения ПАУ из почв и донных отложений по технике QuEChERS, отвечающей требованиям их хроматографического определения и экологического мониторинга;
- оценить применимость сорбентов различного состава для очистки экстрактов дисперсионной твердофазной экстракцией при определении аналитов в почвах с различным содержанием органического вещества;
- оптимизировать условия определения ПАУ методами газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим (ВЭЖХ-ФЛД) и диодно-матричным детектированием (ДМД) в различных типах почв и донных отложениях с использованием техники QuEChERS, установить их метрологические характеристики;

– апробация методик определения ПАУ в почвах и донных отложениях на реальных объектах с пробоподготовкой по технике QuEChERS.

Научная новизна. Разработаны аналитические схемы анализа различных типов почв и донных отложений для определения ПАУ методами ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД с техникой QuEChERS, адаптированные к анализируемым матрицам исследуемых объектов. Выявлены особенности применимости ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ с техникой QuEChERS при экоаналитическом контроле объектов окружающей среды.

Выявлены зависимости извлечения аналитов различного строения из почв и донных отложений от природы анализируемого объекта с применением техники QuEChERS.

Практическая значимость. Установлены методологические особенности ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ в почвах, обоснованы условия их применимости в анализе исследуемых объектов в зависимости от решаемых экоаналитических задач.

Разработаны аналитические схемы ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения 19 ПАУ различного строения в почвах и донных отложениях с использованием техники QuEChERS с учетом факторов матричного влияния (органического вещества и минералогического состава), которые позволят унифицировать алгоритм анализа в образцах различного типа.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование применимости техники ДТФЭ для очистки экстрактов из почв и донных отложений при хроматографическом определении ПАУ;
- результаты исследований влияния органоминерального состава почв и донных отложений на извлечение ПАУ различного строения;
- результаты исследований по разработке схем извлечения ПАУ из почв с высоким содержанием органического вещества с пробоподготовкой по технике QuEChERS, совмещенной с УЗ-обработкой, и последующим ДЖЖМЭ концентрированием аналитов;

- данные по влиянию сорбентов на очистку экстрактов из почв различного типа по технике QuEChERS;
- аналитические схемы ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ в почвах и донных отложениях с использованием пробоподготовки по технике QuEChERS;
- результаты апробации разработанных аналитических схем в анализе реальных объектов.

Достоверность результатов, научных положений и выводов диссертационной работы подтверждена значительным объёмом экспериментальных данных, репрезентативностью выборки анализируемых образцов, применением комплекса современных физико-химических методов определения ПАУ и органоминерального состава почв и донных отложений, согласованностью данных, полученных независимыми аналитическими методами, а также соответствием теоретически ожидаемых и экспериментально полученных результатов.

Результаты диссертационной работы обсуждены на IV Всероссийской конференции с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (г. Краснодар, 2020); VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2021); VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2023); IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2023); International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024» (г. Санкт-Петербург, 2024); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024); VII Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2025); Всероссийской научно-практической конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение

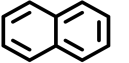
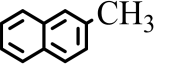
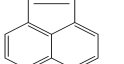
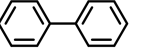
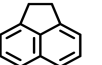
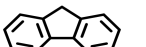
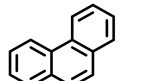
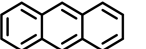
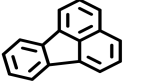
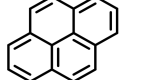
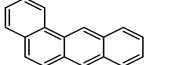
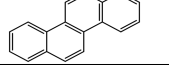
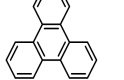
экологической безопасности населения» (г. Саратов, 2025); V Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (г. Краснодар, 2026).

Диссертационное исследование выполнялось в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ FZEN–2023–0006 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого–аналитический центр» ФГБОУ ВО «КубГУ».

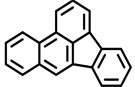
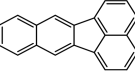
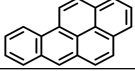
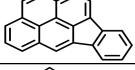
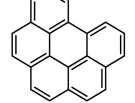
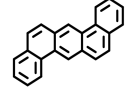
1.1 Физико-химические свойства полиароматических углеводородов

ПАУ представляют собой бесцветные, белые или бледно-желтые кристаллы, характеризуются низкой растворимостью в воде, высокими температурами плавления и кипения. Прогнозировать устойчивость ПАУ в различных средах, в том числе почвах и донных отложениях, можно по значениям коэффициентов распределения октанол:вода – K_{ow} , органический углерод почвы/вода – K_{oc} , давлению паров над твердым веществом – P_s , периоду их полураспада – $t_{1/2}$ (таблица 1) [1–4]. Из анализа данных по летучести ПАУ можно предположить, что, попадая в окружающую среду, аналиты с более низким показателем давления паров будут преимущественно накапливаться в почвах и донных отложениях, а обладающие наибольшей и средней летучестью могут переходить в газовую фазу [5–7]. Высокие значения $\log K_{ow}$ характеризуют выраженную гидрофобность и липофильность ПАУ, что обуславливает преимущественное их распределение в органическую и липидную фазы, снижение растворимости в воде и потенциальное увеличение способности к бионакоплению. Высокие значения $\log K_{oc}$, в свою очередь, свидетельствуют о высокой сорбционной способности соединений по отношению к органическому углероду почвы и, как следствие, их преимущественном накоплении в почвенной матрице и снижении миграционной способности. С ростом молекулярной массы увеличивается гидрофобность и липофильность аналита, снижается летучесть, что способствует повышению устойчивости соединений в объектах окружающей среды [8].

Таблица 1 – Физико–химические характеристики определяемых ПАУ

ПАУ	Структурная формула	Относительная молекулярная масса	Растворимость в воде, мг/л (25°C)	log K _{ow} (25°C)	log K _{oc} (25°C)	P _s , Па	t _{1/2} в почвах/ донных отложениях, дн	Температура, °C	
								плавления	кипения
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Наф		128.171	12.5 – 34.8	3.18 – 3.77	2.42 – 5.0	10.4 – 41.88	0.12 – 756 / 0.2 – > 88	80.26	217.9
2МН		142.197	20.0 – 25.4	3.70 – 4.11	3.40 – 3.93	6.31 – 10.67	– / –	34.6	241.1
Ацен		150.192	3.93 – 16.1	3.55 – 4.10	3.60 – 5.21	0.893 – 1.97	42.5 – >50/ –	91.8	280
Биф		154.207	3.87 – 10.67	3.16 – 4.29	2.94 – 5.68	0.031 – 7.60	1.5 – 7 / –	68.93	256.1
Аце		154.207	2.42 – 7.37	3.92 – 4.49	3.40 – 5.40	0.207 – 4.02	12.29 – >50/ 38.5	93.4	279
Флу		166.218	1.66 – 2.23	3.68 – 4.32	3.24 – 6.19	0.00477 – 1.133	32 – >50/ –	114.77	295
Фен		178.229	0.816 – 1.65	4.28 – 4.67	3.27 – 7.03	0.0122 – 0.464	2.5 – 2080.5/ 5.25 – 49.8	99.24	340
Антр		178.229	0.030 – 0.112	3.45 – 5.34	3.81 – 6.90	3.87*10 ⁻⁷ – 0.10	3.3 – 2883.5 / 3.21 – 25.0	215.76	339.9
Флуор		202.250	0.120 – 1.43	4.47 – 5.23	4.03 – 6.70	1.25*10 ⁻⁴ – 1.79	34 – 2847 / 8.3	110.19	384
Пир		202.250	0.032 – 1.56	4.50 – 5.52	3.47 – 7.43	1.7*10 ⁻⁴ – 0.0158	0.125 – 3102.5 / 9.6 – 365	150.62	404
Б[а]А		228.288	0.00854 – 0.044	4.98 – 5.91	5.20 – 7.53	3.87*10 ⁻⁷ – 5.47*10 ⁻⁴	4 – > 50 / 11.1	160.5	438
Хри		228.288	0.0012-0.017	5.50 – 5.91	4.0 – 7.8	5.7*10 ⁻⁷ – 4.0*10 ⁻⁴	> 5.5 – 1000 / 31.9	255.5	448
Триф		228.288	0.0307 – 0.043	4.83 – 6.27	4.0 – 7.80	3.85*10 ⁻⁷ – 1.17*10 ⁻²	– / –	197.8	425

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Б[б]Ф		252.309	0.00109 – 0.0015	5.78	5.45 – 8.02	$5.0 \cdot 10^{-8}$ – $2.12 \cdot 10^{-5}$	211 – 3285 / 42.4	168	481
Б[к]Ф		252.309	0.0008 – 0.00109	5.94 – 7.20	5.47 – 7.50	$5.20 \cdot 10^{-8}$ – $2.09 \cdot 10^{-5}$	> 50 – 3175.5 / 23.2	217	480
Б[а]П		252.309	0.000504 – 0.0061	5.78 – 7.99	4.52 – 8.50	$3.2 \cdot 10^{-7}$ – $1.12 \cdot 10^{-4}$	2 – 2993 / 19.5	181.1	495
И[1,2,3-сd]П		276.330	0.00019 – 0.0023	6.72 – 8.20	8.00	$1.00 \cdot 10^{-8}$ – $2.32 \cdot 10^{-7}$	– / –	162	–
Б[g,h,i]П		276.330	0.000137 – 0.00083	6.22 – 7.10	6.20 – 9.20	$7.51 \cdot 10^{-9}$ – $7.20 \cdot 10^{-6}$	> 50 – 3321.5 / –	272.5	–
Д[а,h]А		278.346	0.00056 – 0.0025	6.50 – 7.11	3.75 – 8.50	$3.70 \cdot 10^{-10}$ – $2.51 \cdot 10^{-7}$	361 – 940 / –	269.5	524

Наф – нафталин, 2МН – 2-метилнафталин, Ацен – аценафтилен, Биф – бифенил, Аце – аценафтен, Флу – флуорен, Фен – фенантрен, Антр – антрацен, Флуор – флуорантен, Пир – пирен, 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, И[1,2,3-сd]П – индено[1,2,3-сd]пирен, Б[g,h,i]П – бенз[g,h,i]перилен, Д[а,h]А – дибенз[а,h]антрацен

1.2 Источники возникновения полициклических ароматических углеводородов, пути деградации

Для реализации действенного контроля над выбросами и предотвращения санитарных рисков необходима идентификация источников происхождения токсикантов. Образование ПАУ возможно как в результате разнообразных природных, так и техногенных процессов. На характер их распределения в окружающей среде непосредственно влияет совокупность географических особенностей, гидрологических условий, структуры землепользования и антропогенной деятельности [9].

К числу естественных источников образования ПАУ относят извержения вулканов, ландшафтные (природные) пожары, углеводородные аномалии в зонах тектонической активности, например, выходы нефти на поверхность, скопления у газонефтяных и рудных месторождений и их потоки, эрозию осадочных пород, содержащих нефтяные углеводороды, биоконверсию органических материалов и др., однако их вклад на фоне техногенного воздействия менее выражен [10–12].

Стремительное развитие индустриализации и урбанизации способствует высокому вкладу антропогенного фактора в распространение ПАУ в объектах окружающей среды. Техногенные источники условно можно разделить на *промышленные* – производства чугуна, стали, алюминия, каменноугольного пека, шин, красителей, пестицидов, выбросы целлюлозно-бумажной и асфальтобетонной промышленности, тепловых электростанций, мусоросжигательных установок, отходы нефтеперерабатывающих производств, аварийные разливы нефти и нефтепродуктов при их транспортировке и хранении, газификация угля; *бытовые* – приготовление пищи, использование противомоскитных спиралей, сжигание угля, мусора, древесины, сигаретный дым; *передвижные* – выбросы наземных, водных, воздушных транспортных средств; *сельскохозяйственные* – применение пестицидов, сжигание сельскохозяйственных отходов на открытом воздухе [12–16].

В зависимости от происхождения все источники ПАУ разделяют

на пирогенные, петрогенные и биогенные. Пирогенные ПАУ образуются в результате неполного сгорания органических материалов в условиях высоких температур (350–1200°C) при отсутствии кислорода или его низком содержании. Петрогенные ПАУ поступают в окружающую среду посредством хранения, транспортировки, использования и утечек нефти и нефтепродуктов, при выветривании горных пород. Биогенные ПАУ могут синтезироваться микроорганизмами, фитопланктоном, водорослями и растениями, а также образуются в процессе микробиологической трансформации органического вещества [11, 13, 17]. Наибольший вклад в эмиссию ПАУ как в случае природных, так и антропогенных источников вносят процессы неполного сгорания органических материалов, наименьший – источники биогенного происхождения, тем не менее для отдельных экосистем их локальный вклад может оказаться значимым [11, 18]. Низкотемпературные процессы способствуют в основном образованию низкомолекулярных ПАУ (2–3 кольца), высокотемпературные – высокомолекулярных (4 и более колец), преимущественно незамещенных [19].

Для установления потенциального источника происхождения ПАУ применяют различные подходы, в том числе диагностические соотношения, многомерный статистический анализ (метод главных компонент, факторный и кластерный анализы), анализ стабильных изотопов углерода [20–22, 23, 24]. Широкое распространение получил метод диагностических соотношений, чаще всего их рассчитывают по изомерным ПАУ ввиду предполагаемой схожести физико-химических свойств и, следовательно, идентичного поведения в процессе переноса от источника к депонирующему объекту и стабильности соотношения, однако данное мнение неоднозначно [21, 25, 26]. В практических целях используют такие индикаторные пары, как флуорантен/ (флуорантен + пирен), индено[1,2,3-cd]пирен/ (индено[1,2,3-cd]пирен + бенз[g,h,i]перилен), антрацен/(антрацен + фенантрен), бенз[a]пирен/ бенз[g,h,i]перилен, бенз[a]антрацен/ (бенз[a]антрацен + хризен), соотношение суммарного содержания низкомолекулярных и высокомолекулярных ПАУ [23, 24, 27–40]. Определение источника контаминации с применением такого подхода

предполагает, что соотношение ПАУ остается неизменным на протяжении всего атмосферного переноса и не учитывает возможных трансформаций компонентов индикаторной пары, поэтому достоверность метода вызывает сомнения, в особенности с использованием соотношений, включающих более летучие и химически нестабильные аналиты [22, 36, 41]. Для повышения информативности и надежности результата зачастую используют одновременно несколько различных методов диагностики.

Значимая часть ПАУ, присутствующих в природных средах, аккумулируется в почвах в результате сухого и мокрого осаждения, сброса сточных вод и утилизации твердых отходов [42]. В почвах ПАУ подвергаются биологической деградации и абиотическим процессам (химическому окислению, прямой и непрямой фотодegradации, испарению, выщелачиванию, сорбции, полимеризации). Интенсивность этих процессов определяется множеством различных факторов, в том числе температурой, содержанием кислорода, влажностью, рН, размером частиц и пор, типом почвы, ее органоминеральным составом, физико-химическими свойствами ПАУ, их структурой, биодоступностью и концентрацией [11, 42, 43]. Светочувствительность сорбированных на твёрдых частицах ПАУ зависит также от природы адсорбирующей поверхности. К примеру, было выявлено [44], что бенз[а]пирен и антрацен, адсорбированные золой, устойчивы к фотолизу, в то время как сорбированные на оксиде алюминия достаточно эффективно деградируют при облучении.

Биоремедиация вызывает особый интерес как метод очистки объектов окружающей среды от стойких органических поллютантов, однако она может сопровождаться образованием более токсичных и биодоступных метаболитов, что требует изучения характера образующихся продуктов трансформации [43, 45, 46]. При микробной деградации ПАУ зачастую образуются цис-дигидродиолы, которые далее могут окисляться до катехолов с последующим расщеплением ароматического кольца. При ферментативном окислении также могут формироваться хиноны, кетоны, гидроксильированные производные и карбоновые

кислоты, для некоторых ПАУ, включая бенз[а]пирен, описано образование диольных и хиноидных производных [43, 46, 47]. Абиотическая трансформация может сопровождаться образованием кислородсодержащих соединений, включая хиноны и эпоксиды, при фотохимическом окислении процессы могут протекать непосредственно под действием света или опосредованно через активные формы кислорода, а химическое окисление может приводить к формированию продуктов частичного окисления. Кроме того, взаимодействие ПАУ с компонентами почвы может приводить к их связыванию с матрицей и образованию неэкстрагируемых остатков [41, 42, 45, 47], вследствие чего снижение концентрации экстрагируемых соединений не всегда свидетельствует об их разрушении. Некоторые продукты трансформации характеризуются выраженной биологической активностью. В частности, образующиеся хиноны способны вступать в окислительно-восстановительные реакции с генерацией активных форм кислорода, тогда как диол-эпоксиды отдельных ПАУ образуют ковалентные аддукты с молекулами ДНК [46, 47].

1.3 Метаболические превращения ПАУ в организме человека

Проникновение ПАУ в организм возможно посредством органов дыхания, кожных покровов, по трофическим цепям и трансплацентарным путем. В организме ксенобиотики подвергаются биотрансформации, первичная цель которой заключается в детоксикации, однако в результате возможна генерация реакционноспособных продуктов. ПАУ метаболически активируются в клетках по трём основным путям: диол-эпоксидному, радикал-катионному и альдо-кеторедуктазному (о-хиноновому). Посредством цитохрома P450 бенз[а]пирен может метаболизироваться с образованием эпоксидных, диольных и диол-эпоксидных продуктов. Первоначально такое взаимодействие включает эпексидирование в наиболее реакционноспособных центрах, что приводит к образованию бенз[а]пирен-7,8-эпоксида, который подвергается нуклеофильной атаке воды с образованием водорастворимого бенз[а]пирен-7,8-диола,

что облегчает его выведение. Диол может подвергаться дальнейшему эпексидированию с образованием BPDE (бенз[а]пирен-7,8-диол-9,10-эпоксид) – электрофильного метаболита, характеризующегося высокой реакционной способностью. Образовавшийся агент ковалентно связывается с пуриновыми основаниями (аденин, гуанин) молекул ДНК в результате нуклеофильной атаки, формируются аддукты различной структуры, которые блокируют репликативную активность ДНК–полимераз, следовательно, происходит повреждение ДНК. Пероксидазы цитохрома P450 могут инициировать одноэлектронное окисление ПАУ, что способствует образованию короткоживущих и реакционноспособных радикал-катионов. Под действием дигидродиолдегидрогеназы дигидродиолы ПАУ окисляются до нестабильных катехолов, которые автоокисляются до *o*-хинонов с генерацией супероксидного анион-радикала и пероксида водорода. *o*-Хиноны вызывают окислительное повреждение ДНК через NADPH-зависимый редокс-цикл с образованием активных форм кислорода. В том числе они способны образовывать стабильные и депуринирующие аддукты, которые могут обладать мутагенным потенциалом [48–51].

ПАУ оказывают канцерогенное, генотоксичное, цитотоксичное, нефротоксичное, кардиотоксичное, окулотоксичное, гемотоксичное, нейротоксичное, гепатотоксичное, иммунотоксичное, тератогенное и мутагенное действие на человеческий организм. Отмечено негативное влияние полиароматических углеводов на репродуктивную систему человека. Выраженность токсического действия ПАУ определяется способом поступления, продолжительностью воздействия, концентрацией, химической структурой соединений, исходным состоянием здоровья человека [13, 16, 22, 49, 52, 53]. В экосистеме ПАУ присутствуют в виде многокомпонентных смесей, включающих канцерогенные и неканцерогенные компоненты. Попадая в организм, несколько веществ могут конкурировать за рецепторы или метаболизирующие ферменты, такое синергическое действие может приводить к коканцерогенным или хемопревентивным эффектам [54].

1.4 Влияние структуры молекулы на канцерогенную активность ПАУ, классификации их по канцерогенности

Степень канцерогенности ПАУ зависит от количества бензольных колец в молекуле и их расположения. Соединения, имеющие 4–7 бензольных конденсированных колец, как правило, обладают наибольшей канцерогенностью. Выделены зоны, придающие ПАУ канцерогенную активность: стерически затрудненные «bay»- и «fjord»-области, образованные угловой конденсацией бензольных колец, и метилированная «bay» – область (рисунок 1) [48, 51, 54].

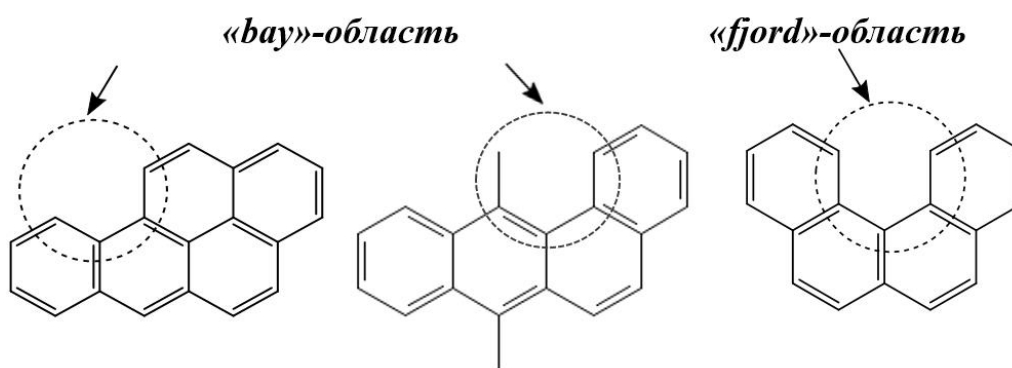


Рисунок 1 – Структурные фрагменты ПАУ, способствующие образованию канцерогенных метаболитов

На канцерогенную активность также оказывает влияние количество и положение алкильных заместителей, введением которых в ароматическое ядро можно добиться увеличения либо уменьшения активности. К примеру, монозамещенные производные 1,2-бензантрацена (рисунок 2), которые образуются при введении метильной группы в одно из основных бензольных колец (а, б, с), могут обладать большей канцерогенностью, чем неметилированный, особенно ярко наблюдается увеличение канцерогенной активности при образовании 5-, 9- или 10-метилпроизводных 1,2-бензантрацена. При увеличении числа метильных групп до трех включительно канцерогенность 1,2-бензантрацена в целом повышается. Диметилзамещенные производные могут быть более канцерогенны, чем монометилзамещенные, но менее канцерогенны,

чем триметилзамещенные, однако существуют и исключения, 5,8- и 3,9-диметилзамещенные производные не обладают канцерогенной активностью. Введение четвертой метильной группы в конденсированную систему ведет к снижению канцерогенной активности соединений. Полностью лишиться канцерогенности могут монометилзамещенные производные, имеющие метильную группу во внешнем бензольном кольце (d) [55].

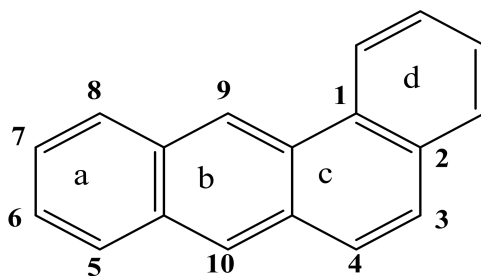


Рисунок 2 – Молекула 1,2 – бензантрацена

Существуют различные классификации для оценки токсичности индивидуальных ПАУ, среди них: фактор токсической эквивалентности TEF (toxic equivalent factor) – оценка токсичности индивидуальных ПАУ проведена относительно бенз[а]пирена; классификация международного агентства по изучению рака IARC (International Agency for Research on Cancer); классификация по канцерогенности 16 приоритетных ПАУ Агентства по охране окружающей среды США – US EPA (US Environmental Protection Agency) (таблица 2) [22, 46, 56, 57]. Формирование перечня из 16 ПАУ обусловлено коммерческой доступностью аналитических стандартов, повсеместной распространенностью соединений в окружающей среде и токсическим потенциалом соединений.

Таблица 2 – Классификации 16 приоритетных ПАУ по канцерогенности

ПАУ	Классификация		
	TEF	IARC ¹	EPA ²
Нафталин	0.001	2B	C
Аценафтилен	0.001	–	D
Аценафтен	0.001	3	D
Флуорен	0.001	3	D
Фенантрен	0.001	3	D
Антрацен	0.01	3	D
Флуорантен	0.001	3	D
Пирен	0.001	3	D
Бенз[а]антрацен	0.1	2B	B2
Хризен	0.01	2B	B2
Бенз[б]флуорантен	0.1	2B	B2
Бенз[к]флуорантен	0.1	2B	B2
Бенз[а]пирен	1.0	1	B2
Индено[1,2,3-сd]пирен	0.1	2B	B2
Дибенз[а, h]антрацен	1.0/ 5	2A	B2
Бенз[g, h, i]перилен	0.01/ 0.1	3	D

¹1 – канцерогенный для человека; 2A – скорее всего канцерогенный; 2B – возможно канцерогенный; 3 – не классифицируется как канцерогенный;

²А – канцерогенный для человека; B1, B2 – скорее всего канцерогенный; C – возможно канцерогенный; D – не классифицируется по канцерогенности; E – неканцерогенный

Допустимые уровни содержания ПАУ в почве в различных странах неоднозначны, что обусловлено расхождением систем классификации и стандартов качества окружающей среды [58]. В связи с этим актуализируется задача разработки методологий, учитывающих региональную экологическую обстановку и законодательную специфику. На территории РФ маркером загрязненности почв полиароматическими УВ принят бенз[а]пирен ввиду выраженной токсичности соединения. Его предельно-допустимая концентрация (ПДК) в почвах установлена нормативом и составляет 0.02 мг/кг [59].

1.5 Почвы и донные отложения как депонирующий ПАУ экологический объект

Почвы и донные отложения являются основными депонирующими элементами экосистемы для ПАУ, считаются представительными объектами для целей экологического контроля исследуемых территорий. Агрегации и устойчивости ПАУ в таких средах способствуют их гидрофобность, липофильность, замедленная микробиологическая трансформация и наличие конденсированной многоядерной ароматической структуры [60–62]. Содержание ПАУ в почвах и донных отложениях варьирует в широком диапазоне – от единиц до сотен тысяч мкг/кг (таблица 3), высокие концентрации зачастую характерны для промышленных зон и территорий с интенсивной транспортной и хозяйственной нагрузкой. В результате антропогенного воздействия полиароматические углеводороды преимущественно концентрируются в поверхностном слое почвы, при этом ограниченность вертикальной миграции наиболее выражена у высокомолекулярных аналитов [63–65]. Контроль полиаренов в донных отложениях является неотъемлемой частью экологического мониторинга водных систем, данные поллютанты практически консервируются в донных отложениях, так как преимущественно находятся в адсорбированном виде на поверхности различных взвешенных микрочастиц, оседающих со временем [66]. При этом низкомолекулярные ПАУ могут равномерно распределяться на границе раздела воды и донных отложений, что объясняется меньшей гидрофобностью и меньшим размером молекул [67].

Для оценки уровня антропогенной нагрузки на территорию может быть использована градация суммарного загрязнения ПАУ, предложенная [68] (мкг/кг): 0–100 – низкий, 100–1000 – умеренный, 1000–5000 – высокий, >5000 – очень высокий или [69]: <200 – незаягрязненные, 200–600 – слабозагрязненные, 600–1000 – загрязненные, >1000 – сильнозагрязненные.

Таблица 3 – Данные о содержании ПАУ в почвах и донных отложениях различных стран и регионов

Объект	Глубина отбора, см	Место отбора	Кол-во точек отбора, шт	ПАУ	Диапазон суммарного содержания, мкг/кг	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7
Почва	0 – 20	металлургический завод Daye Smelter, Восточный порт, Западный порт, озера Саньлицы и Иньцзя (Дае, Китай)	17	16	44.62–2547	[67]
ДО*	0 – 20		14		44.52–6040	
Почва	0 – 20	район озера Цинхай (Китай)	89	16	169.00–638.94	[70]
Почва	0 – 10	электростанции Датун, Хуажунь, Датан, Яочжуан, Цюаньтай, завод Хуамэй (Сюйчжоу, Китай)	23	15	164.87–3494.81	[71]
Почва	0 – 10	регион по производству кокса (Шаньси, Китай)	36	16	247–1.41*10 ³	[72]
Почва	0 – 20 20 – 50 50 – 100	угольный разрез Пиншуо (Шаньси, Китай)	11	16	(2.16–33.52)*10 ³ (0.23–36.90)*10 ³ (0.06–36.46)*10 ³	[73]
Почва	0 – 10	парки, открытые игровые площадки (Крушевац, Сербия)	18	16	14.0–121	[63]
Почва	0 – 10	пришкольные территории, детские площадки (Крагуевац, Сербия)	44	15	38–3136	[74]
Почва	0 – 20	сельхозугодья вблизи промышленного парка Мидун (Урумчи, Китай)	51	16	2.32–225.11	[75]
Почва	0 – 10 25 – 35 50 – 60	мангровый эстуарий реки Ипожука (Пернамбуку, Бразилия)	8	16	95.61–2358.39 91.96–257.40 31.08–410.77	[64]
Почва	0 – 30	рисовые поля (Кахамарка, Перу)	97	15	22.02–130.55	[76]
ДО	0 – 5	бассейн реки Ляохэ (Китай)	50	16	92.2–295635.2	[77]
Почва	5 – 20	Глазго (Великобритания)	84	16	(1.53–653)*10 ³	[78]
ДО	0 – 10	река Суммам (Алжир)	8	16	1862.75–22939.98	[79]
ДО	0 – 5	Беневенто (Италия)	64	16	9.50–1188	[80]
ДО	0 – 5	река Селе (Италия)	10	16	331.75–871.96	[81]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
Почва	0 – 10	общественные сады (Нью-Йорк, США)	69	16	0.12–149.5	[82]
Почва	0 – 20	окраины сельских нас-х пунктов ¹ , полигоны твердых бытовых отходов (рекультивированные ² , действующие ³ , закрытые ⁴), техногенно-загрязнённые ⁵ участки (Ростовская область, Россия)	20	13	146.6–4786.7 среднее сод-е: ¹ 195.1 ² 342.2 ³ 468.7 ⁴ 2720.7 ⁵ 2248.0	[83]
ДО	0 – 5	залив Петра Великого, Японское море (Россия)	50 19 29 33	16	медианная конц-я (размер частиц): 1331 (<32 мкм) 551 (32–63 мкм) 164 (63–125 мкм) 37 (125–500 мкм)	[84]
Почва	0 – (55 – 200)	участки разливов бурового шлама, вдоль трассы зимника, на фоновых участках вне зоны влияния инфраструктуры месторождений (Западная Сибирь, Россия)	39 84	16	горизонты органогенные 91–22114 иллювиальные <1.2–2855	[85]
Почва	0-5	промышленные, парковые, жилые зоны (Москва, Россия)	35	16	188–8521	[86]
Почва	0 – 5 0 – 30 30 – 50 0 – 30 30 – 50 0 – 30 30 – 50 0 – 30 30 – 50	лесной участок ¹ , 20-летняя залежь ² , 10-летняя залежь ³ , пашня ⁴ (Тверская область, Россия)	5 5 5 17 9 13 7 9 9	11	¹ 38–87 25–49 9–23 ² 43–767 49–459 ³ 11–195 29–377 ⁴ 18–43 15–89	[87]
Почва	0–10	район энергетики и тяжелой промышленности: промышленная зона ¹ , жилые районы ² , сельскохозяйугодья ³ , экологическая зона ⁴ (Тайюань, Китай)	70	16	среднее сод-е: ¹ 2086±1252 ² 1835±1695 ³ 648.6±530.5 693.8±412.6 ⁴ 320.8±200.8	[88]

ДО* – донные отложения

Интенсивность сорбции полиаренов в почвах и донных отложениях во многом зависит от состава органоминеральной матрицы объекта исследования.

Органическое вещество почвы и донных отложений представляет собой многокомпонентную неоднородную смесь, высокая доля в которой приходится на гетерополимерные соединения и/или супрамолекулярные сочетания гуминовых веществ (фульвокислоты, гуминовые кислоты и гумины) [89]. Связывание полиароматических углеводов почвой может быть обусловлено ароматической и алифатической природой фрагментов матрицы образца, наличием частиц аморфного углерода (древесный уголь, сажа). Механизм сорбции полиароматических углеводов органическим веществом почвы может быть основан на силах Ван-дер-Ваальса, гидрофобных взаимодействиях, образовании комплексов с переносом заряда в результате π - π электронного донорно-акцепторного взаимодействия [90–94]. С увеличением доли органического углерода в почве и донных отложениях накопление ПАУ различного строения повышается [95, 96]. Снижение pH почвы может способствовать повышению степени сорбции ПАУ органическим веществом. Данное явление объясняется увеличением акцепторных свойств молекул гуминового вещества ввиду протонирования некоторых функциональных групп, впоследствии это приводит к повышению степени их взаимодействия с ПАУ – донорами π -электронов [97]. Также имеется предположение [98], что такая зависимость обусловлена снижением полярности заряженных участков органического вещества и глинистых минералов почвы, что способствует повышению их гидрофобности и, следовательно, интенсивности взаимодействия с неполярными органическими поллютантами. По мере уменьшения доли органического углерода в почве, на сорбцию ПАУ возрастает влияние иных факторов, среди которых минералогический состав объекта. Такие взаимодействия обусловлены Ван-дер-Ваальсовыми силами, связями типа катион– π на поверхности или в порах глинистых минералов. Чем меньше гидратированность катиона, тем больше вероятность его взаимодействия с донорными ароматическими системами ПАУ. Иммобилизация ПАУ глинистой фракцией почвы и донных отложений зависит от удельной площади поверхности минерала и его катионообменной емкости. Для набухающих глинистых

минералов – смектитов – возможно образование квазикристаллов, что способствует физическому захвату полиаренов в межплоскостном пространстве [99, 100]. Повышению сорбции низкомолекулярных ПАУ может способствовать присутствие карбонатов в минералогическом составе матрицы объекта исследования [101].

Таким образом, большая часть ПАУ при осаждении адсорбируется на поверхности минералов и органического вещества матрицы почв и донных отложений, низкомолекулярные аналиты могут растворяться в поровой воде. В процессе дальнейшего распределения некоторые ПАУ могут мигрировать в пористые каналы внутри органо-минеральных комплексов или в плотные стеклообразные фазы органического вещества, инкапсулироваться в минеральной матрице [102].

1.6 Особенности определения ПАУ в почвах и донных отложениях

Определение полиароматических углеводородов осуществляют с использованием инструментальных методов, характеризующихся высокой чувствительностью и селективностью. Такие требования обоснованы многокомпонентностью матриц почв и донных отложений и низким уровнем фонового содержания аналитов. Данные факторы обуславливают необходимость тщательной оптимизации условий извлечения аналитов ввиду контроля суперэкотоксикантов на уровне следовых концентраций и для минимизации влияния «тяжелой» матрицы объекта исследования на результаты качественного и количественного анализа. К разрабатываемым схемам экологического мониторинга суперэкотоксикантов предъявляются требования экспрессности, простоты реализации, универсальности, достоверности результатов анализа [103].

1.6.1 Пробоподготовка почв и донных отложений

Одним из ключевых и самым трудоемким этапом исследования почв

и донных отложений является пробоподготовка, которая зачастую предопределяет корректность результатов анализа. Сложность определения ПАУ в почвах и донных отложениях обусловлена многокомпонентностью их матриц, анализ может быть осложнён как интерференцией соэкстрагируемых компонентов, так и низким извлечением аналитов из-за удерживания. Несмотря на высокую эффективность физико-химических методов, применяемых для детектирования ПАУ, проблема избирательного извлечения аналитов остается актуальной.

1.6.1.1 Способы экстракции ПАУ

Подготовка проб почв и донных отложений представляет собой комплекс последовательных процедур, включающих высушивание, гомогенизацию исследуемых образцов, экстракционное выделение целевых компонентов, зачастую последующую очистку экстрактов от соэкстрагируемых веществ и концентрирование аналитов.

Для извлечения ПАУ из почвенной матрицы традиционно используют аппарат Сокслета, также известны иные, более экспрессные методы извлечения аналитов: ультразвуковая (УЗ), микроволновая экстракции (МВЭ), жидкостная экстракция под действием высокого давления, сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), экстракция субкритической водой [104–106].

Экстракция в аппарате Сокслета имеет простое аппаратное оформление и может способствовать эффективному извлечению ПАУ из почв и донных отложений, однако в настоящее время применяется редко. Ключевыми недостатками экстракции Сокслета являются низкая селективность, большой расход экстрагента и высокая продолжительность, вплоть до нескольких суток, что ограничивает ее применение для целей оперативного мониторинга и скрининговых исследований состояния почв (таблица 4).

Таблица 4 – Способы определения ПАУ в почвах и донных отложений с использованием экстракции Сокслета

Объект	ПАУ	Предварительная подготовка	Экстракция	Метод анализа	Степень извлечения, %	$\frac{\text{Побн}}{\text{ПО}}$, мкг/кг	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8
ДО	16	Лиофилизация при -40°C, 24 ч	2 г образца, 100 мл дихлорметана, 8 ч; упаривание до 1 мл, продувка азотом	ВЭЖХ-ФЛД	78–107 для Наф-d ₈ , Антр-d ₁₀ , Хри-d ₁₂ , Пер-d ₁₂	$\frac{0.1 - 2.1}{-}$	[107]
Почва	16	Лиофилизация, просеивание (<2 мм), измельчение	10 г образца, 2 г меди, 200 мл смеси гексан:дихлорметан (1:3), 24 ч; упаривание до 4 мл, очистка на колонке с силикагелем и оксидом алюминия (2:1, 30 см × 10 мм), элюирование 70 мл смеси гексан:дихлорметан (7:3), упаривание до 0.5 мл в токе азота	ГХ-МС	82–101 для Наф-d ₈ , Аце-d ₁₀ , Фен-d ₁₀ , Хри-d ₁₂ , Пер-d ₁₂	$\frac{0.25 - 5.1}{-}$	[108]
ДО	16	Лиофилизация, измельчение, просеивание (<80-mesh)	200 мл дихлорметана, 72 ч; упаривание до 1 мл на роторном испарителе, очистка на колонке с 2 г оксида алюминия и 2 г силикагеля, элюирование 15 мл изогексана, 5 мл смеси изогексан:дихлорметан (9:1), 20 мл смеси изогексан:дихлорметан (4:1), упаривание до 1 мл на роторном испарителе, после до 100 мкл в токе азота	ГХ-МС	57–109 для Наф-d ₈ , Ацен-d ₁₀ , Фен-d ₁₀ , Хри-d ₁₂ , Пер-d ₁₂	-	[109]
Почва	16	Высушивание, перемешивание, просеивание	20 г образца, дихлорметан, 48 ч; упаривание, перерастворение в гексане, очистка на колонке с оксидом алюминия (3 см), силикагелем (3 см), Na ₂ SO ₄ (1 см), элюирование 50 мл смеси дихлорметан:гексан (1:1), упаривание до 20-25 мкл в токе азота	ГХ-МС	70–72 для Аце-d ₁₀ , Фен-d ₁₀ , Хри-d ₁₂ , Пер-d ₁₂	$\frac{-}{0.1}$	[110]
ДО					70–84 для Аце-d ₁₀ , Фен-d ₁₀ , Хри-d ₁₂ , Пер-d ₁₂	$\frac{-}{0.05}$	
ДО	16	Лиофилизация 48 ч, просеивание	1 г образца, 100 мл смеси гексан:дихлорметан (1:1), 24 ч; упаривание на роторном испарителе, очистка на картридже с 5 г оксида алюминия, элюирование 2×100 мл смеси гексан:дихлорметан (10:1 и 2:1), упаривание до 0.5 мл на роторном испарителе, после в токе азота, перерастворение в 250 мкл гексана	ГХ-МС	<20–112	-	[111]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8
Почва	16	Высушивание на воздухе, просеивание (<70-mesh)	5 г образца с добавлением 5 г Na ₂ SO ₄ , 100 мл смеси ацетон:гексан (1:1), 15 ч; упаривание на роторном испарителе, перерастворение в гексане, очистка на колонке с 10 г силикагеля (30 см × 10 мм) и 2 см Na ₂ SO ₄ , элюирование 30 мл гексана (алифатическая фракция), 35 мл дихлорметана (ПАУ, ДДТ, ГХЦГ), упаривание до 1 мл, перенос в концентратор Кудерна-Даниша, трижды смывали гексаном, упаривали в токе азота до 1 мл	ГХ-МС	69–116; 61–124 для Наф-d ₈ , Аце-d ₁₀ , Ант-d ₁₀ , Хри-d ₁₂ , Пер-d ₁₂	$\frac{0.29-1.02}{0.97-3.40}$	[112]
Почва	16	Высушивание, гомогенизация, просеивание (<0.15 мм)	2 г образца, 65 мл смеси гексан:ацетон (1:1), 24 ч; упаривание досуха на роторном испарителе, перерастворение в 2 мл циклогексана, очистка 0.5 мл экстракта на колонке с силикагелем, элюирование смесью гексан:ацетон (1:1), отбрасывали 1 мл, собирали последующие 2 мл, упаривание в токе азота, перерастворение в 2 мл ацетонитрила	ВЭЖХ- ФЛД/ ДМД	<40–96	мкг/л ДМД (16 ПАУ): $\frac{1.0-9.5}{-}$ ФЛД (15 ПАУ): $\frac{0.01-0.1}{-}$	[113]

Жидкостная экстракция под давлением (ускоренная экстракция растворителем) заключается в извлечении аналитов из твердой пробы в герметичных стальных ячейках под давлением порядка 7–20 МПа при температурах от 50 до 200°C [114]. В данных условиях вязкость растворителя снижается, за счёт чего ускоряется процесс его диффузии, следовательно, аналиты экстрагируются быстрее, повышенное давление препятствует вскипанию растворителя. Внутри ячейки поддерживается инертная атмосфера, что предотвращает возможное разложение образца [115].

Микроволновая экстракция предполагает извлечение определяемых соединений под действием теплового излучения, возникающего в микроволновом поле с частотой порядка от 0.3 до 300 ГГц, это способствует быстрому нагреву экстракционной системы и повышению эффективности извлечения ПАУ [116].

Субкритическая экстракция водой предполагает её использование в качестве экстрагента в области высоких температур 100–300°C и высокого давления порядка 50 атм, однако указанные параметры не должны превышать критических – 374°C, 218 атм. Такие условия способствуют изменению диэлектрической проницаемости воды до значений, близких к диэлектрической проницаемости ацетонитрила и метанола, тем самым заменяя органические растворители [117, 118].

В основе сверхкритической флюидной экстракции – использование растворителя в сверхкритическом состоянии, чаще всего в данных целях применяют диоксид углерода (критические параметры – 31°C, 75 атм). Сверхкритическая среда сочетает преимущества газов (невысокая вязкость, высокая скорость диффузии) и жидких растворителей (высокая плотность, хорошая растворяющая способность). Варьирование давления и температуры системы, модифицирование флюида небольшим количеством селективных растворителей способствует повышению эффективности извлечения аналитов [119].

Самым простым в исполнении из перечисленных альтернативных экстракционных методов является УЗ-экстракция, в оптимальных условиях

данный метод не уступает остальным по эффективности. УЗ–экстракция основана на распространении волны в жидкости, в результате чего возникает переменное звуковое давление амплитудой порядка нескольких атмосфер. Данное явление способствует попеременному сжатию и растяжению жидкости. В фазе разрежения происходит возникновение кавитационных пузырьков, которые захлопываются в фазе сжатия. Захлопывание сопровождается возникновением больших локальных давлений, происходит образование интенсивных ударных волн в жидкости, что способствует интенсификации процесса извлечения [120]. УЗ–обработку зачастую проводят в условиях комнатной температуры, что предотвращает потери наиболее летучих фракций ПАУ. Избыточное воздействие ультразвука может способствовать разрушению ПАУ либо образованию осколочных углеродных фрагментов компонентов матричной основы, что способствует более прочному связыванию аналитов с матрицей и препятствует их переходу в экстрагент [118]. Чаще всего для осуществления данной экстракционной техники используют УЗ–ванну. Некоторые условия УЗ–извлечения ПАУ из почв и донных отложений приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Варианты определения ПАУ в почвах и донных отложениях с применением ультразвуковой экстракции

Объект	ПАУ	Предварительная подготовка	Условия извлечения	Метод анализа	Степень извлечения, %	$\frac{\text{Побн}}{\text{ПО}}$, мкг/кг	Ссылка
Почва/ ДО	15	Высушивание на воздухе, измельчение, просеивание (<2 мм)	10 г образца с добавлением 5 г безводного Na ₂ SO ₄ , три последовательных этапа УЗ-экстракции по 20 мин, дважды с дихлорметаном, третий со смесью дихлорметан:ацетон; упаривание до 1 мл, очистка на колонке с 5 г оксида алюминия, 10 г силикагеля и 2 г Na ₂ SO ₄ , элюирование 100 мл смеси гексан:дихлорметан (3:2), упаривание до 1 мл	ГХ–МС	73–105	$\frac{2.8-8.4}{-}$	[121]
Почва	17	Высушивание при 40°C, измельчение (<0.6 мм)	2 г образца, 1 г MgSO ₄ , 2 мл изопропанола, перемешивание 30 сек, 8 мл дихлорметана, перемешивание 30 сек, УЗ–обработка 30 мин, центрифугирование 10 мин 3000 об/мин, повторная экстракция с 4 мл дихлорметана	ГХ–МС	64–112; для Наф-d ₈ –92, Фен-d ₁₀ –96, Пир-d ₁₀ –97, Хри-d ₁₂ –71	$\frac{0.57-1.87}{1.89-6.24}$	[122]
Почва	16	Высушивание, просеивание (<2 мм)	0.5 г образца, 5 мл этилацетата, УЗ–обработка 5 мин (35 кГц, 320 Вт), процесс повторяли трижды, фильтрование, упаривание до 1 мл на роторном испарителе, после до 250 мкл в токе азота, очистка на колонке с 0.5 г оксида алюминия, элюирование 5 мл смеси гексан:этилацетат (1:1), упаривание до 250 мкл	ГХ–МС	90–103	$\frac{0.002-1.87}{-}$	[123]
ДО	16	-	10 г образца, три этапа УЗ–обработки (25 кГц, 120 Вт) по 15 мин с использованием 10 мл смеси гексан:ацетон (55:45), упаривание до 1 мл на роторном испарителе, очистка на колонке с 3.2 г силикагеля и 2 г оксида алюминия, элюирование 16 мл смеси гексан:дихлорметан (8:2), упаривание	ГХ–МС	проба: 76–109 (Наф–137) холостая: 80–117 (Наф–161)	$\frac{0.6-7.6}{1.9-25.3}$	[124]
Почва	16	Высушивание на воздухе, просеивание (<2мм), измельчение	1 г образца, 5 мл смеси этилацетат:гексан (1:1), 60 мин УЗ–обработки при 30°C, фильтрование, упаривание на водяной бане при 70°C досуха, перерастворение в 200 мкл растворителя	ГХ–МС	образец с добавкой: 71–107 стандартный: 78–106	$\frac{\text{мкг/мл}}{0.008-0.026}$ $0.024-0.078$	[125]

Wang W. с соавторами [112] проводили сравнение трех различных способов экстракции: в аппарате Сокслета, микроволновой и ускоренной экстракции растворителем. В первом случае использовали навеску массой 5 г с добавлением безводного сульфата натрия (5 г), в качестве экстрагента применяли смесь ацетон:гексан (1:1) (100 мл), длительность экстракции составила 15 ч. Навеска образца для микроволновой экстракции была идентична, мощность микроволнового излучения – 1200 Вт, растворитель – 25 мл смеси гексан:ацетон (1:1), температура – 110°C. При проведении ускоренной экстракции растворителем использовали 10 г образца, извлечение проводили смесью дихлорметан:ацетон (1:1) при температуре 140°C и давлении 1500 psi в течение 6 мин с последующей 5-минутной статической экстракцией. Затем экстракционную ячейку промывали тем же растворителем и собирали экстракт. Все полученные экстракты очищали на колонке, заполненной силикагелем и безводным сульфатом натрия. Супернатанты анализировали методом ГХ–МС. Пределы обнаружения и определения всех указанных методик находились в следующих диапазонах: Сокслет 0.29–1.02 и 0.97–3.40 нг/г; МВЭ 0.34–1.05 и 1.13–3.50 нг/г; экстракция под действием высокого давления 0.32–1.12 и 1.07–3.73 нг/г. Степени извлечения ПАУ варьировались в интервалах 69–116%, 61–125%, 70–112 % соответственно.

Эффективность сверхкритической флюидной экстракции ПАУ из донных отложений и почв была показана в исследовании [126]. Оптимизацию условий извлечения проводили на стандартном образце донных отложений, варьируя температуру (50, 80°C), давление (230–600 бар) и состав экстрагента: с добавлением модификатора (5% метанола/ толуола/ гексана) и без. Выявлено, что наиболее эффективное извлечение полиароматических углеводородов происходит при температуре 50°C и давлении 450 бар, с модифицированием флюида 5 %-ми метанола. Повышение эффективности извлечения большинства ПАУ при указанных параметрах объясняется увеличением вязкости флюида, вместе с тем и его сольватирующей способности. Однако при дальнейшем увеличении давления степень извлечения понижалась ввиду чрезмерно высокой

плотности экстрагента. Повышение температуры до 80°C негативно сказывалось на извлечении ПАУ в целом. Благоприятное влияние метанола как модификатора, по мнению исследователей, связано с его взаимодействием с компонентами матрицы, что способствует высвобождению адсорбированных молекул ПАУ. Степени извлечения 11 ПАУ с применением оптимизированной схемы составили более 88%.

Авторы [127] провели сравнительный анализ трех методов извлечения ПАУ различной молекулярной массы (нафталин, фенантрен, флуорантен, бенз[а]пирен, бенз[*g,h,i*]перилен) из образцов речных донных отложений. В случае субкритической водной экстракции помещали навеску образца (1 г) в картридж из нержавеющей стали и пропускали бидистрилированную воду со скоростью 1 мл/мин при 230–270°C в течение 10–50 минут. Аналиты из полученного водного экстракта реэкстрагировали гексаном, после экстракт упаривали досуха и остаток перерастворяли в ацетонитриле. Наиболее эффективного извлечения нафталина достигли при 240°C, 20 мин, фенантрена и флуорантена – при 240°C, 30 мин, бенз[а]пирена — при 250°C, 30 мин и бенз[*g,h,i*]перилена – при 260°C, 40 мин. Дальнейшее увеличение параметров приводило к снижению извлечения, что объясняется деградацией ПАУ в субкритической среде. Преимуществами такого метода являются экологичность и возможность селективного подбора параметров для разных групп целевых компонентов. Метод омыления (в соответствии с РД 52.10.556-95) включал кипячение 1 г образца с 2%-ным спиртовым раствором КОН в течение 3 ч с обратным холодильником с последующей гексановой реэкстракцией, экстракт упаривали досуха, остаток перерастворяли в ацетонитриле. Применение такого подхода способствует омылению липидов, смолистых компонентов матрицы, что приводит к увеличению степени извлечения аналитов и уменьшению количества соэкстрагируемых веществ в экстракте. Ультразвуковую экстракцию (в соответствии с US EPA 3550C) проводили в течение 5 мин в ультразвуковой бане трижды с использованием смеси гексан:дихлорметан (1:1) с последующей очисткой на колонке с оксидом алюминия и сульфатом натрия, аналиты

элюировали смесью гексан:дихлорметан (4:1), супернатант упаривали, остаток перерастворяли в ацетонитриле. Анализ получаемых экстрактов проводили методом ВЭЖХ-ФЛД. Степени извлечения ПАУ с применением субкритической экстракции, омыления и ультразвука составили 76–85%, 73–76% и 86–95% соответственно.

В рамках исследования авторов [128] проводилась сравнительная оценка применения ультразвуковой и микроволновой экстракций для извлечения ПАУ из проб донных отложений и осадка сточных вод. Для каждого из методов проводили предварительную оптимизацию по ключевым параметрам (УЗ: состав и объем экстрагента, продолжительность; МВЭ: состав экстрагента) с целью достижения максимальной степени извлечения аналитов. Наиболее эффективным экстрагентом с применением обоих подходов оказалась смесь гексан:ацетон (1:1), что обусловлено комбинацией диэлектрической проницаемости ацетона, обеспечивающей проникновение растворителя через поверхностный слой образца, и неполярного гексана, обладающего высоким сродством к целевым компонентам. Для ультразвуковой экстракции оптимальным установлено использование 50 мл растворителя при экспозиции 60 минут (степень извлечения 94–121%), для микроволновой – 50 мл экстрагента при температуре 110°C (стадия нагрева – 5 мин, стадия экстракции – 15 мин, степень извлечения 80–122%). Увеличение продолжительности УЗ-воздействия до 90 мин способствовало снижению эффективности извлечения аналитов, что обосновано их возможной деградацией. Анализ получаемых экстрактов проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Пределы обнаружения и количественного определения 13 ПАУ варьировались в диапазоне 0.025–1.211 мкг/кг и 0.080–3.536 мкг/кг для МВЭ, 0.019–0.960 мкг/кг и 0.049–1.259 мкг/кг для УЗЭ соответственно. Критически важным этапом пробоподготовки, влияющим на достоверность результатов, оказался выбор способа очистки экстрактов. Сравнивая последующую фильтрацию и её комбинацию с ТФЭ на картридже Oasis HLB для экстрактов, полученных в оптимальных условиях, авторы установили, что второй подход в большей степени нивелирует матричные эффекты и увеличивает выход целевых

компонентов. Установленные содержания ПАУ в реальных образцах донных отложений с применением МВЭ и УЗЭ при последующей фильтрации составили 21.75–380.6 и 21.61–308.3 мкг/кг, при комбинации с очисткой – 95.96–919.0 и 96.26–926.0 мкг/кг соответственно. Обе схемы анализа могут быть рекомендованы для рутинного определения ПАУ в сложных природных матрицах, при этом обязательным условием получения корректных количественных данных является включение этапа твердофазной экстракции на этапе подготовки проб.

Экспрессная схема определения ПАУ в почвах предложена Н.Г. Толмачевой и др. [129]. Для извлечения 10 ПАУ из почв различного типа применяли микроэмульсию состава 3% додецилсульфата натрия, 0.8% бензола, 6% н-бутанола, 90.2% воды, экстракцию проводили при воздействии УЗ. Для расслоения микроэмульсии в систему вводили избыток сухого хлорида кальция, после чего ее вновь подвергали УЗ–обработке. Образующуюся фазу «масла» отбирали и центрифугировали, надосадочную жидкость собирали для последующего ВЭЖХ-ФЛД-анализа. Минимально определяемые концентрации 10 ПАУ в почвах по данной методике варьировали в диапазоне 0.1–0.7 мкг/кг, степени извлечения из песка, торфа и глины составили более 90%.

В контексте актуализации концепции «зеленой химии» особую значимость приобретает замена токсичных органических экстрагентов. С этой точки зрения перспективным представляется применение экстракции водой в субкритических условиях и СФЭ, однако их широкое внедрение в аналитическую практику ограничено необходимостью использования специализированного оборудования.

В аналитической практике активно применяют такие универсальные экстракционные среды, как глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Данные экстрагенты характеризуются низкой токсичностью, хорошей способностью к биоразложению, адаптируемостью физико-химических свойств. Авторами [130] разработана методика полевого извлечения бенз[а]пирена из почв, основанная на экстракции с использованием пипеточного наконечника. В качестве экстрагента оптимальным установлено применение разбавленного метанолом ГЭР на основе тимола и гексанола (1:1, моль/моль). Эффективность такой

системы обусловлена действием метанола, обеспечивающего снижение вязкости ГЭР, смачивание и проникновение экстрагента в почвенные образцы с различной влажностью, при этом вклад тимола может быть обоснован гидрофобным распределением и его π - π -взаимодействием с ароматической системой аналита. Последующее лабораторное определение включает смешивание экстракта с водой для выделения и концентрирования аналита в фазе ГЭР с применением техники дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции и анализ концентрата методом ВЭЖХ-ФЛД после фильтрации. Разработанная аналитическая схема обеспечивает извлечение бенз[а]пирена из почв с различным содержанием органического вещества со степенью более 88%, пределы обнаружения и количественного определения аналита составляют 2.0 и 5.0 мкг/кг соответственно. Описанный подход перспективен и интересен, однако сомнения вызывают использование токсичного метанола и применимость системы для одновременного определения перечня приоритетных ПАУ.

В качестве альтернативы классическим экстрагентам перспективным представляется применение растительных масел. В работе [131] была предложена схема экстракции ПАУ из почв и донных отложений эвкалиптовым маслом (основной компонент – эвкалиптол с $\log K_{ow}=2.74$, сопоставим по полярности с толуолом) при механическом перемешивании в течение 3–7 дней при 15–25°C, фильтраты анализировали методом ГХ-МС. В оптимальных условиях степени извлечения фенантрена, пирена, хризена и бенз[а]пирена оказались более 77%, пределы обнаружения и определения в донных отложениях составили 16–63 и 63–125 мкг/кг, в почвах – 16–31 и 63–125 мкг/кг соответственно. Однако экологичность растворителя не компенсирует два существенных ограничения: длительное время экстракции и низкую чувствительность, что делает метод малоприменимым для задач экологического мониторинга. В большей степени изучена применимость растительных масел в целях ремедиации загрязненных ПАУ почв [132].

Эффективного извлечения ПАУ из таких сложных объектов, как почвы и донные отложения, можно добиться использованием различных

экстракционных методов. Однако присутствие широкого спектра сопутствующих органических веществ в исследуемых матрицах усложняет процесс детектирования, вследствие чего особое внимание необходимо уделять очистке получаемого экстракта от матричных компонентов, мешающих процедуре анализа.

1.6.1.2 Способы очистки экстрактов почв и донных отложений

Анализ неочищенных экстрактов почв и донных отложений способствует перманентному загрязнению блоков аналитического оборудования, что приводит к снижению чувствительности определения целевых компонентов, в том числе возможно искажение результатов анализа из-за интерференции компонентов матрицы или продуктов их деградации. Для реализации таких трудоемких аналитических процедур, как выделение, очистка и концентрирование аналитов часто применяют метод твердофазной экстракции (ТФЭ) [133–137]. Высокая воспроизводимость, эффективность, универсальность, возможность автоматизации способствуют широкому распространению ТФЭ на практике. Очистку экстрактов из почв и донных отложений для последующего определения ПАУ зачастую проводят традиционными вариантами ТФЭ, предусматривающими загрузку экстракта на патрон с сорбентом и последующее элюирование аналитов селективным растворителем. В настоящее время развиваются другие варианты ТФЭ, среди которых в целях очистки можно выделить матричное твердофазное диспергирование и дисперсионную твердофазную экстракцию [138–140].

Эффективность очистки экстрактов и извлечения аналитов регулируют варьированием материала сорбента и системы растворителей. Для очистки экстрактов почв при определении ПАУ часто применяют нормально-фазовые сорбенты – силикагель, оксид алюминия, флорисил, силикагель с привитыми аминогруппами, диатомовую землю, клиноптилолит, а также их смеси с обращенно-фазовыми материалами, например C_{18} [113, 141–147]. Развиваются также подходы с использованием новых сорбционных материалов – магнитных

композитных сорбентов [148], металлоорганических каркасов [149] и др.

Матричное твердофазное диспергирование предполагает добавление сорбента непосредственно к образцу, данный вариант позволяет объединить извлечение целевых компонентов и очистку экстракта от примесных в одну стадию. В исследовании [147] подготовку донных отложений к одновременному определению ПАУ и полихлорбифенилов осуществляли по следующей схеме: к 0.5 г образца добавляли 1 г сульфата натрия, 1 г флорисила и 0.5 г диспергирующего агента, полученную смесь перетирали, после чего переносили в колонку, заполненную 1 г флорисила. Аналиты элюировали 5 мл смеси гексан:ацетон (1:1), элюат выпаривали, остаток растворяли в 1.5 мл толуола для последующего ГХ-МС анализа. Полученную схему пробоподготовки сравнивали с микроволновой экстракцией, первый вариант требует меньшего объема пробы и расхода реагентов, помимо всего прочего, включает стадию очистки, что позволяет снизить влияние матричного эффекта на определение целевых компонентов. Пределы обнаружения 7 ПАУ составили 0.06–0.22 нг/г. Однородность и маленькая толщина слоя образца способствуют высокой эффективности массопереноса, что приводит к повышению степеней извлечения аналитов при использовании даже небольшого объема экстрагента [150].

В основе дисперсионной твердофазной экстракции – добавление сорбента к предварительно полученному экстракту, последующее перемешивание и отделение сорбента с применением центробежных сил. Перспективной техникой подготовки почв является техника QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe), предполагающая извлечение аналитов в растворитель в присутствии высаливателей и последующую очистку экстрактов с помощью дисперсионной твердофазной экстракции [151, 152]. Диспергирование сорбента посредством перемешивания, встряхивания, завихрения либо ультразвукового воздействия приводит к увеличению поверхности его контакта с сорбируемым веществом, что способствует повышению скорости массообменных процессов и быстрому установлению межфазного равновесия [153]. Применение ДТФЭ в рамках техники QuEChERS позволяет сократить расход материалов и реактивов,

а также уменьшить продолжительность анализа по сравнению с классической твердофазной экстракцией. Техника QuEChERS не уступает по эффективности извлечения целевых компонентов альтернативным вариантам пробоподготовки почв и донных отложений [152]. Кроме того, данный подход соответствует принципам «зеленой» химии, предусматривающим минимизацию расхода материалов и реактивов, объема токсичных отходов [154, 155].

В литературе описаны различные модификации техники QuEChERS, применяемые при разработке методик определения ПАУ в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и биоматериалах [151, 156–161]. Некоторые условия и характеристики определения ПАУ в почвах и донных отложениях с применением техники QuEChERS приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Примеры определения ПАУ в почвах и донных отложениях с применением техники QuEChERS

Объект	ПАУ	Экстракция	Очистка ДТФЭ	Метод	Степень извлечения, %	ПО, мкг/кг	Ссылка
Почва (10 г)	16	ацетонитрил:вода (30 мл, 2:1, v/v) под действием УЗ (30 мин), MgSO ₄ (8 г), NaCl (2 г)	MgSO ₄ (150 мг), диатомовая земля (50 мг)	ГХ-МС	≥ 81	1.3–5.1	[162]
Почва (10 г)	16	гексан:ацетон (30 мл, 2:1, v/v) под действием УЗ (30 мин), MgSO ₄ (8 г), NaCl (2 г)	MgSO ₄ (150 мг), клиноптилолит (50 мг)	ГХ-МС	≥ 70	1.3–5.1	[163]
ДО (5 г)	16	дихлорметан:ацетон (20 мл, 1:1, v/v), MgSO ₄ (4 г), NaCl (1 г), Na ₃ Cit (1 г), Na ₂ Cit (0.5 г) под действием УЗ (15 мин)	MgSO ₄ (900 мг), PSA (150 мг)	ГХ-МС	легкие: ≥ 23 тяжелые: ≥ 60	0.02–9.64	[164]
Почва (2 г)	16	дихлорметан (20 мл), Na ₂ SO ₄ (3 г) под действием УЗ (30 мин)	PSA (150 мг), C ₁₈ (50 мг), Na ₂ SO ₄ (900 мг)	ГХ-МС/МС	≥ 65	–	[144]
Почва (5 г)	13	ацетон: гексан (10 мл, 1:4, v/v), MgSO ₄ (4 г), NaCl (1 г), Na ₃ Cit (1 г), Na ₂ Cit (0.5 г)	MgSO ₄ (900 мг), PSA (150 мг)	ГХ-МС/МС	на уровне ПО: ≥ 71 1000×ПО: ≥ 88	1	[145]
Почва (2 г)	24	ацетонитрил (8 мл) под действием УЗ (5 мин)	MgSO ₄ , PSA	ВЭЖХ-ФЛД	≥ 60	–	[165]
Почва (2 г)	8	ацетонитрил:вода (7 мл, 5:2, v/v) под действием УЗ (3 мин), MgSO ₄ (4 г), NaCl (1 г)	PSA (50 мг), C ₁₈ (50 мг), MgSO ₄ (150 мг)	ГХ-МС	≥ 81	2.0–4.0	[146]
ДО (2 г)	16	этилацетат:толуол (10 мл, 3:1, v:v), MgSO ₄ (4 г), NaCl (1 г), Na ₃ Cit (1 г), Na ₂ Cit (0.5 г)	MgSO ₄ (1200 мг), PSA (400 мг), C ₁₈ (400 мг)	ГХ-МС	≥ 62	0.06–1.46	[166]
Почва (10 г)	11	ацетонитрил - 2.5% муравьиная кислота (10 мл), MgSO ₄ (6 г), CH ₃ COONa (1.5 г) под действием УЗ (15 мин)	–	ГХ-МС/МС	≥ 51	–	[167]

1.6.1.3 Способы концентрирования ПАУ

Необходимость контроля следовых концентраций ПАУ и их низкое фоновое содержание в сложных матрицах объекта исследования определяют необходимость применения различных методов концентрирования при проведении анализа. Концентрирование полиароматических углеводородов часто осуществляют ротационным упариванием экстрактов или в токе азота, чтобы уменьшить потери летучих аналитов к экстрактам иногда добавляют высококипящее вещество, например, нонан, изооктан.

В целях концентрирования широкое применение нашел метод дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции, основанный на диспергировании экстрагента в фазе анализируемого раствора [120, 168]. В классическом варианте образование микроэмульсии происходит при введении шприцем смеси экстрагента – растворитель с плотностью большей, чем у воды – и диспергирующего агента – растворитель, смешивающийся как с водой, так и экстрагентом – в водный раствор. При анализе проб почв и донных отложений смесь диспергента и экстрагента добавляют в предварительно полученный экстракт, смешанный с водой, либо экстракт (растворитель–диспергент) смешивают с экстрагентом и вводят в воду. По мере уменьшения диаметра отверстия иглы эффективность диспергирования повышается. Образование тонкодисперсной эмульсии способствует резкому увеличению поверхности массообмена. Полученную смесь встряхивают, затем для разрушения образовавшейся эмульсии центрифугируют и отбирают осажденную фазу экстракта. Интенсификацию стадии диспергирования зачастую осуществляют воздействием ультразвука [120, 169].

При анализе твердых матриц технику ДЖЖМЭ комбинируют с традиционными и миниатюризированными методами предварительного извлечения аналитов [170–172]. Для определения ПАУ в почвах и донных отложениях авторы [173] извлекали аналиты ацетонитрилом под действием ультразвука, после чего их концентрировали с использованием техники ДЖЖМЭ.

Для этого в надосадочную жидкость добавляли дополнительно ацетонитрил, хлороформ и воду, затем осажденную органическую каплю анализировали методом ГХ-МС. За счет концентрирования пределы определения ПАУ различного строения снижались до 0.2–0.5 мкг/кг. Авторы [146] также за счет сочетания техник QuEChERS и ДЖЖМЭ с использованием диспергента – получаемого ацетонитрильного супернатанта и экстрагента – тетрахлорэтилена достигали пределов определения 8 ПАУ в почвах на уровне 2.0–4.0 мкг/кг методом ГХ-МС.

Интересной техникой, совмещающей стадии извлечения, концентрирования и очистки, является экстракционное вымораживание под действием центробежных сил [174].

1.6.2 Методы определения ПАУ

Определение ПАУ в матрицах различного состава обычно осуществляют хроматографическими методами, обеспечивающими идентификацию аналитов в широком концентрационном диапазоне [106, 175–178]. В целях экологического мониторинга ПАУ широкое применение получил метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с флуориметрическим или ультрафиолетовым (УФ) детектированием и метод газовой хромато-масс-спектрометрии.

Метод ВЭЖХ-ФЛД характеризуется селективностью и высокой чувствительностью по отношению к ПАУ. Повышению данных аналитических характеристик способствует возможность выбора линий возбуждения и испускания при детектировании. Некоторые условия ВЭЖХ-ФЛД-определения ПАУ в экстрактах почв и донных отложений, описанные в литературных данных, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Условия ВЭЖХ-ФЛД-определения ПАУ

ПАУ	Колонка	Условия хроматографирования	Условия детектирования $\lambda_{\text{возб}}/\lambda_{\text{исп}}$	Ссылка
1	2	3	4	5
Наф, Биф, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А, Пер	LiChrospher (250 × 4.6 мм)	1 мл/мин 0 мин 75% А, 16 мин 85% А, 27 мин 85% А, 55 мин 90% А, 60 мин 75% А Метанол (А) – вода (В)	1-ый анализ: 0–28 мин 265/389 нм (Пир, Б[а]А, Хри), 28–60 мин 280/410 нм (Б[g,h,i]П, Б[к]Ф, Б[б]Ф, Д[a,h]А, Б[а]П); 2-ой анализ: 0–30 мин 280/435 нм (Флуор), 30–60 мин 305/500 нм (И[1,2,3-cd]П)	[179]
Наф, Ацен, Флу, Флуор, Пир, Б[а]А, Хриз, Б[к]Ф, Б[б]Ф, Б[а]П	Luna C ₁₈ (150 × 4.6 мм, 5 мкм)	30°C, 1 мл/мин 0 мин 40% А, 5 мин 40% А, 15 мин 100% А, 20 мин 100% А, 25 мин 40% А Ацетонитрил (А) – вода (В)	0–17.5 мин 280/355 нм (Наф, Ацен, Флу), 17.5–19.4 мин 250/420 нм для (Флуор, Пир, Б[а]А), 19.4–20.0 мин 270/390 нм (Хриз), 20.0–21.0 мин 290/410 нм (Б[к]Ф, Б[б]Ф), 21.0–25.0 мин 365/412 нм (Б[а]П)	[129]
Наф, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А	Pursuit 5 PAK (250 × 4.6 мм)	31 °C, 0.5 мл/мин до 25 мин, после 1.0 мл/мин 0 мин 65% А, 40 мин 90% А, 70 мин 100% А Ацетонитрил (А) – вода (В)	ФЛД: 0.01 мин 270/323 нм (Наф, Аце, Флу), 24.1 мин 252/370 нм (Фен), 27.0 мин 252/402 нм (Антр), 30.0 мин 280/460 нм (Флуор), 33.00 мин 270/390 нм (Пир, Б[а]А, Хри), 42.5 мин 290/410 нм (Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А), 60.0 мин 290/500 нм (И[1,2,3-cd]П)	[111]
Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А	C ₁₈ (250 × 3.0 мм, 5 мкм)	0.5 мл/мин 0 мин 50% А, 22 мин 100% А, 36 мин 100% Ацетонитрил (А) – вода (В)	275/350 нм (Флу, Фен); 375/425 нм (Антр); 335/440 нм (Флуор, Пир); 315/405 нм (Б[а]А, Хри); 330/420 нм (Б[б]Ф); 375/460 нм (Б[к]Ф, Б[а]П); 345/420 нм (Д[a,h]А, Б[g,h,i]П); 300/500 нм (И[1,2,3-cd]П)	[180]
Флу, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[а]П	Shim-pack vp-ODS (250 × 4.6 мм, 5 мкм)	1 мл/мин 75% А Метанол (А) – вода (В)	0–11.2 мин 270/323 нм (Флу), 11.2–12.5 мин 250/400 нм (Антр), 12.5–13.4 мин 280/460 нм (Флуор), 14–18 мин 273/390 нм (Пир, Б[а]А, Хри), 18–27 мин 290/410 нм (Б[б]Ф, Б[а]П)	[181]

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5
Наф, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А	Zorbax Eclipse РАН (100 × 2.1 мм, 3.5 мкм)	25 °С, 0.420 мл/мин 0 мин 40% В, 0.53 мин 40% В, 19.85 мин 100% В, 21 мин 100% В, 26 мин 100% В, 27 мин 100% В, 28 мин 40% В Вода (А) – ацетонитрил (В)	4 мин 224/330 нм, 8 мин 276/330 нм, 9.7 мин 250/368 нм, 11.55 мин 270/470 нм, 12.75 мин 240/386 нм, 14.5 мин 270/390 нм, 22 мин 300/470 нм	[281]
	Zorbax Eclipse РАН (50 × 2.1 мм, 1.8 мкм)	25 °С, 0.417 мл/мин 0 мин 45% В, 10 мин 100% В, 15 мин 100% В, 16 мин 100% В, 21 мин 100% В, 22 мин 45% В Вода (А) – ацетонитрил (В)	0 мин 224/330 нм, 3.4 мин 276/330 нм, 4.7 мин 250/368 нм, 5.8 мин 270/470 нм, 6.26 мин 240/386 нм, 7.5 мин 270/390 нм, 9.1 мин 255/420 нм, 11.7 мин 300/470 нм	

Для надежности идентификации веществ в аналитической практике зачастую используют одновременно диодно-матричный и флуоресцентный детекторы [183]. Кроме того, некоторые ПАУ характеризуются слабой или практически отсутствующей флуоресценцией, что обуславливает необходимость применения альтернативных методов детектирования. Для определения содержания ПАУ указанным перекрестным методом в экстрактах почв авторы [113] регистрировали спектры возбуждения/испускания флуоресценции в условиях, представленных в таблице 7, спектры диодно-матричного детектора регистрировали в диапазоне 190–800 нм. В некоторых случаях используют совместно УФ- и флуоресцентное детектирование [184, 185], иногда УФ и ДМД детекторы применяют самостоятельно. Фотометрическое определение ПАУ обычно проводят, используя излучение длиной волны 254 нм [186–188], реже иные, например, в исследовании [189] детектирование аценафтилена и индено[1,2,3-*cd*]пирена осуществляли при 316 нм. Авторы [190] проводили детектирование 6 полиароматических УВ на различных длинах волн, выбор которых был основан на максимальном значении молярных коэффициентов поглощения веществ, нм: 228 – аценафтилен, 234 – флуорантен, 238 – пирен, 250 – фенантрен и антрацен, 260 – флуорен. В целях повышения чувствительности ДМД-определения 16 ПАУ авторы [113] проводили количественный анализ каждого аналита при специфичной для него длине волны, нм: нафталин – 220, аценафтилен – 229, аценафтен – 227, флуорен – 262, фенантрен – 251, антрацен – 250, флуорантен – 235, пирен – 240, бенз[*a*]антрацен – 287, хризен – 267, бенз[*b*]флуорантен – 255, бенз[*k*]флуорантен – 236, бенз[*a*]пирен – 296, дибенз[*a,h*]антрацен – 295, бенз[*g,h,l*]перилен – 299, индено[1,2,3-*cd*]пирен – 249.

При определении ПАУ возможно применение метода ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией с химической, фото- или лазерной ионизацией при атмосферном давлении [191–193]. Однако указанный метод в экологическом мониторинге применяется редко.

В аналитической практике для определения ПАУ в объектах окружающей

среды широко применяют метод газовой хроматографии в комбинации с различными вариантами детектирования, наибольший практический интерес среди которых представляет метод газовой хромато-масс-спектрометрии. Использование указанного метода в режиме селективного сканирования ионов позволяет нивелировать влияние сложной матрицы объекта, применение капиллярных колонок способствует эффективному разделению сходных по свойствам изомерных соединений, а наличие интегрированных библиотек масс-спектров обеспечивает достоверность идентификации аналитов. Проблему ограничений, связанных с чувствительностью метода ГХ–МС при определении ПАУ, можно решить использованием пробоподготовки, предполагающей эффективное извлечение и концентрирование аналитов. Некоторые условия ГХ-МС-определения ПАУ в экстрактах почв и донных отложений, описанные в литературных данных, приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Условия ГХ-МС-определения ПАУ

ПАУ	Колонка	Условия хроматографирования	Условия детектирования	Ссылка
1	2	3	4	5
Наф, Ацен, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А	DB-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (1 мл/мин) 60°C → 200°C (10°C/мин) → 214°C (2°C/мин) → 254°C (5°C/мин), 254°C (2 мин) → 290°C (18°C/мин), 290°C (17 мин)	—	[108]
Наф, Ацен, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А	DB-5 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (1 мл/мин) Температура инжектора: 280°C 60°C → 200°C (10°C/мин) → 214°C (2°C/мин) → 255°C (5°C/мин), 255°C (2 мин) → 290°C (20°C/мин), 290°C (12 мин)	Температура ионного источника: 230°C Режим сканирования: SIM	[109]
Наф, Ацен, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А	DB-5 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (50 см/с) Температура инжектора: 280°C Режим ввода: splitless 60°C → 175°C (6°C/мин), 175°C (4 мин) → 235°C (3°C/мин) → 300°C (8°C/мин), 300°C (5 мин)	Температура интерфейса: 250°C Температура ионного источника: 200°C Режим сканирования: SIM (Наф – 128, 127, 51; Ацен – 152, 76, 151; Аце – 154, 152, 76; Флу – 166, 165, 82; Фен, Ант – 178, 152, 89; Флуор, Пир – 202, 200, 101; Б[а]А, Хри – 228, 226, 114; Б[б]Ф, Б[а]П – 252, 250, 126; Б[к]Ф – 252, 126; И[1,2,3-cd]П – 276, 138; Б[g,h,i]П – 276, 274, 138; Д[a,h]А – 278, 276, 139)	[111]
Наф, Ацен, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А	HP-5 MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (1.2 мл/мин) Температура инжектора: 280°C Режим ввода: splitless 60°C → 280°C (6°C/мин), 280°C (20 мин)	Режим сканирования: SIM	[112]

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5
Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, Б[е]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А, Кор	NTS-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (1 мл/мин) 70°C (1 мин) → 180°C (10°C/мин), 180°C (5 мин) → 270°C → 300°C (6°C/мин), 300°C (5 мин) → 330°C (3°C/мин)	—	[121]
Наф, 1МН, 2МН, Ацен, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П	Rtx-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (1.5 мл/мин) Температура инжектора: 280°C Режим ввода: splitless 40°C (2 мин) → 200°C (15°C/мин), 200°C (2 мин) → 280°C (5°C/мин), 280°C (5 мин)	Температура ионного источника: 230°C Режим сканирования: SIM (Наф – 128.1, 127.1, 129.1; 1МН – 142.1, 141.1, 143.1; 2МН – 142.1, 141.1, 143.2; Ацен – 152.1, 153.1, 151.1; Аце – 153.1, 154.1, 152.1; Флу – 166.1, 165.1, 163.1; Фен, Антр – 178.1, 176.1, 179.1; Флуор, Пир – 202.2, 200.1, 203.1; Б[а]А, Хри – 228.2, 226.2, 229.2; Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П – 252.2, 250.2, 253.2; И[1,2,3-cd]П – 276.1, 274.2, 277.2; Б[g,h,i]П – 276.2, 274.1, 277.2)	[122]
Наф, Ацен, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]П, Б[g,h,i]П, Д[a,h]А	DB-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (2 мл/мин) 60°C (4 мин) → 160°C (15°C/мин) → 300°C (3°C/мин), 300°C (10 мин)	Температура интерфейса: 280°C Температура ионного источника: 170°C Режим сканирования: SIM (Наф – 128, 129, 127; Ацен – 152, 153, 151; Аце – 153, 154, 152; Флу – 166, 165, 167; Фен, Ант – 178, 176, 179; Флуор, Пир – 202, 203, 200; Б[а]А, Хри – 228, 226, 229; Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П – 252, 253, 250; И[1,2,3-cd]П – 277, 274; Д[a,h]А – 278, 279, 276; Б[g,h,i]П – 276, 277, 138)	[123]

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5
Наф, Ацен, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, И[1,2,3-cd]Ф, Б[г,h,i]П, Д[а,c]А	Rtx-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (1 мл/мин) 60°C → 80°C (20°C/мин) → 103°C (2°C/мин), 103°C (1 мин) → 280°C (5°C/мин), 280°C (13 мин) 285°C (5°C/мин), 280°C (17 мин)	Режим сканирования: SIM	[124]
Ацен, Аце, Флу, Фен, Антр, Флуор, Пир, Б[а]А, Хри, Б[б]Ф, Б[к]Ф, Б[а]П, Пер, И[1,2,3-cd]П, Б[г,h,i]П, Д[а,h]А	Elite 5-MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм)	Газ-носитель: гелий (1 мл/мин) Режим ввода: split (1:10) 70°C (2 мин) → 150°C (20°C/мин) → 300°C (10°C/мин), 300°C (10 мин)	Температура интерфейса: 250°C Температура ионного источника: 250°C Режим сканирования: SCAN, SIM	[125]

Кор – коронен, Б[е]П – бенз[е]пирен, 1МН – 1-метилнафталин, И[1,2,3-cd]Ф – индено[1,2,3-cd]флуорантен, Д[а,c]А – дибенз[а,c]антрацен

При газохроматографическом определении полициклических ароматических углеводородов возможно использование и иных детекторов, среди которых: пламенно-ионизационный (ПИД), фотоионизационный (ФИД), однако на практике их практически не применяют.

Пламенно-ионизационный детектор универсален по отношению к соединениям, содержащим углерод-водородную связь, и идентификация индивидуального соединения в сложной матрице затрудняется. Авторы [194] анализировали методом ГХ-ПИД экстракты, полученные при гомогенной жидкость-жидкостной флотационной микроэкстракции ПАУ из проб почв. Пределы обнаружения 4 индивидуальных ПАУ варьировались в диапазоне 24–38 мкг/кг.

Селективность и чувствительность фотоионизационного детектора можно контролировать, варьируя энергию излучения. Использование энергии излучения порядка 10.2 эВ способствует увеличению чувствительности определения ароматических соединений [195]. Повышенная избирательность относительно ПАУ выявлена при использовании энергии величиной 8.4 эВ [196]. При анализе почв с большим содержанием высокомолекулярных УВ нефти использование ФИД нецелесообразно, так как чувствительность определения заметно снижается [197].

Известно применение нехроматографических методов определения полиароматических УВ: низкотемпературная и твердофазная люминесценция. Значительное охлаждение углеводородных матриц до температуры кипения жидкого азота (77 К) в методе низкотемпературной люминесценции способствует получению тонких колебательных структур электронных спектров молекул – эффект Шпольского. Получаемые спектры люминесценции состоят из узких линий, положение и интенсивность которых позволяют определить молекулярную структуру соединения. Идентификацию компонентов проводят сравнением полученных спектров с имеющимися эталонными [197]. Авторы [198] разработали методику определения бенз[а]пирена в нефракционированных экстрактах почв с использованием метода низкотемпературной люминесценции,

учитывая влияние сопутствующих ПАУ.

Твердофазная люминесценция совмещает люминесцентное определение с предшествующим ему сорбционным концентрированием аналитов на поверхности твердой матрицы, например, на пленках из диацетата целлюлозы. Авторы [199] изучили возможность применения метода твердофазной люминесценции в целях экспресс–определения источника ПАУ методом индикаторных отношений. Согласно полученным данным, расчет индикаторного коэффициента возможен, однако не для всех пар изомеров. Данные методы в настоящее время практически не используются, так как уступают хроматографическим по чувствительности и селективности.

1.7 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Актуальной задачей области экотоксикологии является разработка эффективных методик определения стойких органических загрязнителей в объектах окружающей среды. Контроль содержания ПАУ представляется одним из приоритетных направлений экомониторинга ввиду их высокой токсичности и устойчивости в окружающей среде. Основными депонирующими элементами экосистемы являются почвы и донные отложения, что повышает актуальность комплексного исследования данных объектов как индикаторов состояния окружающей среды.

Различные варианты пробоподготовки расширяют возможности экоаналитического контроля ПАУ в пробах почв и донных отложений различного состава [104–106]. Несмотря на многокомпонентность исследуемых матриц и некоторые ограничения аналитического оборудования, современные экстракционные техники позволяют эффективно извлекать аналиты, минимизировать влияние матрицы на их идентификацию и количественное определение даже на уровне следовых содержаний.

Широкое применение в аналитической экотоксикологии получила техника QuEChERS [151, 156–161]. При сочетании данной техники с хроматографическим

определением ПАУ в почвах и донных отложениях возможно снижение влияния матричной основы анализируемого образца – органического вещества и минералогического состава. Разработка такого рода специфичных подходов, учитывающих особенности компонентного состава исследуемого образца при определении суперэкоотоксикантов, позволит значительно улучшить метрологические характеристики аналитических методик. Адаптивность техники к различным образцам достигается за счёт использования других сорбентов, оптимизации числа стадий путём их объединения или исключения, а также комбинирования с иными методами пробоподготовки.

Цель диссертационного исследования – разработка методологических подходов и аналитических схем хроматографического контроля загрязнённости полиароматическими углеводородами почв и донных отложений с различным содержанием органического вещества, соответствующих требованиям экологического мониторинга.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- оценить степень извлечения ПАУ из почв и донных отложений в зависимости от минералогического состава и содержания в них органического вещества;
- изучить возможность извлечения ПАУ из почв и донных отложений по технике QuEChERS, отвечающей требованиям их хроматографического определения и экологического мониторинга;
- оценить применимость сорбентов различного состава для очистки экстрактов дисперсионной твердофазной экстракцией при определении аналитов в почвах с различным содержанием органического вещества;
- оптимизировать условия определения ПАУ методами газовой хромато-масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектированием в различных типах почв и донных отложениях с использованием техники QuEChERS, установить их метрологические характеристики;

– апробация методик определения ПАУ в почвах и донных отложениях на реальных объектах с пробоподготовкой по технике QuEChERS.

2.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При проведении исследований использовали следующий перечень оборудования, материалов и реактивов:

- газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 Plus с моноквадрупольным масс-спектрометрическим детектором Shimadzu GCMS-QP2020 (Япония);
- капиллярная колонка Zebron ZB-5MS (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм);
- хроматографическая система Shimadzu LC-30 Nexera с флуориметрическим RF-20A/20Axs и диодно-матричным SPD-M30A детекторами (Япония);
- колонка Kinetex PAK, «Phenomenex» (150 × 4.6 мм, 3.5 мкм);
- спектрофотометр Shimadzu UV-2600 (Япония);
- энергодисперсионный спектрометр Shimadzu EDX-8000 (Япония);
- рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 (Япония);
- синхронный термоанализатор Netzsch STA-409 PC Luxx (Германия);
- анализатор жидкости Эксперт 001 (Эконикс-Эксперт, Россия);
- стеклянный комбинированный электрод ЭСЛК-01.7 (Аквилон, Россия);
- весы аналитические Adventurer (Ohaus, Швейцария);
- лабораторный пресс PARATUSpress;
- УЗ-ванна УЗВ-4,0/1 ТТЦ, рабочая частота 35 кГц (Сапфир, Россия);
- установка Milli-Q-UV для получения деионизованной воды (Millipore, Франция);
- центрифуга Mini Spin plus (Eppendorf, Германия);
- центрифуга С 2201 (Liston, Россия);
- пробирки центрифужные 2.0 мл (Минимед, Россия);
- генератор азота LCMS30-1 (Domnick Hunter, США).
- сита лабораторные (Вибротехник, Россия);
- одноканальные механические дозаторы «BIOHITPROLINE» с

варьируемым объемом дозирования 5–50, 20–200, 100–1000, 1000–5000 мкл (Sartorius, Финляндия);

- наконечники для дозаторов 5–200, 100–1000 мкл (Минимед, Россия);
- холодильник двухкамерный бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2–10)°С и морозильной камеры (12–24)°С;
- виалы, герметично закрывающиеся, с завинчивающимися крышками вместимостью 1.5 и 10 мл;
- пикнометр емкостью 100 мл по ГОСТ 22524-77;
- ареометр для грунта по ГОСТ 18481-81;
- ацетонитрил 99.9% для ВЭЖХ (Sigma-Aldrich, США);
- ацетон ос.ч. (Криохром, Россия);
- хлороформ х.ч. (АО ЭКОС-1, Россия);
- дихлорметан х.ч. (АО ЭКОС-1, Россия);
- гексан х.ч. (АО ЭКОС-1, Россия);
- этилацетат эталонный (Компонент-Реактив, Россия);
- силикагель «Sorbfil» (5–50 мкм, Имид, Россия);
- флорисил (60-100 mesh, Compation Alimentaire S.A.S., Франция);
- оксид алюминия (Reag.Ph.Eur., РА, Испания);
- сорбент PSA (BioinnLabs, Россия);
- Bond Elut QuEChERS Dispersive kit (Agilent Technologies, США);
- стандартные образцы состава раствора ПАУ в ацетонитриле: нафталин (СОП 0109-03), 2-метилнафталин (СОП 0101-03), аценафтилен (СОП 0104-03), бифенил (СОП 0107-03), аценафтен (СОП 0103-03), флуорен (СОП 0113-03), фенантрен (СОП 0111-03), антрацен (СОП 0102-03), флуорантен (СОП 0112-03), пирен (СОП 0110-03), бенз[а]антрацен (СОП 0105-03), хризен (СОП 0114-03), бенз[б]флуорантен (СОП 0115-03), бенз[к]флуорантен (СОП 0116-03), бенз[а]пирен (СОП 0106-03), дибенз[а, h]антрацен (СОП 0108-03) и бенз[g, h, i]перилен (СОП 0117-03) (НПО Экрос, Россия); аналитические стандарты индено [1,2,3-cd]пирена в циклогексане (CAS 193-39-5) (Sigma-Aldrich, США) и сухое вещество трифенилена (CAS 217-59-4) (Dr. Ehrenstorfer, Германия).

2.2 Объекты исследования

Исследования проводили с использованием воздушно-сухих образцов: лугово-болотной почвы с территории Куликово-Курчанской группы лиманов лицензионного участка ООО “НК “Приазовнефть”; чернозема с территории сельхозугодий Яковлевского района Белгородской области; почвы с Дагестанского глинистого месторождения; супесчаной почвы сельхозугодий х. Октябрьского, г. Краснодар; супесчаных и илистых донных отложений Темрюкского р-на; песчаного карьера; песка, отобранных после аварийного затопления танкеров «Волгонефть-212» и «Волгонефть-239» с побережья Черного моря; контрольного образца, предоставленного провайдером межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ).

2.3 Определение гранулометрического состава почв и донных отложений

Гранулометрический состав образцов устанавливали ситовым и ареометрическим методами по ГОСТ 12536–2014 [200]. Навеску воздушно-сухого образца массой не менее 100 г просеивали через сита с размером отверстий 2 и 1 мм с поддоном. Задержавшиеся на ситах фракции переносили в ступку и растирали пестиком с резиновым наконечником, после чего возвращали на сита и продолжали просеивание. Полноту просеивания проверяли встряхиванием каждого сита над листом бумаги, просев продолжали до прекращения выпадения частиц, оставшиеся на листе частицы переносили на следующее сито. Фракции, задержавшиеся на ситах после просеивания и прошедшие в поддон, взвешивали. Отбирали среднюю пробу из фракции < 1 мм массой 30 и 15 г.

Для определения фракций размером менее 1 мм в колбу объемом 500 мл переносили навеску массой 30 г, приливали 200 мл дистиллированной воды и 1 мл 25%-го раствора аммиака. Колбу закрывали воронкой, суспензию кипятили 1 ч. После охлаждали до комнатной температуры и количественно переносили на сито (0.1 мм), помещенное в воронку, опущенную в мерный цилиндр емкостью

1 л. Содержимое сита растирали и промывали до прозрачности промывной жидкости, уровень воды в цилиндре не должен превышать 1 л. Для предотвращения коагуляции частиц в суспензию добавляли стабилизатор – 5 мл 4%-го раствора пирофосфорнокислого натрия. Частички, задержавшиеся на сите, смывали в фарфоровую чашку, после чего выпаривали и высушивали при 105°C до постоянной массы. Оставшиеся частички просеивали сквозь сита – 0.5, 0.25, 0.1 мм, каждую фракцию взвешивали, а прошедшую в поддон переносили в цилиндр и доводили объем до метки водой. Суспензию перемешивали, после чего погружали ареометр и проводили измерения через 1 мин, 30 мин и 11 ч. После каждого замера плотности измеряли температуру суспензии для определения температурной поправки к отсчету по ареометру.

Навеску массой 15 г использовали для определения влажности и плотности образца по ГОСТ 5180–2015 [201]. Для определения влажности образец переносили в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, после чего выдерживали в сушильном шкафу при 105°C до постоянства массы, определяли влажность по разности масс. Высушенную пробу в дальнейшем использовали для определения плотности частиц образца пикнометрическим методом. Для этого навеску переносили в пикнометр, заполненный на треть водой, предварительно взвесив его, затем кипятили в течение 1 ч на песчаной бане. После кипячения остужали пикнометр до комнатной температуры и доводили водой до метки, взвешивали. После содержимое пикнометра выливали и заполняли его до метки водой в тех же условиях, взвешивали. На основании полученных данных определили плотность образца. С использованием массива полученных данных установили процентное содержание следующих фракций для каждого из исследуемых образцов, мм: 2–1, 1–0.5, 0.5–0.25, 0.25–0.1, 0.1–0.05, 0.05–0.01, 0.01–0.002, <0.002. По данным гранулометрического состава определили тип каждого образца.

2.4 Определение органического вещества почв и донных отложений

Определение органического вещества образцов проводили по ГОСТ 26213–2021 [202]. Пробу массой 0.5 г помещали в пробирку и приливали к ней 10 мл хромовой смеси, тщательно перемешивали, после чего пробирку опускали в водяную баню. Нагревание осуществляли в течение 1 ч с момента закипания воды, суспензию периодически перемешивали. Затем пробирку охлаждали и приливали в нее 40 мл воды, перемешивали, после чего отстаивали для седиментации взвешенных частиц. Содержание органического вещества устанавливали фотометрированием надосадочной жидкости при 590 нм с использованием кюветы 10 мм.

2.5 Определение минералогического состава почв и донных отложений

Для определения минералогического состава грунтов проводили рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый и термический анализы.

Для установления элементного состава почв использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8000 (Shimadzu). Анализ проб проводили с учетом требований ГОСТ 33850–2016 [203]. Готовили спрессованные таблетки на подложке из борной кислоты: в пресс-форму диаметром 20 мм засыпали 1 г борной кислоты и формировали «углубление» фигурным пуансоном, после чего внесли навеску предварительно измельченной (< 45 мкм) пробы массой 1.2 г и запрессовали на подложке с использованием гладкого пуансона под лабораторным прессом при давлении 15 т. Полученную таблетку использовали для анализа. Измерения на спектрометре проводили в следующих условиях: атмосфера съемки – вакуум, диаметр облучаемой зоны – 10 мм, время экспозиции – 1300 с, материал анода рентгеновской трубки – Rh. Обработку данных проводили методом калибровочного графика по 10 стандартным образцам с применением программного обеспечения PCEDX-Pro, версия 2.0.

Определение фазового состава исследуемых образцов почв и донных отложений проводили с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu). Анализировали нефракционированную пробу и 3 ориентированных образца. В первом случае измельченную пробу (< 45 мкм) наносили на алюминиевую кювету, выравнивали поверхность образца и производили съемку. Подготовку и испытания ориентированных препаратов образцов проводили согласно ГОСТ 21216-2014 [204]. Для получения ориентированного препарата № 1 готовили суспензию (фракция < 2 мкм) из почвы: к пробе (фракция < 1 мм) массой 20 г приливали 200 мл бидистиллированной воды и тщательно перемешивали, отстаивали в течение 15 сек, затем отбирали 1 мл и наносили на предметное стекло, высушивали, анализировали. 2-ой и 3-ий препараты готовили аналогичным образом, однако после высушивания один насыщали раствором этиленгликоля, а другой обжигали в муфельной печи при 600°C в течение 1 ч, после чего анализировали. Измерения на дифрактометре проводили в следующих условиях: излучение – Cu K α – $1.54\text{\AA}$, 40кВ, 30mA, диапазон углов для нефракционированной пробы и ориентированных образцов – 3–65 и 3–40 град соответственно, скорость съемки – 1 град/мин. Идентификацию фаз проводили с использованием программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора.

Для проведения термического анализа проб использовали синхронный термоанализатор STA-409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Пробу (фракция < 45 мкм) загружали в платиновый тигель и анализировали в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 30 до 1000°C при скорости нагрева печи $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

2.6 Приготовление рабочих растворов ПАУ

Приготовление головного раствора смеси ПАУ в ацетонитриле. Головной раствор с концентрацией 2 мкг/мл готовили в мерной колбе вместимостью 5 мл. Для приготовления головного раствора в колбу добавляли 100 мкл

индено[1,2,3-cd]пирена, упаривали на воздухе растворитель – циклогексан, затем добавляли оставшиеся 18 индивидуальных ПАУ, растворенных в ацетонитриле. СО ПАУ концентрацией 200 мкг/мл добавляли по 50 мкл, СО ПАУ концентрацией 100 мкг/мл – по 100 мкл. Доводили полученный в колбе раствор до метки ацетонитрилом.

Приготовление градуировочных растворов ПАУ. Для построения градуировочной зависимости использовали растворы, содержащие смесь 19 ПАУ, в следующих концентрациях каждого, нг/мл: 250, 200, 150, 100, 50, 10, 5, 2.5, 2, 1.5, 1, 0.5, 0.025, 0.01, 0.0075. Приготовление растворов проводили в виалах объемом 1.5 мл внесением аликвоты основного раствора, до метки доводили ацетонитрилом.

Линейные диапазоны концентраций анализируемых ПАУ. Для всех изучаемых ПАУ установлены линейные диапазоны градуировочных зависимостей. Линейность отклика сигнала для отдельных групп ПАУ в условиях ГХ-МС-определения наблюдается в следующих диапазонах: флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, трифенилен [2.5–250] нг/мл; нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, бифенил, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, индено[1,2,3-cd]пирен, дибенз[а, h]антрацен, бенз[g, h, i]перилен [5–250] нг/мл; в условиях ВЭЖХ-ФЛД-определения: бенз[к]флуорантен [0.0075–100] нг/мл; бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен [0.01–100] нг/мл; индено[1,2,3-cd]пирен, фенантрен, антрацен, бенз[а]пирен, бенз[g, h, i]перилен [0.05–100] нг/мл; флуорантен, пирен, дибенз[а, h]антрацен [0.025–100] нг/мл; нафталин, 2-метилнафталин, аценафтен, флуорен [0.1–100] нг/мл; бифенил [0.5–100] нг/мл; в условиях ВЭЖХ-ДМД-определения: аценафтилен [0.5–100] нг/мл. Градуировочные зависимости были построены по данным 3 параллельных определений, коэффициенты аппроксимации для каждого ПАУ составили не менее 0.99.

2.7 Подготовка проб почв и донных отложений к хроматографическому определению ПАУ

Подготовка проб с очисткой силикагелем при хромато-масс-спектрометрическом определении ПАУ. Навеску 0.5 г испытуемого образца помещали в центрифужную пробирку, добавляли 0.2 г силикагеля. Экстракцию аналитов проводили 1 мл смеси ацетон–дихлорметан (2:1, по объему). Полученную экстракционную систему интенсивно встряхивали в течение 3 мин и подвергали 10 мин УЗ-обработке при 35 кГц. Затем пробы 10 мин центрифугировали при скорости вращения ротора 10 000 об/мин. Полученные экстракты переносили в пробирку с 1 мл бидистиллированной воды, перемешивали в течение 1 мин, центрифугировали 5 мин при 8000 об/мин. Образующуюся каплю хлорорганического экстракта отбирали для ГХ-МС-анализа.

Подготовка проб с очисткой флорисилом или смесью $PSA:C_{18}:MgSO_4$ при хромато-масс-спектрометрическом определении ПАУ. Навеску исследуемого образца массой 0.5 г помещали в центрифужную пробирку, добавляли 0.2 г флорисила (или смеси $PSA:C_{18}:MgSO_4$) и 1 мл экстрагирующей смеси ацетон–дихлорметан (2:1, по объему). Пробу интенсивно встряхивали в течение 3 мин, после чего подвергали УЗ-обработке в течение 20 мин в ультразвуковой ванне при частоте излучения 35 кГц. Далее образец центрифугировали в течение 10 мин при скорости вращения ротора 10 000 об/мин.

Подготовка проб с очисткой PSA или Al_2O_3 при хромато-масс-спектрометрическом определении ПАУ. Навеску исследуемого образца массой 0.5 г помещали в центрифужную пробирку, вносили 0.2 г PSA (или Al_2O_3) и 2.5 мл экстрагирующей смеси ацетон–дихлорметан (2:1, по объему). Пробу интенсивно встряхивали в течение 3 мин, после чего подвергали УЗ-обработке в течение 10 мин в ультразвуковой ванне при частоте излучения 35 кГц. Далее образец центрифугировали в течение 10 мин при скорости вращения ротора 3600 об/мин.

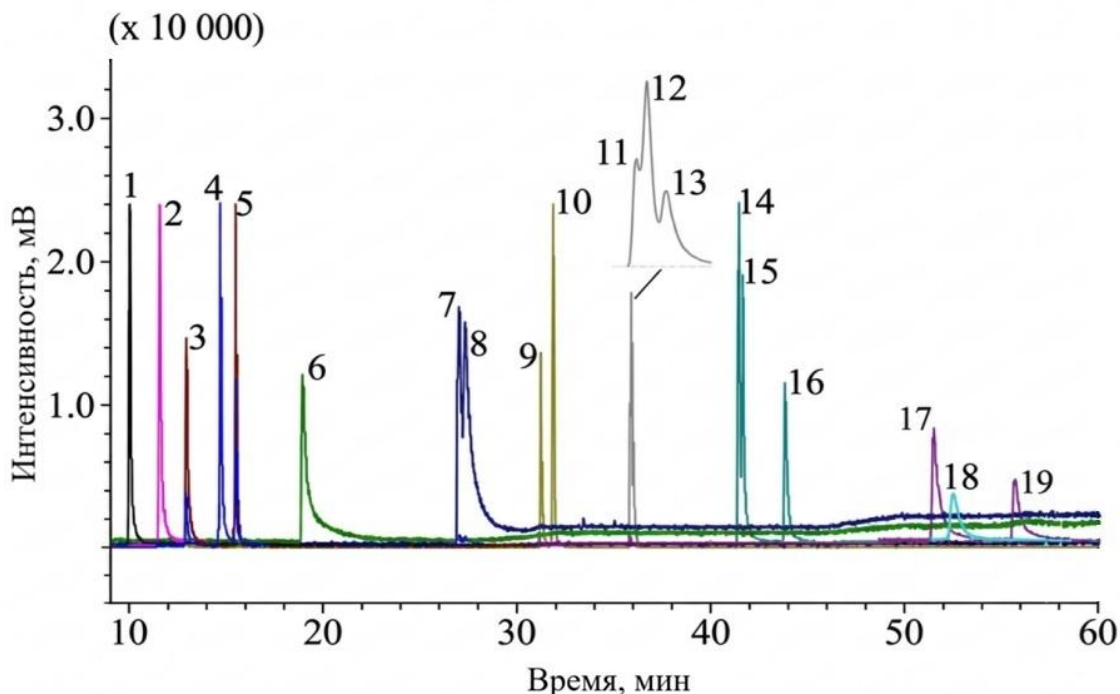
Подготовка проб к анализу при ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определении ПАУ. Навеску 0.5 г испытуемого образца помещали в центрифужную пробирку, добавляли 0.2 г силикагеля. Экстракцию аналитов проводили 1 мл смеси ацетон – дихлорметан (2:1, по объему). Полученную экстракционную систему интенсивно встряхивали в течение 3 мин и подвергали УЗ-обработке в течение 10 минут. Затем пробы 10 мин центрифугировали при скорости вращения ротора 10 000 об/мин. Полученные экстракты выпаривали в токе азота, образовавшийся сухой остаток растворяли в ацетонитриле, полученный раствор анализировали методом ВЭЖХ-ФЛД/ДМД.

2.8 Хроматографическое определение ПАУ в экстрактах почв и донных отложений

2.8.1 Условия ГХ-МС-определения ПАУ

Применяли газохроматографическую систему, включающую хроматограф Shimadzu GC-2010 Plus и моноквадрупольный масс-спектрометрический детектор Shimadzu GCMS-QP2020 (Япония). Хроматографическое разделение ПАУ проводили на капиллярной колонке Zebron ZB-5MS (5%-полисиларилен-95%-диметилполисилоксан, 60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) при программируемом нагреве термостата: 60°C/1 мин – нагрев 15 °C/мин – 170°C/3 мин – нагрев 10°C/мин – 280°C/8 мин – нагрев 10°C/мин – 290°C/25 мин. Объем вкола – 1 мкл, режим ввода – split (с делением потока) 1:10, температура инжектора – 280°C, скорость потока газа-носителя (гелий марки А, НИИ КМ, Россия) – 1.35 мл/мин. Параметры работы масс-спектрометра: электронная ионизация (70 эВ), температура ионного источника – 250°C, температура интерфейса – 280°C, съемку масс-спектров проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM, m/z: 128, 142, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278). Полученные данные обрабатывали с использованием программного пакета CIMSsolution Version 4.45. Аналиты идентифицировали по данным интегрированных библиотек масс-

спектров Wiley8, NIST-17.1 и временам удерживания индивидуальных стандартных растворов ПАУ. Хроматограмма смеси исследуемых ПАУ с концентрацией каждого из них 200 нг/мл представлена на рисунке 3.



1 – нафталин, 2 – 2-метилнафталин, 3 – бифенил, 4 – аценафтилен, 5 – аценафтен, 6 – флуорен, 7 – фенантрен, 8 – антрацен, 9 – флуорантен, 10 – пирен, 11 – бенз[а]антрацен, 12 – хризен, 13 – трифенилен, 14 – бенз[б]флуорантен, 15 – бенз[к]флуорантен, 16 – бенз[а]пирен, 17 – индено[1,2,3-сд]пирен, 18 – дибенз[а,г]антрацен, 19 – бенз[г,и]перилен

Рисунок 3 – ГХ-МС-хроматограмма стандартной смеси исследуемых ПАУ с концентрацией каждого 200 нг/мл

2.8.2 Условия ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ

Хроматографирование экстрактов проводили в режиме градиентного элюирования с подвижной фазой состава ацетонитрил (А) – вода (В): 0–3 мин 50% А, 3–10 мин от 50 до 100% А, 10–14 мин 100% А, 14–14.5 мин от 100 до 50 % А, 14.5–20 мин 50% А. Для повышения чувствительности и селективности определения детектирование ПАУ проводили с программируемым переключением длин волн возбуждения и испускания ($\lambda_{\text{возб}}/\lambda_{\text{исп}}$): канал 1: 0.01–

6.35 мин 280/330 нм, 6.35–7.20 мин 280/450 нм, 7.20–9.60 мин 265/380 нм, 9.60–13.00 мин 300/500 нм, 13.00–20.00 мин 280/330 нм; канал 2: 0.02–6.80 мин 250/370 нм, 6.80–9.20 мин 254/390 нм, 9.20–13.70 мин 290/430 нм, 13.70–20.00 мин 250/370 мин. Ввиду отсутствия флуоресценции у аценафтилена его определяли с ДМД при $\lambda_{\max} = 227$ нм. Скорость потока подвижной фазы составляла 1 мл/мин при температуре термостата колонки 35°C и объеме вводимой пробы 10 мкл. Обработку полученных данных проводили с использованием программного пакета LabSolutions Version 5.73. Идентификацию аналитов проводили по временам удерживания индивидуальных стандартных растворов ПАУ. Хроматограммы смеси 18 исследуемых ПАУ и аценафтилена с концентрацией каждого 100 нг/мл, полученные методом ВЭЖХ-ФЛД и ВЭЖХ-ДМД соответственно, представлены на рисунках 4, 5.

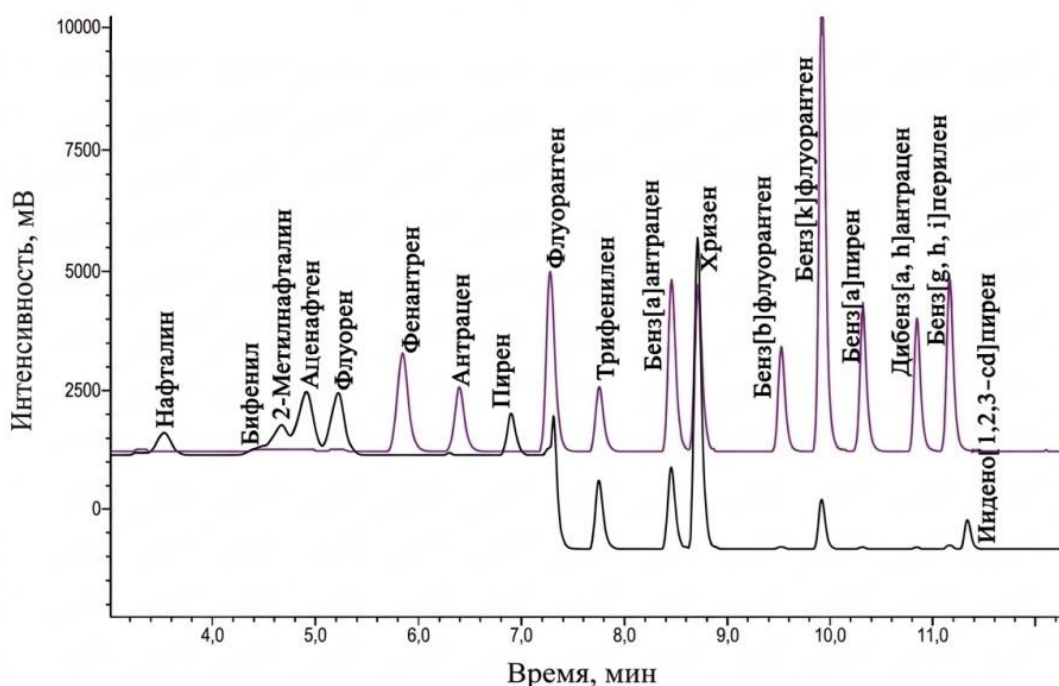


Рисунок 4 – ВЭЖХ-ФЛД-хроматограмма стандартной смеси из 18 ПАУ с концентрацией каждого аналита 100 нг/мл

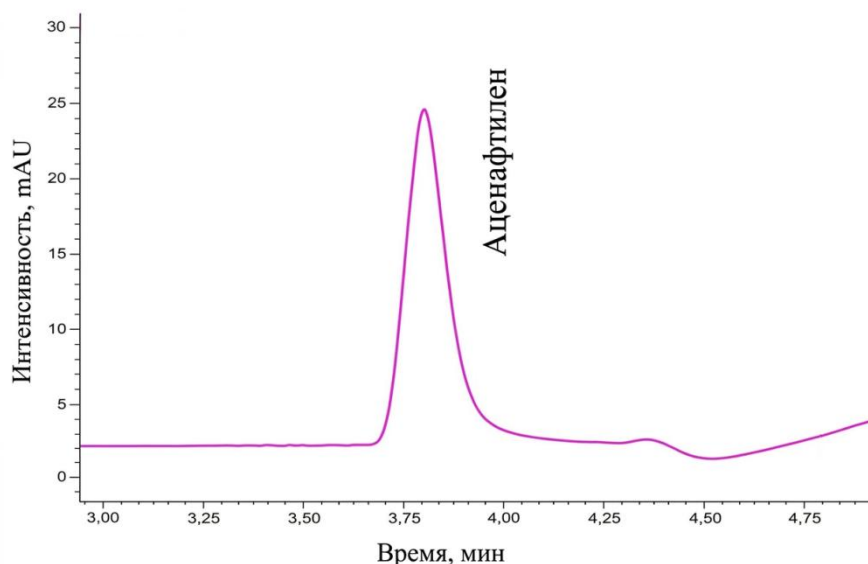


Рисунок 5 – ВЭЖХ-ДМД-хроматограмма аценафтилена с концентрацией 100 нг/мл

3 Обсуждение результатов

3.1 Особенности ГХ-МС-определения ПАУ в почвах и донных отложениях с пробоподготовкой по технике QuEChERS

ГХ-МС-определение ПАУ в почвах и донных отложениях осложнено присутствием в анализируемых многокомпонентных матрицах соэкстрагируемых веществ, снижающих эффективность хроматографической колонки и загрязняющих ионный источник, что приводит к резкому падению чувствительности определения аналитов от вкола к вколу. Необходимость введения стадии очистки экстрактов почв (донных отложений) подтверждают данные регистрации их матричных компонентов в режиме полного ионного тока (рисунок 6, хроматограмма I). Для устранения влияния матричных компонентов изучили возможность включения стадии очистки в пробоподготовку исследуемых образцов при последующем ГХ-МС-анализе. Добавление на стадии пробоподготовки силикагеля для очистки экстракта позволило снизить матричную нагрузку на хроматографическую систему (рисунок 6, хроматограмма II), но определение следовых содержаний ПАУ в экстракте

при хроматографировании в режиме полного ионного тока оказалось практически невозможным. Решение данной проблемы обеспечивает применение режима сканирования заданных ионов. ГХ-МС-анализ в режиме SIM позволяет получить достаточно высокое соотношение сигнал/шум и снизить влияние компонентов матрицы.

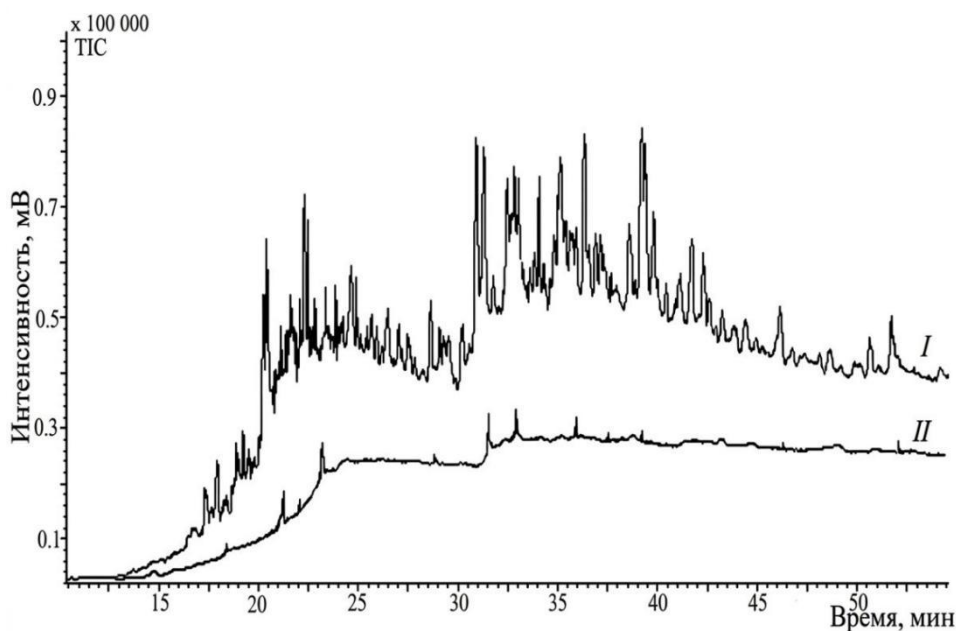


Рисунок 6 — ГХ-МС-хроматограмма экстракта илистых донных отложений Куликово-Курчанской группы лиманов в режиме полного ионного тока до (I) и после (II) очистки экстракта силикагелем

Минимизацию потерь аналитов достигали извлечением и сорбционной очисткой экстракта в одной пробирке. Эффективность данного процесса оценивали методом введено–найдено добавлением в испытуемый образец (0.5 г) по 50 нг каждого из 19 индивидуальных ПАУ. После выдерживания образцов в течение 2 ч ПАУ извлекали 1 мл ацетонитрила. Методику пробоподготовки отрабатывали на образцах илистых донных отложений, характеризующихся сложным компонентным составом матрицы, с исходным содержанием ПАУ, не превышающим минимально определяемые по методике [173] концентрации аналитов. Наименьшие потери “легких” ПАУ (нафталина, 2-метилнафталина, аценафтилена, бифенила, аценафтена, флуорена и фенантрена) наблюдали при использовании 300 мг силикагеля, в случае ПАУ с 4–6 бензольными

кольцами – 200 мг сорбента (таблица 9). Увеличение площади поверхности контакта исследуемого образца с сорбентом за счет изменения навески силикагеля с 50 до 300 мг/0.5 г илистых донных отложений позволило снизить мешающее влияние матричных компонентов, препятствующих свободному переходу аналитов в экстрагент, и повысило степени извлечения ПАУ в 1.5 раза. Степени извлечения аналитов при использовании навесок силикагеля массой 200 и 300 мг/0.5 г илистых донных отложений менялись разнонаправленно по отношению к индивидуальным ПАУ и различались не более чем на 8%. Для дальнейших исследований в качестве оптимальной использовали навеску 200 мг силикагеля.

Влияние УЗ-обработки во времени оценивали по значениям степеней извлечения ПАУ из испытуемых образцов суглинистой почвы и илистых донных отложений Куликово-Курчанской группы лиманов, а также песка Темрюкского залива (рисунок 7). Все 19 ПАУ из песка эффективно извлекались при 10 мин УЗ-обработке. Степени извлечения аналитов из образцов почвы сопоставимы в интервале от 10 до 30 мин. Из илистых донных отложений наиболее эффективно ПАУ экстрагируются при УЗ-обработке в течение 20 мин, при меньшем времени обработки полнота извлечения аналитов не достигается. Большая продолжительность ультразвуковой обработки суглинистой почвы и илистых донных отложений при экстракции ПАУ по сравнению с песком определяется низкой степенью аккумуляции аналитов в нем ввиду обедненности его органического слоя. С учетом полученных результатов в качестве оптимальной выбрали продолжительность УЗ-воздействия 20 мин для всех типов исследуемых образцов. Степени извлечения ПАУ из образцов песка и илистых донных отложений варьируют в пределах 80–105%, суглинистых почв – 60–99%.

Таблица 9 – Степень извлечения ПАУ из образца илистых донных отложений по технике QuEChERS при различных навесках силикагеля, % ($n = 5$, $P = 0.95$)

ПАУ	Навеска силикагеля, мг			
	50	100	200	300
Наф	50 ± 15	57 ± 14	67 ± 15	72 ± 18
2МН	52 ± 13	67 ± 16	72 ± 19	78 ± 16
Ацен	48 ± 6	55 ± 9	55 ± 9	62 ± 11
Биф	50 ± 7	75 ± 8	86 ± 7	94 ± 8
Аце	48 ± 12	65 ± 18	63 ± 17	70 ± 15
Флу	59 ± 8	82 ± 9	82 ± 11	83 ± 9
Фен	60 ± 9	79 ± 7	80 ± 10	79 ± 8
Антр	46 ± 11	52 ± 13	69 ± 15	69 ± 7
Флуор	53 ± 6	79 ± 8	77 ± 6	69 ± 8
Пир	53 ± 9	75 ± 10	72 ± 10	66 ± 14
Б[а]А	58 ± 10	54 ± 4	64 ± 9	62 ± 8
Хри	43 ± 12	60 ± 15	66 ± 19	64 ± 12
Триф	45 ± 9	49 ± 6	54 ± 6	53 ± 8
Б[б]Ф	41 ± 9	83 ± 10	84 ± 9	79 ± 8
Б[к]Ф	45 ± 10	68 ± 10	66 ± 7	62 ± 9
Б[а]П	63 ± 8	86 ± 8	97 ± 9	91 ± 9
И[1,2,3–cd]П	63 ± 9	83 ± 17	86 ± 11	80 ± 17
Д[а,h]А	72 ± 9	99 ± 10	99 ± 10	100 ± 13
Б[g,h,i]П	55 ± 6	71 ± 7	73 ± 5	66 ± 6

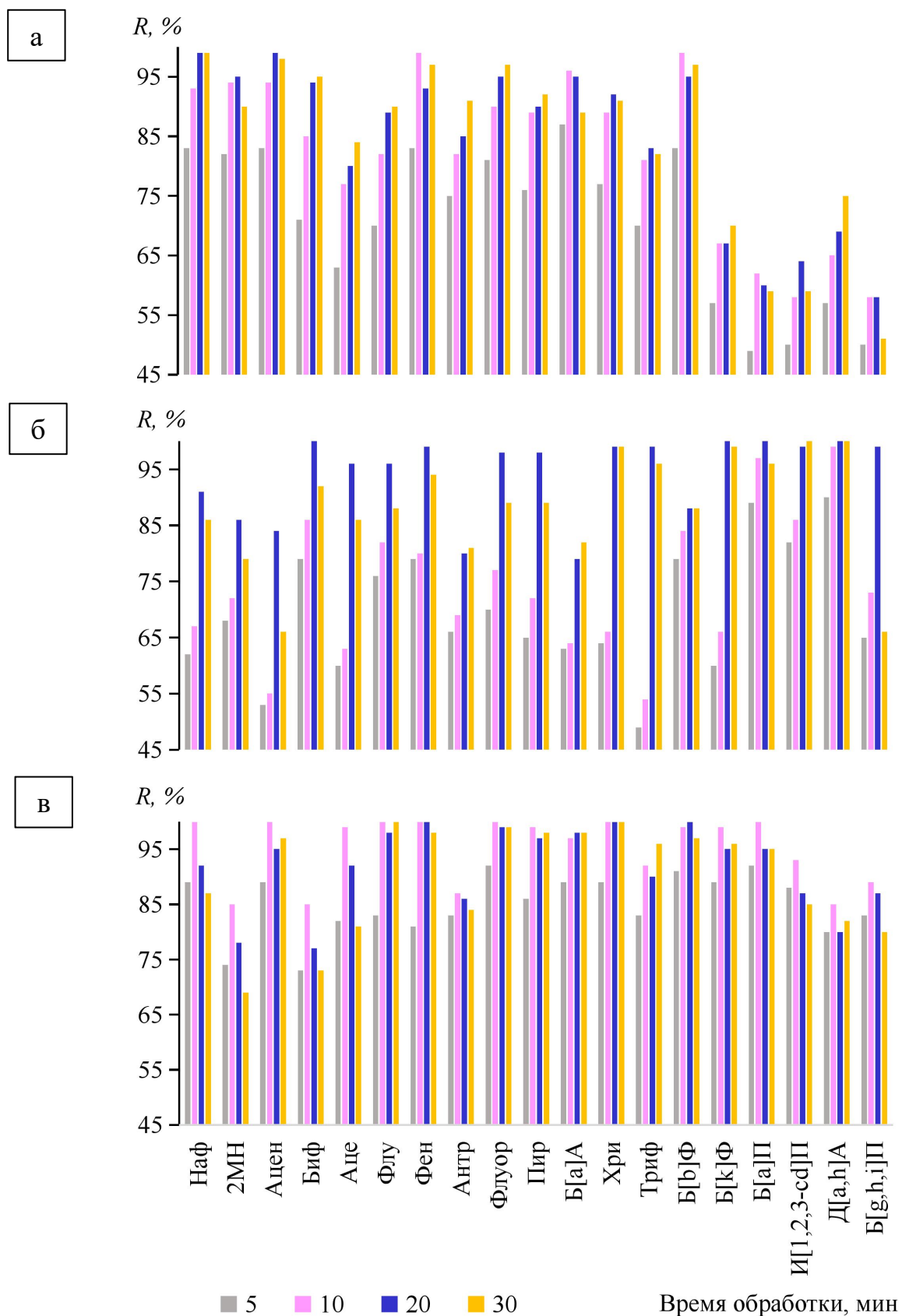


Рисунок 7 – Зависимость степени извлечения ПАУ от продолжительности УЗ-обработки из образцов суглинистой почвы (а), илистых донных отложений Куликово-Курчанской группы лиманов (б) и песка Темрюкского залива (в)

Необходимость и целесообразность стадии очистки исследовали периодическим контролем с использованием градуировочного раствора смеси ПАУ. В случае хроматографирования подготовленных без очистки экстрактов после 35 вколов площади пиков ПАУ контрольного раствора уменьшились на 30%. При анализе подготовленных по технике QuEChERS с УЗ-обработкой экстрактов снижение чувствительности детектора практически не наблюдается – изменения площади пиков колебались в пределах 10%.

3.2 Влияние органического вещества и минералогического состава почвы на извлечение ПАУ

Согласно полученным данным [205], степень извлечения ПАУ при неизменных параметрах пробоподготовки неодинакова для образцов различных типов. Накопление ПАУ почвами и донными отложениями имеет многофакторную зависимость, при этом значимым является содержание органического вещества и минералогический состав матрицы. Зависимости извлечения ПАУ от компонентного состава почв и донных отложений изучали с использованием реальных воздушно-сухих образцов почвы сельхозугодий (х. Октябрьский, г. Краснодар); почвы с песчаного карьера, Краснодарский край; почвы Куликово-Курчанской группы лиманов (Темрюкский район); почвы Дагестанского глинистого месторождения; донных отложений Таманского терминала навалочных грузов.

3.2.1 Определение типа исследуемых почв и донных отложений по гранулометрическому составу

Типизацию образцов проводили по данным их гранулометрического состава. Ситовым методом определили количество частиц диаметром: 2–1, 1–0.5, 0.5–0.25, 0.25–0.1 мм. Фракции образцов размером менее 1 мм использовали для определения механического состава почв ареометрическим методом. Измерение ареометром плотности суспензии в процессе ее отстаивания позволило

установить содержание фракций размером: 0.1–0.05, 0.05–0.01, 0.01–0.002 и менее 0.002 мм, интерпретацию результатов проводили с поправками на температуру и нулевое показание ареометра [200]. При установлении гранулометрического состава исследуемых образцов ареометрическим методом учитывали показатель влажности, который определяли высушиванием до постоянной массы при 105°C продолжительностью не менее 3 часов, а также плотность частиц, которую устанавливали пикнометрически. Результаты определения физических характеристик испытуемых образцов, ареометрического определения плотности суспензий и систематизированные данные о гранулометрическом составе сведены в таблицу 10.

По соотношениям фракций физического песка (фракция 0.01–1 мм) и физической глины (фракция менее 0.01 мм) установили типы исследуемых образцов по Качинскому Н.А. [206], которые затем сопоставили с полученными по международной классификации результатами с использованием треугольника Ферре [207]. Во втором случае фракции грунта разделили на три группы: <0.002, 0.002–0.05 и 0.05–2 мм (приложение А). Наибольшее содержание физической глины (69%) характерно для образца почвы Дагестанского глинистого месторождения. Высокое содержание физического песка (68–91%) наблюдали в образцах почвы с сельхозугодий и Куликово-Курчанской группы лиманов, в образце с песчаного карьера и донных отложениях. По полученным данным выявили, что почва с сельхозугодий и донные отложения с Таманского терминала навалочных грузов соответствуют супесчаному, образец с песчаного карьера – песчаному, почва с Куликово-Курчанской группы лиманов – суглинистому, а почва Дагестанского месторождения – глинистому типам.

Таблица 10 – Гранулометрический состав исследуемых образцов почв и донных отложений

Образец	Влажность, %	Плотность грунта, г/см ³	Отсчет по ареометру в различное время замера плотности суспензии			Содержание фракций (%) размерами, мм							
			1 мин	30 мин	11 ч	2–1	1–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	0.1–0.05	0.05–0.01	0.01–0.002	<0.002
Почва сельхозугодий	1.62	2.44	3.9	2.7	1.5	10.5	4.7	16.5	29.7	17.3	6.6	6.7	8.1
Почва песчаного карьера	0.60	2.60	1.8	1.7	1.5	0.05	0.42	14.4	56.5	18.9	0.55	1.1	8.2
Почва Куликово-Курчанской группы лиманов	1.76	2.51	11.8	5.7	1.8	19.4	3.8	5.0	4.3	13.9	27.7	17.8	8.2
Почва Дагестанского глинистого месторождения	1.97	2.68	2.5	2.4	1.8	–	–	–	0.30	13.5	16.8	12.5	56.9
Донные отложения Таманского терминала навалочных грузов	1.56	2.60	15.9	12.8	10.5	0.05	0.01	0.15	28.8	53.3	0.71	4.2	12.7

3.2.3 Минералогический состав испытуемых образцов и определение в них органического вещества

Для понимания и объективной оценки влияния матрицы исследуемых объектов на извлечение ПАУ был изучен органоминеральный состав почв, используемых в исследованиях. Данные по содержанию органического вещества представлены в таблице 11. Наибольшим его содержанием характеризуется образец суглинистой почвы Куликово–Курчанской группы лиманов.

Таблица 11 – Содержание органического вещества в исследуемых образцах почв и донных отложений, %

Образец	Органическое вещество, %
Почва сельхозугодий	1.1
Почва песчаного карьера	0.48
Почва Куликово-Курчанской группы лиманов	5.5
Почва Дагестанского глинистого месторождения	1.5
Донные отложения Таманского терминала навалочных грузов	1.6

При содержании органического вещества в образце до 6% необходимо учитывать синергетическое влияние компонентного состава глинистых минералов на накопление ПАУ [208]. Оксидный состав исследуемых образцов, установленный методом рентгенофлуоресцентного анализа, приведен в таблице 12. В приложении Б представлены термограммы образцов почв песчаного, суглинистого и глинистого типов, почвы и донных отложений супесчаного типа, их интерпретации описаны в приложении В. Методом рентгенофазового анализа изучили фазовый состав нефракционированных проб и ориентированных препаратов исследуемых образцов. Ориентированный препарат представляет собой пленку частиц, ориентированных базальными сетками вдоль оси z параллельно плоскости подложки. Эта ось показывает изменение межплоскостных расстояний в результате различных обработок: насыщении этиленгликолем и обжиге при 600°C, что позволяет провести точную

идентификацию глинистых минералов. Полученные дифрактограммы представлены в приложении Г.

Таблица 12 – Оксидный состав исследуемых образцов почв и донных отложений, % масс

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Почва песчаного карьера	82.6	6.0	2.6	1.6	0.68	1.4	0.72
Почва сельхозугодий	68.6	7.4	3.6	8.6	0.70	1.3	0.51
Почва Куликово-Курчанской группы лиманов	59.2	13.0	5.6	2.7	1.7	2.5	0.84
Почва Дагестанского глинистого месторождения	50.4	10.3	4.2	16.6	1.7	2.8	1.2
Донные отложения Таманского терминала навалочных грузов	60.9	10.5	4.1	6.4	1.8	1.9	1.5

При сравнении дифрактограмм ориентированного и насыщенного ориентированного препаратов почвы Дагестанского месторождения наблюдали смещение пика 14.17 Å в сторону малых углов 17.03 Å, данный факт подтверждает присутствие смектитов в образце (приложение Г, рисунок г), содержание которых составило ~34%. На наличие глинистых минералов группы иллитов ~23% указывает отсутствие изменений в кристаллических структурах с межплоскостными расстояниями 9.98, 5.0 и 3.35 Å после прокаливания и насыщения этиленгликолем ориентированного препарата. Группе каолинитов (~8%) соответствуют межплоскостные расстояния величиной 7.13 и 3.57 Å, при прокаливании происходит разложение структур данного типа, что указывает на их наличие в почве. Пики 3.84, 3.03, 2.49 и 2.28 Å на дифрактограмме нефракционированной пробы соответствовали кальциту, а 4.25, 3.34 и 2.46 Å – кварцу, доля кальцита в образце составляла ~ 30%, а кварца ~5%. Наличие в исследуемых образцах идентифицированных глинистых минералов уточняли

данными термического анализа (приложение Б, рисунок г) и библиотеки термограмм [209]. На термограмме в диапазоне 30–143°C протекала дегидратация смектитов и иллитов, а при 409–588°C наблюдали дегидроксилирование каолинита, фазовый переход в аморфный метакаолинит и удаление конституционной воды иллитов и смектитов, которая представлена гидроксильной группой в составе соединений. При 588–812°C происходило разложение кальцита.

В образцах почвы суглинистого типа установили высокие содержания глинистых минералов: иллиты (~60 %) и каолиниты (~7%). Меньшие содержания в них определили неглинистого кальцита ~1%, кварца ~6%, а также полевых шпатов ~18%. На термограмме почвы регистрировали эндоэффект в диапазоне 572–742°C с потерей массы 1.29%, соответствующий разложению брусита (приложение Б, рисунок в). В интервале 200–500°C наблюдали два экзотермических максимума: первый при 336°C свидетельствует о поверхностном окислении магнетита, второй при 422°C – окислении магнетита в объеме исследуемого образца, в этом же диапазоне происходит термическое разложение и выгорание органического вещества в атмосфере воздуха.

В образце почвы супесчаного типа идентифицировали ~15% смектитов, ~15% иллитов и ~7% каолинитов (приложение Г, рисунок а). Установили высокое содержание кварца ~40%, а также кальцита ~13% и полевых шпатов ~8%. Экзотермический эффект на термограмме в диапазоне 200–400°C с максимумом 327°C соответствует кристаллизации аморфного оксида железа в гематит, а эндоэффект при 574°C – фазовому $\alpha \rightarrow \beta$ переходу кварца (приложение Б, рисунок а).

В образце почвы песчаного типа наблюдали высокое содержание неглинистых минералов (~76% кварца, ~10% полевых шпатов и карбонатов), при этом доля глинистых суммарно не превышала 6%. Высокое содержание кварца подтверждается данными термического анализа (приложение Б, рисунок б). При 574°C протекает фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ переход кварца, а при 876°C – фазовый переход β -кварца в тридимит.

В составе донных отложений идентифицировали смектиты ~5% и иллиты ~8 % при достаточно высоком содержании кварца ~46% и полевых шпатов ~19%. Интенсивный эндоэффект на термограмме при 620–736°C (приложение Б, рисунок д) и данные рентгенофазового анализа подтверждают присутствие в донных отложениях супесчаного типа карбонатов кальция и магния (~13%).

В результате систематизации данных рентгенофлуоресцентного, термического и рентгенофазового анализов был установлен минералогический состав каждого из исследуемых объектов (таблица 13).

Таблица 13 – Минералогический состав исследуемых образцов почв и донных отложений, % масс

Образец	Смектиты	Иллиты	Каолиниты	Кварц	Полевые шпаты	Карбонаты	Брусит
Почва сельхозугодий	~ 15	~ 15	~ 7	~ 40	~ 8	~ 13	-
Почва песчаного карьера	-	~ 6		~ 76	~ 10	~ 1	-
Почва Куликово-Курчанской группы лиманов	-	~ 60	~ 7	~ 6	~ 18	~ 1	~ 2
Почва Дагестанского глинистого месторождения	~ 34	~ 23	~ 8	~ 5	-	~ 30	-
Донные отложения Таманского терминала навалочных грузов	~ 5	~ 8	-	~ 46	~ 19	~ 13	-

С учетом показателя давления паров над твердым веществом (P_s) [3] аналиты были нами условно разделены на три группы по летучести: высокая – нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, бифенил, аценафтен, флуорен, фенантрен (2–3 ароматических кольца, $P_s = 0.01\text{--}11.96$ Па); средняя – антрацен, флуорантен, пирен (3–4 ароматических кольца, $P_s = 5.4 \times 10^{-4}\text{--}19.7 \times 10^{-4}$ Па); низкая – содержащие 4 и более ароматических кольца высокомолекулярные бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[a]пирен, индено[1,2,3-cd]пирен, дибенз[a,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен ($P_s = 3.7 \times 10^{-10}\text{--}1.4 \times 10^{-6}$ Па). Низколетучие

ПАУ преимущественно депонируются в почвах и донных отложениях, а средне- и высоколетучие могут мигрировать в газовую либо водную среду.

По значению коэффициента распределения органический углерод почвы/вода (K_{oc}), характеризующего относительную потенциальную подвижность аналитов в почвах, можно прогнозировать способность к их накоплению различными типами образцов [210]. В случае донных отложений с содержанием органического углерода ≥ 0.5 % показатель $\log K_{oc}$ для нафталина, фенантрена, пирена, бенз[а]пирена составляет 3.1, 4.3, 4.9 и 6.2, соответственно [211]. Рост значения этого показателя является подтверждением сродства органического вещества в исследуемых образцах к ПАУ, которое усиливается с увеличением молекулярной массы аналитов.

С учетом полученных данных можно спрогнозировать характер удерживания ПАУ образцами почв и донных отложений различного состава. Способность образцов, содержащих смектиты, иллиты и каолиниты, к накоплению ПАУ с увеличением площади поверхности ($S_{пов}$) глинистого минерала растет. Наибольшей площадью поверхности из них характеризуются смектиты, они также обладают способностью к набуханию, что может привести к дополнительному удерживанию аналитов внутри кристаллита. Способность монтмориллонита группы смектитов ($S_{пов} = 750.65 \text{ м}^2/\text{г}$) к сорбции бенз[а]пирена оказалась вдвое выше, чем у каолинита ($S_{пов} = 16.60 \text{ м}^2/\text{г}$) [212]. Площадь поверхности иллитов может варьировать в интервале 30–70 $\text{м}^2/\text{г}$ [213]. С другой стороны, присутствие карбонатов в минеральной матрице исследуемых объектов больше будет способствовать накоплению некоторых низкомолекулярных ПАУ [101].

С учетом вышеперечисленной градации ПАУ, их распределения по показателю сродства к органическому веществу и фазовому составу образцов почв и донных отложений различного состава можно отметить, что наибольшее накопление ПАУ, преимущественно высокомолекулярных, будет протекать в почвах суглинистого типа, что обусловлено высоким содержанием в них органического вещества и наличием глинистых минералов. Почва глинистого

типа и донные отложения будут иметь схожие параметры удерживания ПАУ за счет близких значений содержания органического вещества и наличия смектитов, иллитов и карбонатов в матрице проб. Для образца почвы супесчаного типа ввиду меньшего содержания органического вещества накопление аналитов будет характерно в меньшей степени. ПАУ в исследованных образцах меньше всего будут накапливаться в почве песчаного типа с высоким содержанием кварца, имеющим низкое сродство к аналитам.

3.2.4. Извлечение ПАУ из почв и донных отложений различного типа по технике QuEChERS

Для чистоты эксперимента накопление ПАУ изучали на практически не содержащих аналиты образцах почв и донных отложений. Охарактеризованные выше образцы почвы сельхозугодий х. Октябрьского, песчаного карьера Краснодарского края, Куликово-Курчанской группы лиманов и Дагестанского глинистого месторождения, а также донные отложения Таманского терминала навалочных грузов отвечали этим требованиям. Особенности извлечения аналитов из образцов различного состава оценивали методом введено–найдено. Для этого в 0.5 г испытуемого образца вносили по 50 нг каждого из индивидуальных ПАУ, выдерживали в течение суток, после чего осуществляли экстракцию аналитов с использованием техники QuEChERS.

Степени извлечения низкомолекулярных ПАУ из испытуемых образцов составили более 90%, это объясняется их меньшим сродством к органическому веществу матриц по сравнению с высокомолекулярными (рисунок 8, а), соответствует также литературным данным [3]. Степени извлечения высокомолекулярных ПАУ из образца почвы суглинистого типа оказались невысокими и варьировали в интервале от 24% (бенз[g,h,i]перилен) до 56% (бенз[k]флуорантен) (рисунок 8б). Для образца почвы глинистого типа этот показатель по бенз[a]пирену, индено[1,2,3–cd]пирену и бенз[g,h,i]перилену не превышал 79%. Аналогичную ситуацию наблюдали при экстракции ПАУ из

образца донных отложений, что соответствует прогнозируемой модели их поведения. Наибольшие степени извлечения высокомолекулярных ПАУ наблюдали из почв песчаного (более 91%) и супесчаного (более 88%) типов, которые можно объяснить слабыми накопительными свойствами кварца и малым содержанием в них органического вещества.

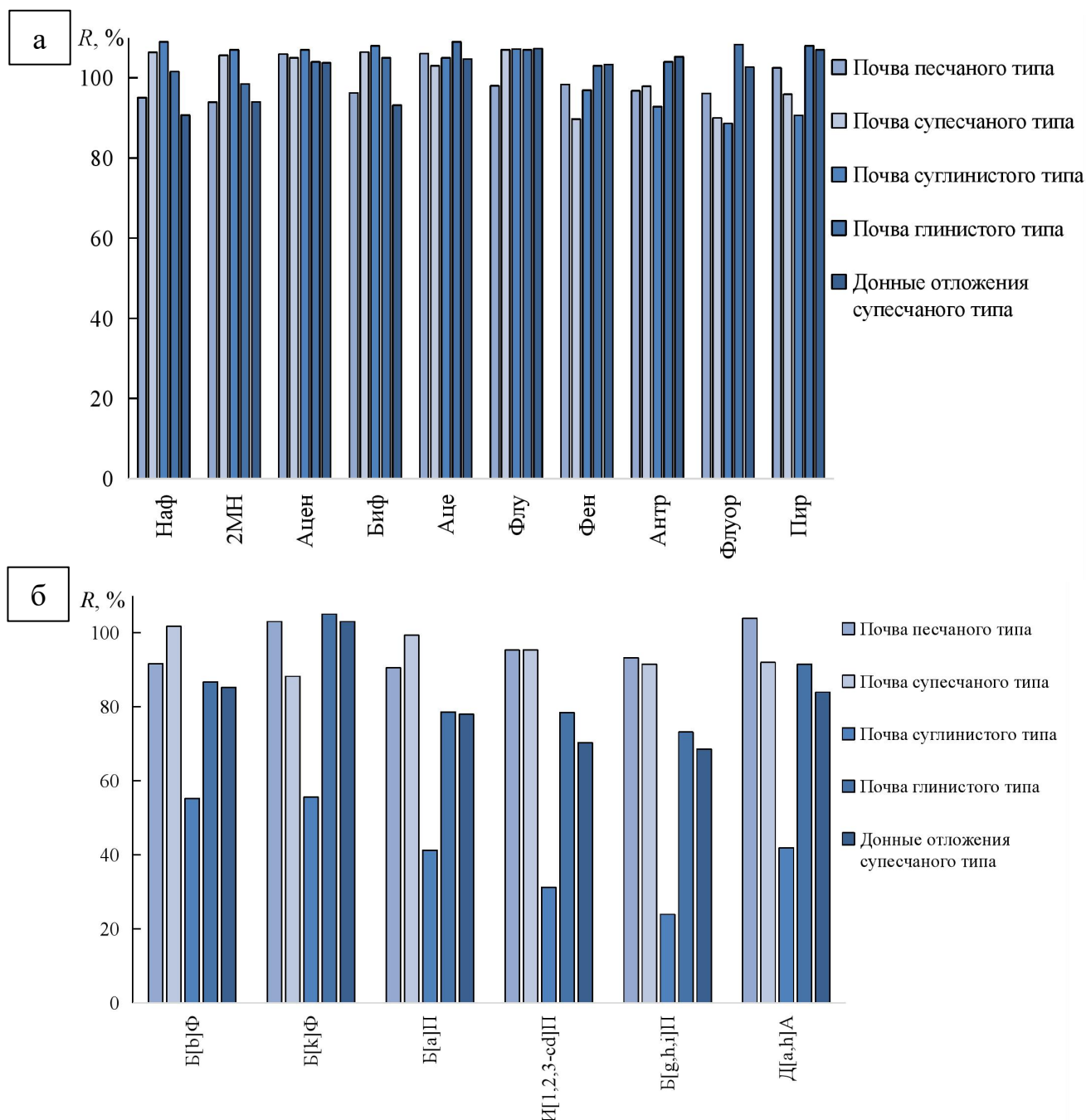
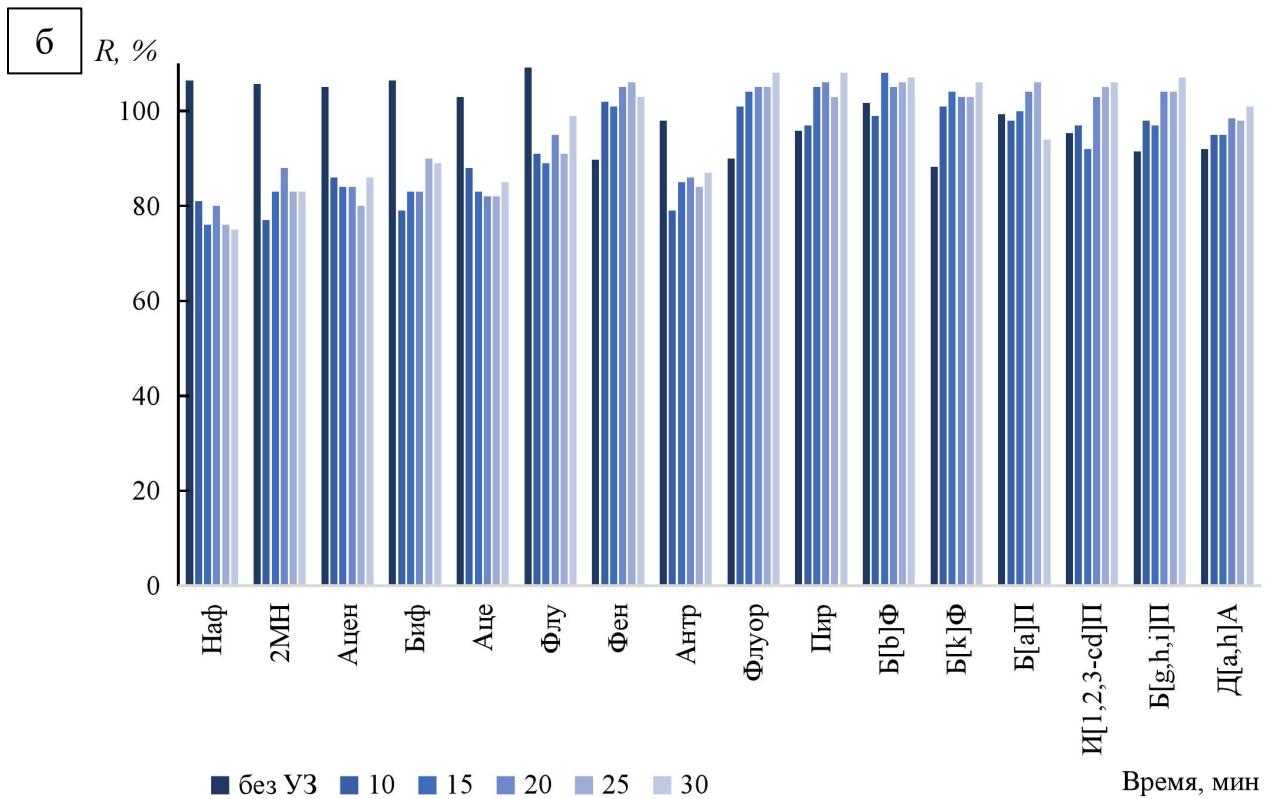
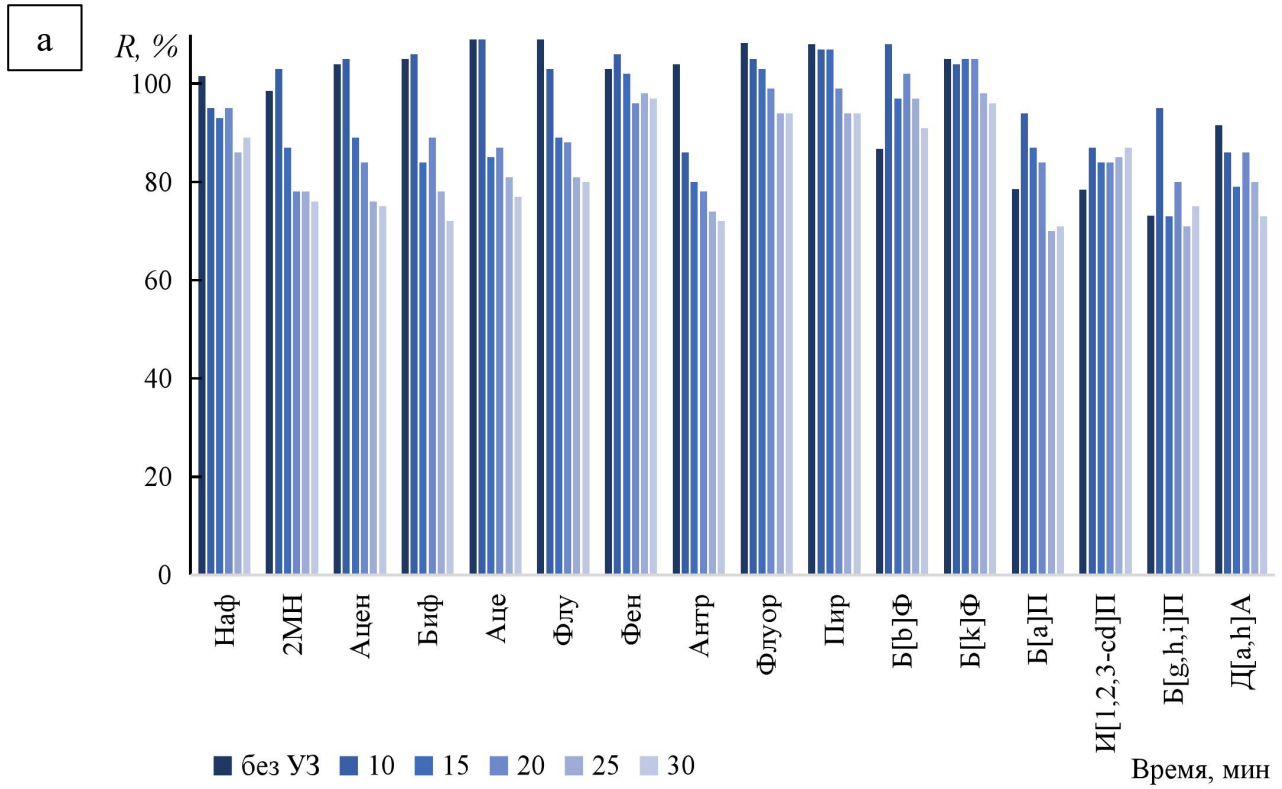


Рисунок 8 – Степени извлечения низкомолекулярных (а) и высокомолекулярных (б) ПАУ из почв и донных отложений различного типа

Извлечение из почв и донных отложений ПАУ изучили при УЗ-обработке с частотой 35 кГц от 0 до 30 мин. Методом введено–найденно оценили эффективность УЗ-воздействия введением в испытуемые образцы смеси индивидуальных ПАУ с концентрацией каждого на уровне от 0.5 ПДК по бенз[а]пирену до характерных для территорий с повышенной антропогенной нагрузкой их содержаний (10, 40 и 100 мкг/кг). Полученные параметры их извлечения при УЗ-обработке образцов не зависели от концентраций внесенных ПАУ.

Анализ полученных данных показал, что УЗ-воздействие в целом способствовало более интенсивной экстракции высокомолекулярных ПАУ из испытуемых образцов (рисунок 9). Для низкомолекулярных ПАУ степени их извлечения в некоторых случаях были ниже и обусловлены, по-видимому, особенностями компонентного состава каждого из испытуемых объектов.

Для извлечения аналитов из почв песчаного типа (90–100%) УЗ-обработка не требуется. Степени извлечения большинства ПАУ из почвы глинистого типа и донных отложений супесчаного типа при УЗ-обработке повышались при 10–15 мин, при более длительном воздействии они снижались, это, возможно, связано с агрегацией частиц смектитов [214]. Снижение интенсивности извлечения низкомолекулярных ПАУ из почвы супесчаного типа при УЗ-воздействии, по-видимому, также объясняется минеральным составом образца.



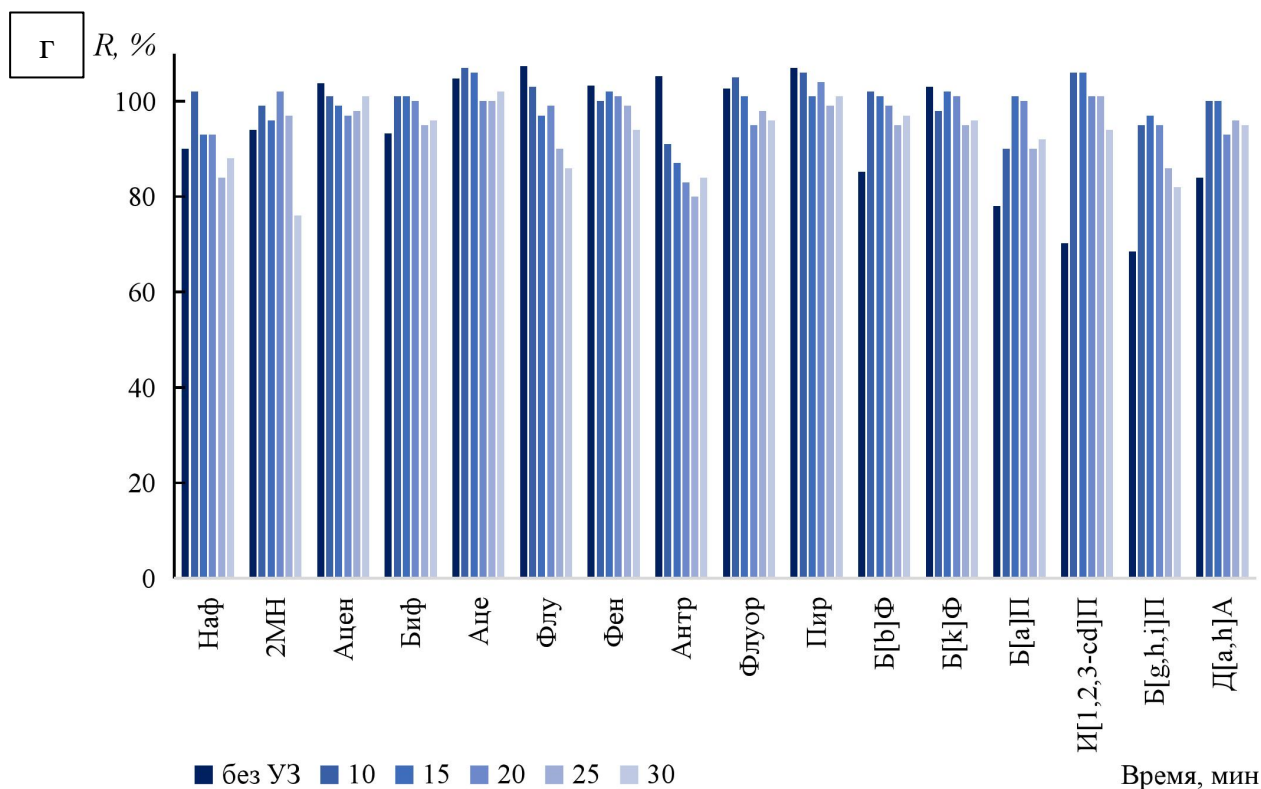
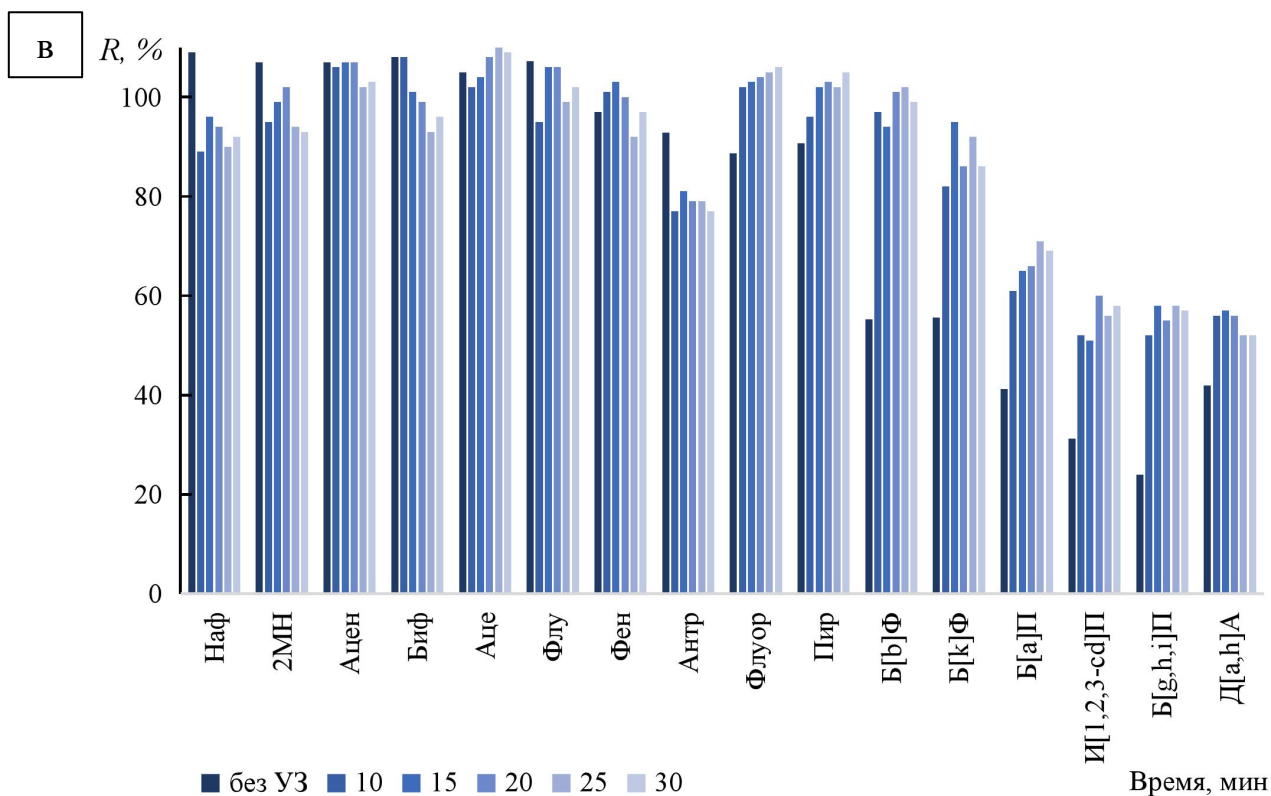


Рисунок 9 – Зависимость степени извлечения ПАУ от продолжительности УЗ-обработки образцов почвы глинистого (а), супесчаного (б), суглинистого (в) типов и донных отложений супесчаного типа (г)

Сродство аналитов к почвам суглинистого типа с высокими содержаниями органического вещества является мешающим фактором количественного извлечения высокомолекулярных ПАУ ацетонитрилом с использованием техники QuEChERS при УЗ- воздействии. Для повышения степени извлечения аналитов из образцов с высоким содержанием органического вещества использовали в качестве экстрагента смесь ацетонитрил–ацетон в равных объемных соотношениях. Использование техники QuEChERS с бинарным растворителем и УЗ-обработкой способствовало более эффективному извлечению высокомолекулярных ПАУ (рисунок 10).

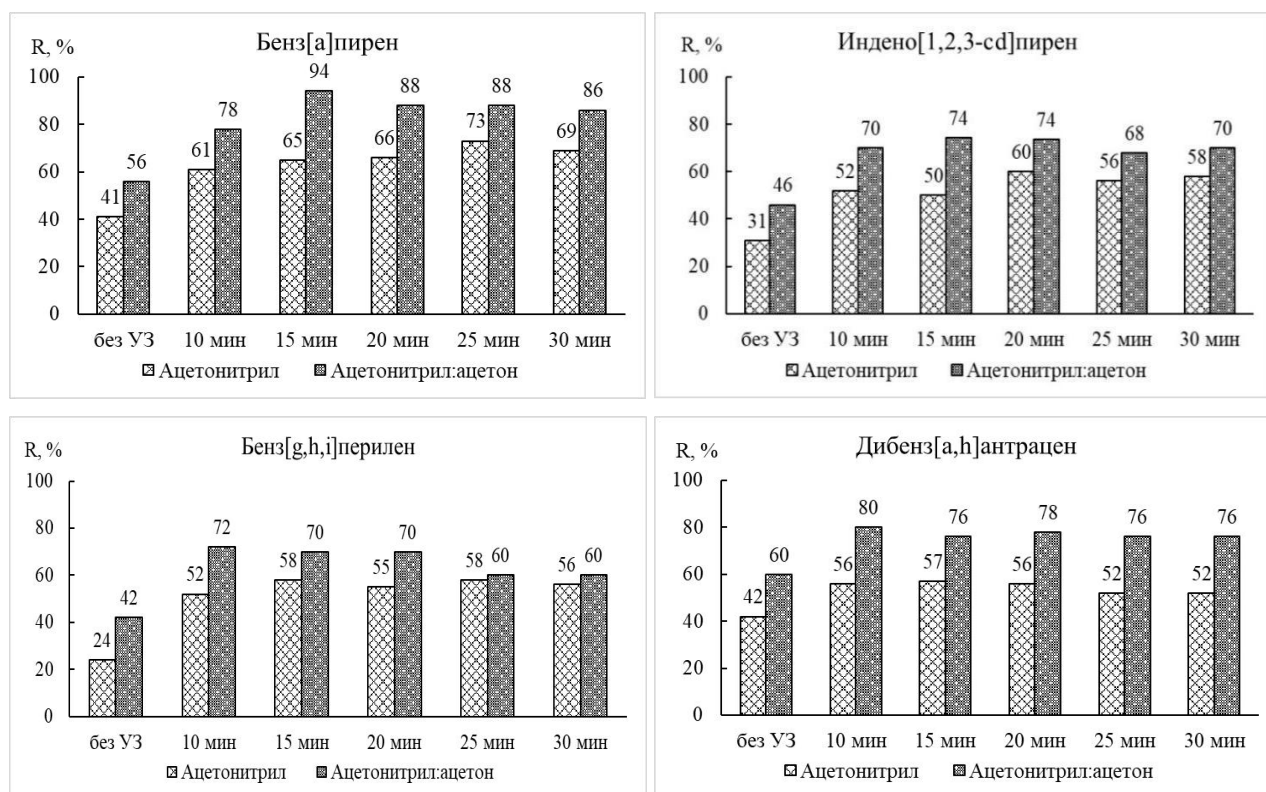


Рисунок 10 – Влияние состава экстрагента на эффективность извлечения индивидуальных ПАУ из образца почвы суглинистого типа

3.3 Особенности концентрирования и хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ в почвах с высоким содержанием органического вещества

Проведенные исследования показали малую эффективность извлечения пента- и гексациклических ПАУ из почв с содержанием органического вещества

более 5% в условиях анализа слабогумусных образцов [215]. Степени извлечения индено[1,2,3-cd]пирена, бенз[g,h,i]перилена и дибенз[a,h]антрацена ацетонитрилом с использованием техники QuEChERS и УЗ-обработки составили менее 60%, что можно объяснить высоким сродством аналитов к исследуемой матрице, снижающим степень извлечения высокомолекулярных ПАУ.

3.3.1 Установление состава экстрагента для извлечения ПАУ из почв с высоким содержанием органического вещества

Сделано предположение о том, что использование ацетона в качестве экстрагента в технике QuEChERS позволит эффективнее извлекать высокомолекулярные ПАУ из почв с высоким содержанием органического вещества, а его применение в качестве диспергента при последующей дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции аналитов повысит экспрессность пробоподготовки. Объем ацетона варьировали в диапазоне 1–2 мл с шагом 0.5 мл при навеске образца почвы 0.5 г. При этом также изучили влияние УЗ-обработки на данный процесс. Эффективность извлечения аналитов оценивали методом введено–найдено добавлением в почву каждого ПАУ на уровне 50 мкг/кг. При УЗ-обработке по технике QuEChERS ацетоном извлекали более 90% ПАУ различного строения, за исключением бенз[a]пирена и бенз[g,h,i]перилена, степени извлечения которых были ниже 75%. Увеличение объема экстрагента не дало значимого положительного эффекта (таблица 14). Наблюдаемые степени извлечения низкомолекулярных ПАУ, превышающие 100%, можно объяснить погрешностью анализа или возможной деградацией анализируемой матрицы.

Таблица 14 – Степени извлечения ПАУ из высокогумусной почвы ацетоном в условиях различной продолжительности УЗ-обработки, % (n = 3, P = 0.95)

ПАУ	Продолжительность УЗ-обработки											
	0 мин			5 мин			10 мин			15 мин		
	Объем ацетона, мл											
	1	1.5	2	1	1.5	2	1	1.5	2	1	1.5	2
Наф	106	110	90	107	102	109	101	104	101	103	113	100
2МН	98	100	75	99	104	79	102	102	77	101	95	76
Биф	101	99	95	103	106	105	104	104	109	106	104	103
Аце	96	97	82	101	101	103	98	100	100	107	99	105
Флу	104	99	70	106	100	96	103	102	105	105	96	97
Фен	109	97	71	107	97	77	109	105	92	108	108	86
Антр	93	89	68	94	81	88	97	86	80	97	81	64
Флуор	99	89	83	105	93	94	108	96	100	101	92	102
Пир	95	88	79	102	96	89	106	100	93	107	91	91
Хри	77	79	88	92	78	86	89	94	93	84	84	88
Триф	78	80	89	94	80	87	90	96	94	86	85	90
Б[b]Ф	78	78	94	95	82	91	92	104	98	93	82	95
Б[k]Ф	71	76	87	75	78	80	82	93	92	82	84	87
Б[a]П	62	71	57	64	70	70	68	74	71	75	65	65
Б[g,h,i]П	58	57	61	62	58	62	65	63	65	70	56	61
Д[a,h]А	68	70	70	73	73	66	77	83	74	87	75	69

С целью возможного повышения степени извлечения ПАУ из почв изучили применимость экстрагирующих смесей различного состава (1:1, по объему), таких как ацетонитрил–дихлорметан, ацетонитрил–ацетон, ацетон–гексан, ацетон–хлороформ, ацетон–дихлорметан, этилацетат–дихлорметан. Выбранные бинарные смеси характеризуются низкой вязкостью (на уровне 0.5 мПа·с и ниже при 20–25°C) [216], что способствует повышению эффективности извлечения ПАУ за счет проникновения растворителя в мелкие поры почвы. Эффективность извлечения аналитов различными экстрагентами оценивали с учетом их диэлектрической проницаемости (ϵ), которую определяли по значениям ϵ чистых растворителей [217]. По мнению авторов работы [218], вклад каждого компонента в смеси растворителей может быть пропорционален его объемной доле. Для перечисленных выше смесей значения ϵ составили: этилацетат–дихлорметан 7.5, ацетон–гексан 11.4, ацетон–хлороформ 12.9, ацетон–дихлорметан 15.0, ацетонитрил–дихлорметан 22.8, ацетонитрил–ацетон 28.8. Для интенсификации процессов извлечения и очистки изучили возможность применения ультразвукового воздействия продолжительностью 5, 10 и 15 мин. Полученные результаты интерпретировали с использованием программного обеспечения STATISTICA, version 13.3.0. Степени извлечения низко- и среднемолекулярных ПАУ экстрагирующими смесями составили порядка 100% (рисунок 11а–в). Такой эффект можно объяснить меньшим сродством аналитов к органическому веществу почвы. В случае высокомолекулярных ПАУ наблюдали тенденцию к увеличению параметров извлечения с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителей состава ацетонитрил–ацетон ($\epsilon=28.8$), ацетонитрил–дихлорметан ($\epsilon=22.8$) и ацетон–дихлорметан ($\epsilon=15.0$). Дальнейшее снижение диэлектрической проницаемости экстрагента приводило к уменьшению степени извлечения аналитов (рисунок 11г–е). Выявленная зависимость, демонстрирующая положительную корреляцию между эффективностью извлечения ПАУ и полярностью экстрагента, подтверждается данными иных исследований [219]. Учет значений диэлектрической проницаемости и вязкости используемых экстрагентов позволил достичь удовлетворительных результатов

при извлечении тяжелых ПАУ. Как следует из рисунка 11, удовлетворительное извлечение ПАУ различного строения экстрагентами достигается при УЗ-обработке в течение 10 мин.

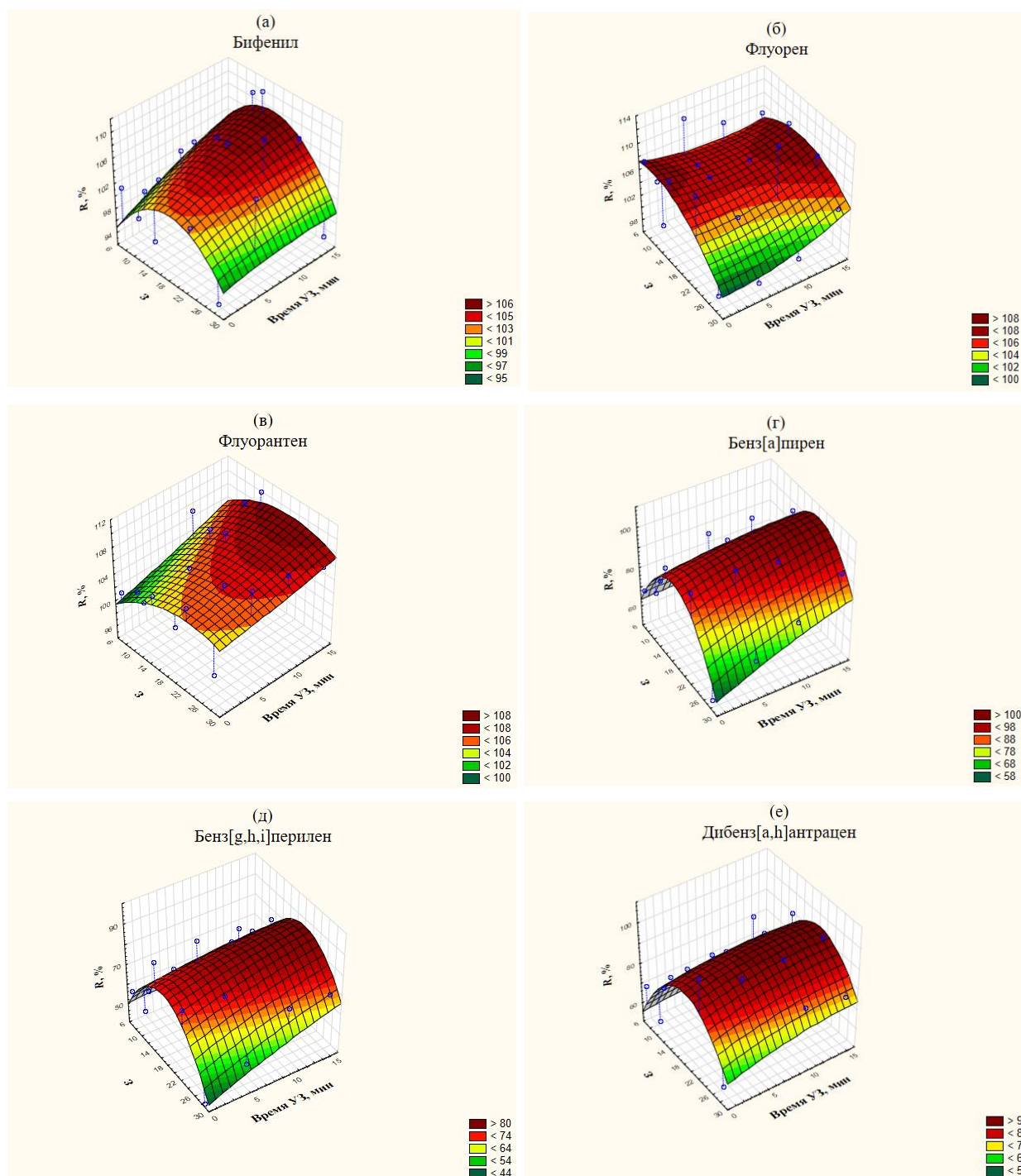


Рисунок 11 – Извлечение бифенила, флуорена, флуорантена, бенз[а]пирена, бенз[г,х,и]перилена и дибенз[а,х]антрацена из высокогумусной почвы смесями растворителей в зависимости от диэлектрической проницаемости и продолжительности УЗ-обработки

Наибольшей элюирующей способностью (более 90%) по отношению к высокомолекулярным ПАУ обладает смесь ацетон–дихлорметан (рисунок 12), что может быть обусловлено полярностью экстрагирующей смеси и возможным взаимодействием хлорированных углеводородов и кетонов в режиме с переносом заряда, способствующим разрушению образующихся в анализируемой матрице почвы комплексов и высвобождению аналитов. По этой причине смесь ацетон–дихлорметан выбрали в качестве оптимальной для извлечения ПАУ различного строения из почв с высоким содержанием органического вещества.

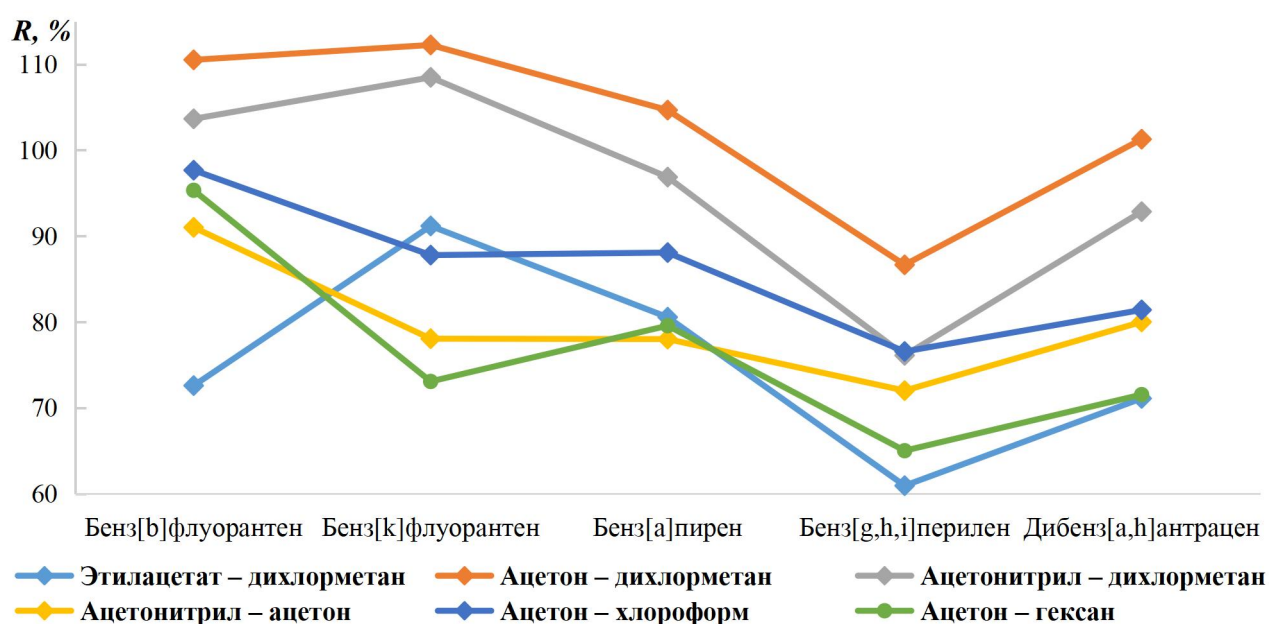


Рисунок 12 – Степени извлечения тяжелых ПАУ из высокогумусной почвы экстрагентами различного состава

3.3.2 Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция ПАУ

Пределы определения аналитов в условиях ГХ-МС-анализа почвы с применением техники QuEChERS устанавливали методом добавок в не содержащий ПАУ образец. ГХ-МС-хроматограмма ацетон–дихлорметанового экстракта из содержащей добавку 10 мкг/кг образца почвы каждого ПАУ приведена на рисунке 13. В оптимизированных условиях ГХ-МС-анализа с применением техники QuEChERS пределы определения флуорантена,

пирена, хризена и трифенилена в почвах с высоким содержанием органического вещества составили 5 мкг/кг, остальных ПАУ – 10 мкг/кг.

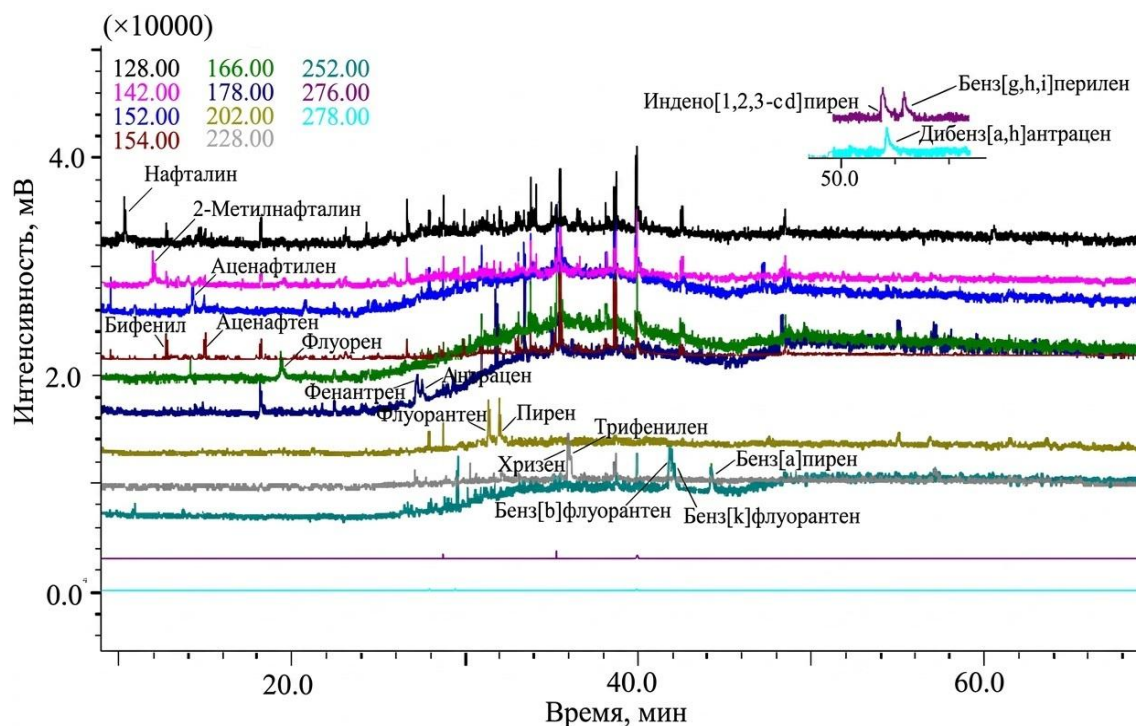


Рисунок 13 – ГХ-МС-хроматограмма ацетон–дихлорметанового экстракта (1 : 1, по объему) из высокогумусного образца почвы с добавкой ПАУ (10 мкг/кг), полученного с применением техники QuEChERS

ГХ-МС-определение более низких содержаний ПАУ в высокогумусных образцах почвы требует снижения матричного влияния экстракта и концентрирования аналитов. Для этих целей в схему анализа включили технику ДЖЖМЭ, обеспечивающую концентрирование ПАУ практически без потерь аналитов, согласно данным [173]. В варианте ДЖЖМЭ дихлорметан используют как экстрагент, а ацетон – как диспергент. По этой причине исследовали возможность ввода супернатанта в воду без добавления иных диспергирующих и экстрагирующих растворителей. Авторы работы [173] для концентрирования аналитов использовали 3 мл воды, объем которой для наших условий оказался избыточным, а результаты плохо воспроизводились. Для устранения этого недостатка использовали меньшие объемы воды – 0.5, 1 и 1.5 мл. Наиболее полно целевые компоненты извлекали с использованием 1мл воды (таблица 15).

Таблица 15 – Степени извлечения (%) ПАУ из почв при сочетании техник QuEChERS и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (диспергент – ацетон, экстрагент – дихлорметан)% ($n = 3$, $P = 0.95$)

ПАУ	Объем воды в смеси для ДЖЖМЭ			
	3 мл	1.5 мл	1 мл	0.5 мл
Наф	92 ± 9	97 ± 8	84 ± 4	92 ± 11
2МН	88 ± 14	96 ± 7	105 ± 7	106 ± 4
Ацен	96 ± 12	103 ± 7	102 ± 4	95 ± 5
Биф	92 ± 9	101 ± 8	106 ± 6	92 ± 3
Аце	96 ± 9	96 ± 7	99 ± 8	87 ± 7
Флу	101 ± 13	107 ± 6	107 ± 6	105 ± 5
Фен	102 ± 15	96 ± 6	103 ± 6	90 ± 7
Антр	96 ± 11	104 ± 6	96 ± 5	97 ± 5
Флуор	89 ± 13	104 ± 4	106 ± 6	93 ± 4
Пир	89 ± 12	101 ± 6	98 ± 7	89 ± 4
Хри	80 ± 14	76 ± 8	101 ± 5	49 ± 5
Триф	85 ± 13	98 ± 7	100 ± 5	88 ± 5
Б[b]Ф	82 ± 15	75 ± 9	94 ± 4	47 ± 5
Б[k]Ф	86 ± 15	97 ± 6	100 ± 5	90 ± 5
Б[a]П	81 ± 11	88 ± 9	100 ± 3	78 ± 3
И[1,2,3-cd]П	75 ± 12	64 ± 4	80 ± 5	58 ± 4
Б[g,h,i]П	75 ± 13	60 ± 8	80 ± 5	57 ± 4
Д[a,h]А	78 ± 12	70 ± 4	89 ± 4	58 ± 4

Для повышения фактора концентрирования аналитов и снижения концентрации хлорорганического растворителя оптимизировали состав смеси ацетон–дихлорметан на стадии экстрагирования из почвы, оптимальным оказалось соотношение 2:1 (таблица 16).

Таблица 16 – Степени извлечения (%) ПАУ из высокогумусной почвы смесью ацетон–дихлорметан в условиях сочетания техник QuEChERS и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции ($n = 3$, $P = 0.95$)

ПАУ	Соотношение ацетон–дихлорметан (по объему)					
	2 : 1		3 : 1		4 : 1	
	QuEChERS	QuEChERS/ ДЖЖМЭ	QuEChERS	QuEChERS/ ДЖЖМЭ	QuEChERS	QuEChERS/ ДЖЖМЭ
Наф	108	104	98	83	86	49
2МН	101	90	93	85	100	87
Ацен	106	93	100	84	109	82
Биф	94	90	84	78	100	82
Аце	102	92	97	81	100	81
Флу	102	98	104	95	106	101
Фен	93	90	91	83	87	81
Антр	100	98	97	94	99	81
Флуор	98	94	95	85	104	98
Пир	91	90	90	75	100	90
Хри	102	100	101	98	78	63
Триф	95	92	94	80	94	75
Б[b]Ф	107	106	105	104	79	63
Б[k]Ф	96	90	93	78	96	76
Б[a]П	104	98	92	93	85	68
И[1,2,3-cd]П	98	96	98	85	69	58
Б[g,h,i]П	83	81	79	73	67	63
Д[a,h]А	102	99	103	91	75	66

Предложенная схема пробоподготовки включает предварительное извлечение ПАУ из почвы смесью ацетон–дихлорметан (2:1), последующее диспергирование супернатанта в воде без дополнительных растворителей (рисунок 14), и позволяет извлекать более 90% аналитов и снизить ПО.



Рисунок 14 – Схема ГХ-МС-определения ПАУ в высокогумусной почве с пробоподготовкой, сочетающей техники QuEChERS и ДЖЖМЭ

Пределы ГХ-МС-определения флуорантена, пирена, хризена, трифенилена в высокогумусной почве с использованием пробоподготовки, сочетающей техники QuEChERS и ДЖЖМЭ, составили 1.8 мкг/кг, остальных ПАУ – 3.5 мкг/кг. На рисунке 15 приведена ГХ-МС-хроматограмма экстракта почвы, содержащей добавку ПАУ с концентрацией каждого по 3.5 мкг/кг.

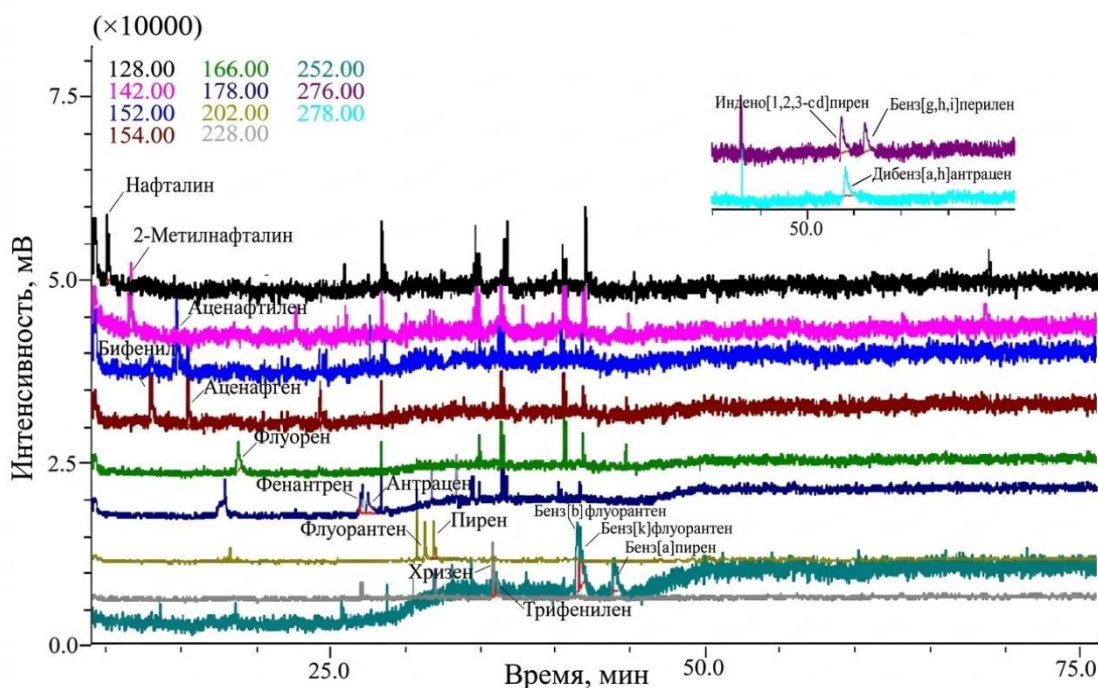


Рисунок 15 – ГХ-МС-хроматограмма дихлорметанового экстракта из высокогумусного образца почвы с добавкой ПАУ (3.5 мкг/кг), полученного с пробоподготовкой, сочетающей техники QuEChERS и ДЖЖМЭ

3.4 Очистка экстрактов почв сорбентами с использованием техники QuEChERS при хроматографическом определении ПАУ

Полнота извлечения ПАУ из почв по технике QuEChERS особенно актуальна для высокогумусных образцов, в которых аналиты прочно связываются с органической матрицей, затрудняющей их количественное извлечение [30, 31]. По этой причине условия пробоподготовки по технике QuEChERS с очисткой различными сорбентами оптимизировали на образце почвы с высоким содержанием органического вещества (5.5%).

Пробоподготовку испытуемых образцов почвы проводили по предложенной

ранее схеме [220], в которой стадии экстракции и очистки объединены за счет сочетания техники QuEChERS и ультразвуковой обработки. В качестве сорбента в опорной схеме для очистки экстрактов использовали силикагель, при этом степени извлечения аналитов различного строения составляли более 83%. Изучили условия применимости альтернативных сорбентов: флорисила, оксида алюминия, силикагеля с привитыми первичными/вторичными аминогруппами PSA, а также его смесь с $C_{18}/MgSO_4$ (1 : 1 : 6, по массе). Первичная и вторичная аминогруппы в структуре анионообменного сорбента PSA улучшают взаимодействие с матричными компонентами почвы за счет водородных связей и электростатических взаимодействий [152, 221–224]. В результате такого взаимодействия из экстракта почвы можно удалить органические кислоты, липиды, некоторые пигменты. Сорбционная способность модифицированного октадецильными C_{18} -группами силикагеля обусловлена гидрофобными силами Ван-дер-Ваальса, что способствует также удалению неполярных примесей [152, 221, 223, 224]. Сорбция полярных компонентов анализируемой матрицы на нормально-фазовых сорбентах – флорисиле и оксиде алюминия протекает за счет полярных взаимодействий, включая диполь-дипольные, водородные связи [223, 224]. С учетом перечисленных свойств сорбентов и на основе анализа полученных результатов рассмотрели возможные схемы определения ПАУ в различных типах почв.

Первоначально условия пробоподготовки по технике QuEChERS с флорисилом, оксидом алюминия, PSA и его смесью с C_{18} были аналогичны процедуре с применением силикагеля: при 10-минутной ультразвуковой обработке анализируемой системы объем экстрагента составлял 1 мл. Эффективность извлечения аналитов из почв оценивали методом введено–найденно с двумя разными уровнями вводимой концентрации. В образцы почв вносили смеси индивидуальных ПАУ, концентрация каждого из которых соответствовала ПДК по бенз[а]пирену (20 мкг/кг) в первом варианте и характерным содержаниям для территорий с повышенной антропогенной нагрузкой (100 мкг/кг) во втором. Полученные результаты показали, что техника

QuEChERS с ультразвуковой обработкой в течение 10 мин и использованием 1 мл экстрагента – смеси ацетон–дихлорметан (2:1, по объему) – позволяет очистить анализируемую матрицу от мешающих компонентов и извлечь высокомолекулярные ПАУ с использованием различных сорбентов в следующих интервалах: с PSA – 51–87%, PSA:C₁₈:MgSO₄ – 62–75%, флорисилом – 56–88%, оксидом алюминия – 48–90%.

Для достижения более высоких степеней извлечения ПАУ предлагаемым способом пробоподготовки варьировали продолжительность УЗ-обработки и объем экстрагента. Объем экстрагирующей смеси ацетон–дихлорметан (2:1, по объему) варьировали от 1.5 до 2.5 мл с шагом в 0.5 мл при УЗ-обработке в течение 10 мин. В случае применения сорбента PSA все ПАУ наиболее эффективно извлекались 2.5 мл экстрагента (72–100%) (таблица 17). Аналогичную картину наблюдали также с оксидом алюминия или смесью PSA:C₁₈:MgSO₄. С флорисилом оптимально использование 2 мл экстрагирующей смеси, степени извлечения ПАУ при этом варьировали в диапазоне 80–100%. Повышение степени извлечения ПАУ с увеличением объема экстрагента, по-видимому, обусловлено ростом его объемной емкости и снижением матричного влияния за счет разбавления.

Таблица 17 – Степени извлечения (%) ПАУ из образцов почв различными объемами экстрагирующей смеси с пробоподготовкой по технике QuEChERS с УЗ-обработкой ($\tau_{\text{УЗ}} = 10$ мин, $n = 3$, $P = 0.95$)

ПАУ	PSA			PSA:C ₁₈ :MgSO ₄			Флорисил			Al ₂ O ₃		
	1.5 мл	2 мл	2.5 мл	1.5 мл	2 мл	2.5 мл	1.5 мл	2 мл	2.5 мл	1.5 мл	2 мл	2.5 мл
Наф	88 ± 13	105 ± 11	96 ± 10	79 ± 10	96 ± 11	86 ± 10	80 ± 12	99 ± 10	83 ± 11	84 ± 12	85 ± 12	83 ± 11
2-МН	109 ± 10	89 ± 8	97 ± 7	115 ± 10	93 ± 6	93 ± 7	93 ± 8	102 ± 9	82 ± 10	106 ± 10	93 ± 13	84 ± 7
Ацен	55 ± 6	94 ± 9	95 ± 7	58 ± 6	90 ± 8	98 ± 8	66 ± 7	93 ± 7	97 ± 8	73 ± 8	90 ± 8	98 ± 7
Биф	107 ± 9	106 ± 7	99 ± 7	80 ± 5	83 ± 6	83 ± 7	95 ± 9	85 ± 6	89 ± 6	100 ± 7	75 ± 9	83 ± 6
Аце	86 ± 9	78 ± 7	88 ± 5	71 ± 8	75 ± 8	74 ± 6	82 ± 11	83 ± 6	78 ± 6	84 ± 5	72 ± 6	77 ± 5
Флу	108 ± 9	106 ± 8	101 ± 6	103 ± 7	90 ± 8	98 ± 5	104 ± 8	105 ± 8	97 ± 7	106 ± 8	89 ± 6	104 ± 6
Фен	63 ± 8	69 ± 9	90 ± 8	78 ± 5	84 ± 4	93 ± 9	88 ± 5	94 ± 8	97 ± 8	64 ± 3	84 ± 3	80 ± 5
Антр	68 ± 9	70 ± 10	87 ± 9	74 ± 4	77 ± 3	82 ± 7	102 ± 10	80 ± 9	59 ± 7	64 ± 3	67 ± 7	81 ± 8
Флуор	77 ± 5	75 ± 6	75 ± 5	82 ± 6	87 ± 6	87 ± 5	85 ± 9	83 ± 4	84 ± 5	80 ± 7	82 ± 5	84 ± 5
Пир	83 ± 5	71 ± 7	76 ± 5	85 ± 8	82 ± 8	88 ± 6	87 ± 7	82 ± 5	76 ± 6	89 ± 9	80 ± 3	86 ± 5
Б[а]А	80 ± 6	75 ± 6	80 ± 5	83 ± 4	80 ± 4	85 ± 5	82 ± 3	80 ± 3	75 ± 10	84 ± 5	81 ± 5	85 ± 4
Хри	81 ± 7	80 ± 5	82 ± 6	80 ± 5	81 ± 8	89 ± 4	83 ± 8	80 ± 5	82 ± 3	86 ± 3	80 ± 5	82 ± 4
Триф	74 ± 6	67 ± 5	86 ± 5	87 ± 6	85 ± 6	87 ± 5	91 ± 15	82 ± 3	81 ± 7	94 ± 5	85 ± 4	81 ± 5
Б[б]Ф	51 ± 8	64 ± 6	75 ± 5	53 ± 6	71 ± 4	72 ± 4	57 ± 5	81 ± 4	74 ± 5	63 ± 3	71 ± 4	72 ± 3
Б[к]Ф	85 ± 7	73 ± 6	95 ± 4	98 ± 8	82 ± 7	97 ± 6	101 ± 10	87 ± 5	79 ± 6	96 ± 4	82 ± 3	80 ± 4
Б[а]П	49 ± 6	73 ± 5	80 ± 4	62 ± 5	79 ± 6	89 ± 5	77 ± 6	89 ± 5	72 ± 5	73 ± 3	79 ± 8	90 ± 4
И[1,2,3-сд]П	61 ± 5	70 ± 4	79 ± 5	73 ± 5	74 ± 4	79 ± 3	62 ± 6	83 ± 3	70 ± 6	75 ± 4	74 ± 4	77 ± 3
Б[г,и,к]П	65 ± 5	76 ± 4	80 ± 4	59 ± 4	84 ± 6	81 ± 4	75 ± 8	82 ± 4	75 ± 4	65 ± 4	84 ± 4	80 ± 4
Д[а,и]А	52 ± 3	78 ± 3	72 ± 3	69 ± 4	71 ± 6	80 ± 5	70 ± 5	80 ± 4	81 ± 5	70 ± 5	67 ± 5	86 ± 4

Эффективность извлечения аналитов также оценивали с 1 мл экстрагирующей смеси путем увеличения продолжительности ультразвуковой обработки до 20 и 30 мин. Более длительное УЗ-воздействие не оказывало значимого влияния на извлечение высокомолекулярных ПАУ с PSA или оксидом алюминия (таблица 18). При УЗ-воздействии в течение 20 мин со смесью PSA:C₁₈:MgSO₄ или с флорисилом извлекались более 77% бенз[а]антрацена, хризена, трифенилена, бенз[б]флуорантена, бенз[к]флуорантена, бенз[а]пирена, индено[1,2,3-сd]пирена, бенз[g,h,i]перилена и дибенз[а,h]антрацена. Отметим, что “легкие” ПАУ с использованием перечисленных выше сорбентов извлекались количественно. Увеличение продолжительности УЗ-воздействия свыше 20 мин не оказывало положительного эффекта на извлечение более тяжелых аналитов.

Таблица 18 – Степени извлечения (%) ПАУ по технике QuEChERS при различной продолжительности УЗ-обработки образцов почв ($V_0 = 1$ мл, $n = 3$, $P = 0.95$)

ПАУ	PSA		PSA:C ₁₈ :MgSO ₄		Флорисил		Al ₂ O ₃	
	20 мин	30 мин	20 мин	30 мин	20 мин	30 мин	20 мин	30 мин
Наф	105 ± 9	81 ± 4	103 ± 8	75 ± 6	102 ± 5	71 ± 6	104 ± 7	67 ± 8
2-МН	104 ± 5	107 ± 10	104 ± 9	101 ± 6	106 ± 7	102 ± 9	106 ± 10	102 ± 8
Ацен	92 ± 6	83 ± 5	106 ± 8	100 ± 5	102 ± 5	100 ± 4	99 ± 4	86 ± 4
Биф	110 ± 10	105 ± 7	103 ± 9	102 ± 8	104 ± 6	97 ± 5	102 ± 5	100 ± 6
Аце	98 ± 6	95 ± 7	101 ± 10	100 ± 7	100 ± 4	94 ± 5	100 ± 4	105 ± 10
Флу	105 ± 8	94 ± 6	102 ± 7	102 ± 6	104 ± 8	106 ± 8	105 ± 7	96 ± 9
Фен	85 ± 9	77 ± 7	106 ± 10	67 ± 6	103 ± 9	74 ± 6	103 ± 9	62 ± 9
Антр	103 ± 6	87 ± 8	102 ± 5	101 ± 7	101 ± 8	104 ± 5	101 ± 6	96 ± 4
Флуор	83 ± 5	83 ± 3	104 ± 8	110 ± 11	104 ± 5	105 ± 7	100 ± 3	105 ± 6
Пир	86 ± 6	78 ± 3	106 ± 7	104 ± 7	103 ± 4	100 ± 5	101 ± 3	98 ± 3
Б[а]А	88 ± 4	81 ± 4	100 ± 4	98 ± 5	90 ± 3	98 ± 4	90 ± 3	92 ± 6
Хри	86 ± 7	81 ± 4	104 ± 5	107 ± 9	95 ± 6	103 ± 5	94 ± 4	97 ± 5
Триф	88 ± 6	87 ± 5	103 ± 10	95 ± 7	102 ± 6	105 ± 6	100 ± 6	98 ± 4
Б[б]Ф	57 ± 4	45 ± 4	81 ± 5	64 ± 5	107 ± 9	71 ± 6	60 ± 3	59 ± 3
Б[к]Ф	77 ± 3	71 ± 2	92 ± 6	90 ± 4	104 ± 6	90 ± 4	82 ± 4	90 ± 5
Б[а]П	64 ± 3	61 ± 3	85 ± 5	87 ± 3	80 ± 5	85 ± 4	65 ± 3	83 ± 4
И[1,2,3-сd]П	61 ± 2	54 ± 3	80 ± 5	71 ± 6	77 ± 7	73 ± 5	60 ± 3	69 ± 3
Б[g,h,i]П	58 ± 4	56 ± 2	77 ± 5	64 ± 3	84 ± 7	72 ± 6	64 ± 4	69 ± 3
Д[а,h]А	67 ± 2	57 ± 2	80 ± 4	73 ± 6	81 ± 4	79 ± 3	73 ± 3	71 ± 3

Анализ данных по извлечению ПАУ из высокогумусной почвы по технике QuEChERS с различными сорбентами позволил установить оптимальные условия пробоподготовки (таблица 19). В системах с 1 мл экстрагирующей смеси пределы определения флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, хризена, трифенилена составили 5 мкг/кг, других ПАУ – 10 мкг/кг. С увеличением объема экстрагента до 2 и 2.5 мл наблюдали пропорциональное увеличение ПО аналитов. Определение ПАУ в почвах может проводиться по всем предлагаемым схемам пробоподготовки, но их практическая применимость лимитируется загрязненностью обследуемой территории. Схемы с бóльшим объемом экстрагента (2 и 2.5 мл) целесообразно применять при мониторинге сильнозагрязненных зон. Использование 1 мл экстрагирующей смеси ацетон–дихлорметан (2 : 1, по объему) более предпочтительно и может применяться для всех типов изучаемых объектов, наиболее эффективными оказались схемы с сорбентами флорисил или смесь PSA:C₁₈:MgSO₄. Дальнейшие исследования проводили с 1 мл смеси ацетон–дихлорметан (2:1, по объему), так как такой подход обеспечивал определение ПАУ на уровне ниже ПДК по бенз[а]пирену, что является необходимым условием контроля их содержаний по канцерогенноопасности и генотоксичности. Диапазоны определяемых содержаний ПАУ в аналитических схемах с использованием флорисила или смеси PSA:C₁₈:MgSO₄ составили 5–500 мкг/кг для флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, хризена, трифенилена и 10–500 мкг/кг для остальных аналитов.

Таблица 19 – Условия очистки и извлечения ПАУ из высокогумусного образца почвы с пробоподготовкой по технике QuEChERS с использованием различных сорбентов

Сорбент для ДТФЭ	Время УЗ-обработки, мин	Объем экстрагирующей смеси ацетон–дихлорметан (2:1), мл	Степени извлечения ПАУ, %
PSA	10	2.5	> 72
Флорисил	20	1.0	> 77
	10	2.0	> 80
PSA:C ₁₈ :MgSO ₄	20	1.0	> 77
	10	2.5	> 72
Al ₂ O ₃	10	2.5	> 72

3.4.2 Сравнение характеристик разработанной схемы анализа с иными методиками ГХ-МС-определения ПАУ в почвах

Разработанные аналитические схемы ГХ-МС-определения ПАУ в почвах по технике QuEChERS сравнили с характеристиками альтернативных методик [144, 145, 162, 163] (таблица 20). Авторы работы [162] исследовали возможность применения сорбентов PSA, C₁₈, флорисила, диатомита и клиноптилолита для очистки экстрактов почв ДТФЭ при определении ПАУ с предварительным извлечением аналитов при УЗ-воздействии экстрагирующими смесями ацетонитрил–вода (2:1, по объему) и гексан–вода (2:1, по объему). При этом на стадиях извлечения и очистки в систему вносили высаливатели. Наибольшей эффективности достигли сочетанием экстрагирующей смеси ацетонитрил–вода (2:1, по объему) и диатомита – степени извлечения аналитов на различных уровнях концентраций ПАУ составили более 80%, а ПО аналитов варьировались в интервале 1.3–5.1 мкг/кг. Авторы работы [163] изучили возможность применения иных экстрагентов – смеси гексан–ацетон (2:1 по объему) и этилацетата – с последующей очисткой экстрактов. Наилучшие показатели извлечения ПАУ (более 70% каждого ПАУ из списка 16 приоритетных) достигли с использованием экстрагента гексан–ацетон (2:1, по объему) и клиноптилолита. Авторы работы [145] предложили методику ГХ-МС/МС-определения ПАУ в почвах, включающую двухстадийную пробоподготовку образцов с предварительным извлечением аналитов смесью гексан–ацетон (4:1, по объему) с добавлением воды и высаливателей, последующей очисткой экстракта смесью PSA/MgSO₄, при этом степени извлечения 13 ПАУ составили более 70%, а пределы определения аналитов – 1 мкг/кг. ГХ-МС/МС-определение 16 ПАУ в почвах описано в работе [144], где пробоподготовку образцов проводили по технике QuEChERS в две стадии, аналиты предварительно экстрагировали дихлорметаном при УЗ-воздействии в присутствии высаливателей, затем экстракты очищали смесью PSA:C₁₈:Na₂SO₄. Степени извлечения 14 ПАУ составляли более 90%, бенз[g,h,i]перилена – 80%, бенз[a]пирена – 65%. Пределы обнаружения ПАУ

варьировались в диапазоне 0.02–0.80 мкг/кг. Несмотря на заявляемую авторами работ [144, 145, 162, 163] более высокую чувствительность при определении аналитов, можно отметить достаточно высокую материалоемкость, продолжительность и многооперационность процедур анализа. При оптимизации пробоподготовки также не учитывался вариативный состав образцов, что затрудняет оценку возможного влияния матричного эффекта на извлечение аналитов. В предложенном авторами работы [225] многоэтапном варианте пробоподготовка почвы предусматривает смачивание образца, экстракцию аналитов ацетонитрилом под действием ультразвука, внесение высаливателей, упаривание надосадочного раствора и перерастворение остатка в 20%-ой смеси ацетона в гексане с последующей очисткой на патроне с флорисилом. Целевые компоненты смывали смесью ацетон–гексан, после чего супернатант упаривали, остаток перерастворяли в гексане и анализировали методом ГХ-МСВР. Использование такой схемы анализа позволило авторам работы [225] идентифицировать одновременно 75 соединений, включая ПАУ, пестициды, полихлорированные бифенилы и нафталины. Пределы определения ПАУ по этой методике составили 0.38–4.7 мкг/кг. Учитывая возможное влияние матрицы исследуемого образца на подавление/усиление ионизации целевых компонентов эффективность извлечения оценивали на трех уровнях концентраций аналитов – 30, 100 и 300 мкг/кг. Установленные степени извлечения 16 ПАУ составили 71–128%. Исключением был фенантрен, его извлечение при концентрации на уровне 30 мкг/кг не превышало 48%.

Таблица 20 – Аналитические характеристики методик ГХ-МС-определения ПАУ в почве с пробоподготовкой по технике QuEChERS с различными сорбентами

ПАУ	Экстрагент/ сорбент для очистки											
	Разработанная методика			[162, 163]			[145]		[144]		[225]	
	ПО, мкг/кг	R, %; ДХМ–АЦ (1 : 2) / флорисил	R, %; ДХМ–АЦ (1 : 2) / PSA:C ₁₈ :MgSO ₄	ПО, мкг/кг	R, %; АЦН–ВОДА (2 : 1) / диатомит	R, %; ГЕКС–АЦ (2 : 1) / клинотилолит	ПО, мкг/кг	R, %; ГЕКС–АЦ (4 : 1) / PSA:MgSO ₄	Побн, мкг/кг	R, %; ДХМ/ PSA:C ₁₈ :Na ₂ SO ₄	ПО, мкг/кг	R, %; АЦН–ВОДА (2 : 1) / флорисил, 20% АЦ–ГЕКС
Наф	10	102	103	3.6	≥102	≥71	н/о		0.02	118	2.6	≥115
2-МН	10	106	104	н/о			н/о		н/о		н/о	
Ацен	10	102	106	3.2	≥83	≥84	1	≥75	0.80	117	2.6	≥115
Биф	10	104	107	н/о			н/о		н/о		н/о	
Аце	10	100	108	3.2	≥85	≥87	н/о		0.60	119	1.5	≥100
Флу	10	104	106	1.6	≥95	≥87	1	≥92	0.12	112	1.2	≥71
Фен	10	107	106	5.1	≥87	≥96	1	≥83	0.04	109	0.38	≥48
Антр	10	101	102	1.3	≥97	≥84	1	≥83	0.16	94	2.9	≥85
Флуор	5	104	104	2.3	≥101	≥78	н/о		0.12	109	1.0	≥85
Пир	5	103	106	2.6	≥87	≥86	1	≥82	0.16	110	0.8	≥82
Б[а]А	5	90	100	1.7	≥82	≥72	1	≥72	0.18	95	2.9	≥90
Хри	5	95	104	3.4	≥94	≥83	1	≥71	0.08	96	1.9	≥93
Триф	5	102	103	н/о			н/о		н/о		н/о	
Б[б]Ф	10	107	81	2.7	≥81	≥91	1	≥71	0.16	98	3.6	≥75
Б[к]Ф	10	104	92	2.4	≥104	≥75	1	≥73	0.20	93	2.5	≥103
Б[а]П	10	80	85	2.0	≥101	≥88	1	≥72	0.20	65	3.8	≥79
И[1,2,3-cd]П	10	77	80	3.2	≥90	≥90	1	≥84	0.06	93	4.6	≥115
Б[g,h,i]П	10	84	77	2.0	≥81	≥77	1	≥72	0.10	80	4.7	≥86
Д[a,h]А	10	81	80	3.8	≥85	≥91	1	≥82	0.06	94	4.4	≥88

Примечание: ДХМ – дихлорметан, АЦ – ацетон, АЦН – ацетонитрил, ГЕКС – гексан; н/о – не определено

3.5 ВЭЖХ-определение ПАУ в почвах с пробоподготовкой по технике QuEChERS

В реальных экосистемах суммарное содержание ПАУ в почвах и донных отложениях характеризуется широким диапазоном варьирования: от единиц до тысяч мкг/кг (таблица 3). Разрабатываемые методики экоаналитического контроля должны обеспечивать надежное определение ПАУ во всем диапазоне, включая следовые содержания.

Изучили возможность использования разработанной ранее схемы ГХ-МС-определения ПАУ в высокогумусных почвах [220] для ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-анализа. Для этого получаемые ацетон–дихлорметановые экстракты на стадии пробоподготовки упаривали в токе азота, после чего остаток перерастворяли в ацетонитриле. Степени извлечения ПАУ различного строения из образцов почв устанавливали на модельных образцах, содержащих добавки аналитов с концентрациями каждого 1, 10, 50 и 100 мкг/кг, при этом их значения варьировали в диапазоне 80 – 100% (таблица 21).

Метрологические характеристики методики ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ в почвах с высоким содержанием органического вещества устанавливали в оптимизированных условиях пробоподготовки QuEChERS. Повторяемость и воспроизводимость результатов оценивали в соответствии с РМГ 61-2010 [226] с использованием стандартных добавок ПАУ 1 и 50 мкг/кг в почву. Относительные стандартные отклонения повторяемости результатов определения легких и тяжелых ПАУ находились в диапазоне 1.5–10% и 1.5–2.8%, воспроизводимости – 3.5–12% и 2.3–4.1% соответственно. Пределы ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ составили 0.015–1.0 мкг/кг. Применение метода ВЭЖХ-ФЛД/ДМД позволило снизить пределы определения некоторых ПАУ (флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, хризена, бенз[б]флуорантена, бенз[к]флуорантена, дибенз[а, h]антрацена) на два порядка по сравнению с ГХ-МС-анализом (таблица 22). Схемы подготовки и анализа почв и донных отложений с техникой QuEChERS при ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определении ПАУ приведены на рисунке 16.

Таблица 21 – Степени извлечения ПАУ из модельных образцов почвы с использованием техники QuEChERS для последующего ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения (n=3, P=0.95)

ПАУ	Степень извлечения, %			
	1 мкг/кг	10 мкг/кг	50 мкг/кг	100 мкг/кг
Наф	84	83	83	81
2МН	82	83	83	80
Ацен	85	85	87	86
Биф	92	92	91	90
Аце	90	90	88	86
Флу	83	83	80	80
Фен	96	96	95	92
Антр	100	100	100	98
Флуор	100	99	95	90
Пир	100	100	90	90
Б[а]А	98	100	94	92
Хри	98	95	90	86
Триф	96	96	95	90
Б[б]Ф	87	86	87	83
Б[к]Ф	88	89	81	83
Б[а]П	100	100	96	94
И[1,2,3-cd]П	98	98	94	95
Б[g,h,i]П	82	82	81	80
Д[а,h]А	87	88	83	81

Таблица 22 – Аналитические характеристики ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ в почвах с применением техники QuEChERS

ПАУ	ПО, мкг/кг			Показатель повторяемости, % (n=10, P=0.95)	Показатель воспроизводимости, % (n=6, P=0.95)	Показатель точности, %
	ГХ-МС [220]		ВЭЖХ- ФЛД/ДМД			
	QuEChERS	QuEChERS / ДЖЖМЭ				
Наф	10	3.5	0.2	10	12	20
2МН	10	3.5	0.2	7.9	9.3	18
Ацен	10	3.5	1.0	7.8	9.4	17
Биф	10	3.5	1.0	10	12	15
Аце	10	3.5	0.2	6.8	9.3	15
Флу	10	3.5	0.2	5.9	6.7	18
Фен	10	3.5	0.1	4.2	6.1	10
Антр	10	3.5	0.1	4.5	5.6	10
Флуор	5	1.8	0.05	2.9	3.8	10
Пир	5	1.8	0.05	1.5	3.5	10
Б[а]А	10	3.5	0.02	1.9	2.3	7.4
Хриз	5	1.8	0.02	1.8	4.0	8.9
Триф	5	1.8	0.1	2.8	4.1	8.2
Б[b]Ф	10	3.5	0.02	2.0	4.1	11
Б[k]Ф	10	3.5	0.015	2.0	3.4	12
Б[а]П	10	3.5	0.1	1.8	2.6	8.1
И[1,2,3-cd]П	10	3.5	0.1	1.9	3.0	8.6
Б[g,h,i]П	10	3.5	0.1	1.5	3.6	10
Д[a,h]А	10	3.5	0.05	2.1	4.1	11

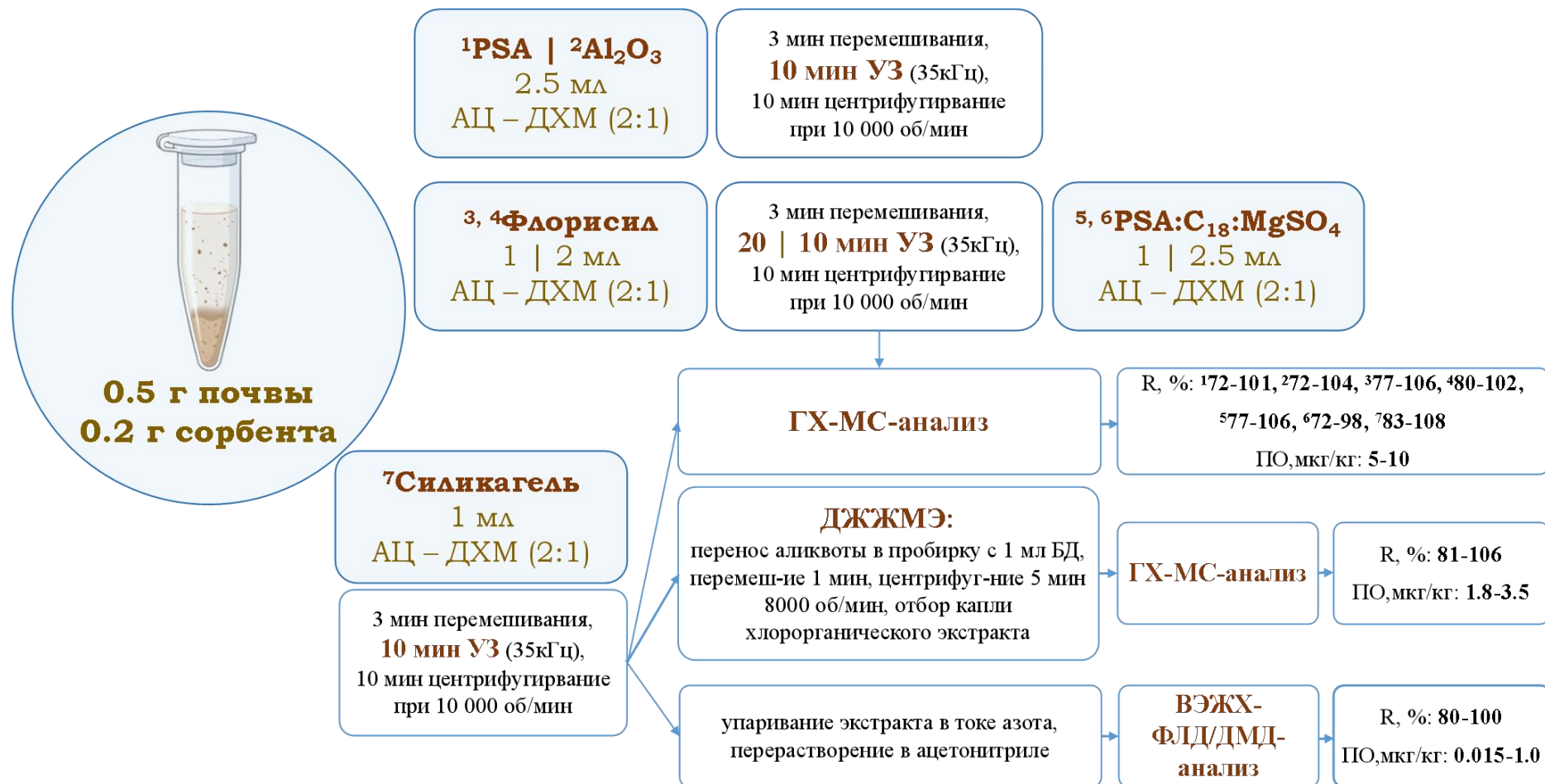


Рисунок 16 – Схемы подготовки и анализа почв и донных отложений с техникой QuEChERS при ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определении ПАУ

3.5.2 Сравнение характеристик разработанной схемы анализа с иными методиками ВЭЖХ-ФЛД/ДМД(УФ)-определения ПАУ в почвах

Характеристики разработанной методики сравнили с альтернативным ВЭЖХ-ФЛД/УФ-определением ПАУ в донных отложениях с техникой QuEChERS [227], в котором реализована двухстадийная пробоподготовка образцов с предварительным извлечением аналитов ацетоном и последующей очисткой экстракта смесью PSA и MgSO_4 (таблица 23). Альтернативная схема анализа обеспечивает большую чувствительность определения легких ПАУ, бенз[а]антрацена, бенз[к]флуорантена и бенз[а]пирена, но не учитывает влияние органического вещества матрицы образца при извлечении аналитов. Авторами [228] предложена методика одновременного ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ, фталатов и алкифенолов в донных отложениях с различным содержанием органического вещества. Фокусированная ультразвуковая экстракция с ацетоном с добавлением силикагеля и медного порошка обеспечивает высокую эффективность экстракции аналитов. Однако анализ представленных авторами [228] данных позволяет заключить, что данный подход менее чувствителен при определении ПАУ в сравнении с предлагаемым.

Таблица 23 – Аналитические характеристики методик ВЭЖХ-ФЛД/ДМД(УФ)-определения ПАУ в почве и донных отложениях с применением дисперсионной твердофазной экстракции для очистки экстрактов

ПАУ	Разработанная методика		[227]		[228]	
	ПО, мкг/кг	R, %	ПО, мкг/кг	R, %	ПО, мкг/кг	R, %
Наф	0.2	81	0.122	83	1.6	78
2МН	0.2	80	н/о		н/о	
Ацен	1.0	86	1.04	92	2.8	114
Биф	1.0	90	н/о		н/о	
Аце	0.2	86	0.0795	102	2.4	108
Флу	0.2	80	0.0401	110	1.6	104
Фен	0.1	92	0.0126	92	1.8	143
Антр	0.1	98	0.00360	93	1.8	95
Флуор	0.05	90	0.0763	85	1.9	120
Пир	0.05	90	0.0455	94	1.1	103
Б[а]А	0.02	92	0.00553	93	1.4	100
Хри	0.02	86	0.0245	84	1.2	98
Триф	0.1	90	н/о		н/о	
Б[б]Ф	0.02	83	0.0501	94	2.1	119
Б[к]Ф	0.015	83	0.00488	82	1.1	103
Б[а]П	0.1	94	0.0501	84	1.4	101
И[1,2,3-cd]П	0.1	95	0.142	82	3.1	101
Б[g,h,i]П	0.1	80	0.0664	94	1.2	101
Д[a,h]А	0.05	81	0.126	91	2.3	108

3.6 Апробация методик определения ПАУ на реальных объектах

Разработанная схема ГХ-МС-анализа с техникой QuEChERS с силикагелем [220] апробирована на реальных образцах чернозема, полученные результаты сравнивали с данными по стандартизированной методике ВЭЖХ-ФЛД-определения ПАУ (таблица 24). Применимость аналитической схемы оценивали методом введено–найденно путем внесения в образцы чернозема добавок смесей государственных стандартных образцов индивидуальных ПАУ с концентрациями каждого 10, 25 и 50 мкг/кг. Полученные результаты подтвердили применимость

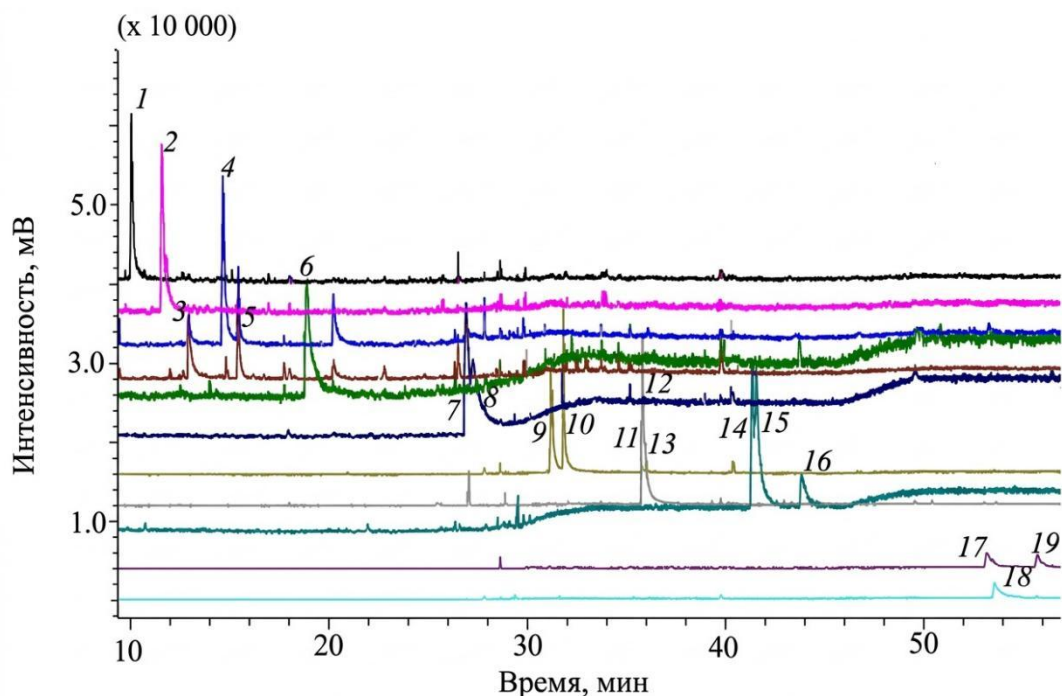
разработанной схемы анализа высокогумусных образцов почв на трех уровнях концентраций, степени извлечения ПАУ составили более 90%.

Схема ГХ-МС-анализа с применением техники QuEChERS с силикагелем в качестве сорбента для очистки также была апробирована при анализе контрольного образца почвы для межлабораторных сличительных испытаний. Согласованное значение по результатам МСИ установлено на уровне 45.0 ± 3.3 мкг/кг. Полученный результат составил 43 ± 1 мкг/кг, соответствует согласованному значению с учетом доверительного интервала и подтверждает достоверность полученных данных.

Таблица 24 – Результаты ГХ-МС-определения ПАУ в образцах высокогумусных почв различными методиками, мкг/кг (n = 3, P = 0.95)

ПАУ	Образец с C _{орг} = 5.8 %					Образец с C _{орг} = 5.6 %				
	исходное		введено ПАУ			исходное		введено ПАУ		
			10	25	50			10	25	50
	[229]	разработанная методика	найдено			[229]	разработанная методика	найдено		
Наф	< 20	16 ± 2	30 ± 4	44 ± 3	67 ± 5	< 20	19 ± 2	33 ± 4	46 ± 5	73 ± 5
2МН	н/о	19 ± 3	30 ± 4	46 ± 5	73 ± 5	н/о	20 ± 3	33 ± 5	47 ± 4	74 ± 5
Биф	н/о	6.5 ± 1.9	17 ± 1	32 ± 1	59 ± 3	н/о	6.9 ± 0.9	17 ± 1	33 ± 3	60 ± 1
Аце	н/о	< 3.5	9.6 ± 0.5	26 ± 2	51 ± 4	н/о	< 3.5	10 ± 1	26 ± 1	53 ± 3
Ацен	н/о	< 3.5	10 ± 1	27 ± 1	54 ± 4	н/о	< 3.5	10 ± 1	26 ± 3	54 ± 2
Флу	1.6 ± 0.6	< 3.5	12 ± 2	26 ± 2	51 ± 4	< 1.5	< 3.5	11 ± 1	28 ± 3	54 ± 2
Фен	15 ± 4	14 ± 2	28 ± 3	43 ± 3	68 ± 5	11 ± 4	11 ± 1	24 ± 3	40 ± 4	63 ± 3
Антр	4.2 ± 1.6	5.8 ± 0.3	16 ± 1	34 ± 1	52 ± 4	0.5 ± 0.2	< 3.5	9.6 ± 0.5	25 ± 2	48 ± 1
Флуор	9.3 ± 2.8	8.2 ± 1.5	19 ± 1	36 ± 1	63 ± 3	13 ± 4	17 ± 3	27 ± 2	43 ± 3	70 ± 2
Пир	4.3 ± 2.3	5.9 ± 1.4	17 ± 1	33 ± 1	59 ± 2	13 ± 7	12 ± 3	22 ± 2	37 ± 2	65 ± 1
Хри	3.4 ± 0.9	3.6 ± 0.5	13 ± 2	31 ± 1	56 ± 4	4.8 ± 1.2	4.8 ± 1.1	13 ± 2	31 ± 2	55 ± 1
Триф	5.9 ± 1.2	6.1 ± 0.4	17 ± 2	32 ± 1	56 ± 3	6.0 ± 1.2	6.5 ± 1.3	17 ± 1	33 ± 1	58 ± 2
Б[b]Ф	4.8 ± 1.6	5.4 ± 0.8	17 ± 1	33 ± 2	58 ± 4	5.9 ± 2.0	7.8 ± 1.2	19 ± 2	35 ± 1	58 ± 4
Б[k]Ф	2.7 ± 0.9	3.6 ± 0.7	13 ± 1	28 ± 2	54 ± 1	3.0 ± 1.0	3.6 ± 0.8	14 ± 1	31 ± 1	55 ± 3
Б[a]П	3.2 ± 0.6	< 3.5	13 ± 1	30 ± 3	55 ± 3	3.7 ± 0.7	4.0 ± 0.8	14 ± 2	31 ± 1	56 ± 2
И[1,2,3-cd]П	н/о	< 3.5	11 ± 1	26 ± 3	51 ± 4	н/о	< 3.5	12 ± 1	27 ± 1	54 ± 1
Б[g,h,i]П	1.6 ± 0.6	< 3.5	10 ± 1	25 ± 1	48 ± 1	2.3 ± 0.8	< 3.5	13 ± 1	25 ± 1	52 ± 2
Д[a,h]А	< 0.05	< 3.5	9.0 ± 1.1	25 ± 2	51 ± 4	< 0.05	< 3.5	9.7 ± 0.3	23 ± 1	51 ± 1

Применимость разработанных схем анализа с флорисилом и смесью $\text{PSA:C}_{18}\text{:MgSO}_4$ [230] в качестве сорбентов для очистки оценивали на почвах с различным содержанием органического вещества, включая высоко- и низкогумусные образцы с территорий Яковлевского района Белгородской области ($C_{\text{орг}} = 5.31\%$), Дагестанского глинистого месторождения ($C_{\text{орг}} = 1.48\%$) и сельхозугодий с х. Октябрьский, г. Краснодар ($C_{\text{орг}} = 1.06\%$). На рисунке 17 представлена хроматограмма экстракта из почвы Дагестанского глинистого месторождения, содержащей добавку каждого ПАУ в концентрации 100 мкг/кг, полученного по схеме пробоподготовки с флорисилом.



1 – нафталин, 2 – 2-метилнафталин, 3 – бифенил, 4 – аценафтилен, 5 – аценафтен, 6 – флуорен, 7 – фенантрен, 8 – антрацен, 9 – флуорантен, 10 – пирен, 11 – бенз[а]антрацен, 12 – хризен, 13 – трифенилен, 14 – бенз[б]флуорантен, 15 – бенз[к]флуорантен, 16 – бенз[а]пирен, 17 – индено[1,2,3-сd]пирен, 18 – дибенз[а, h]антрацен, 19 – бенз[g, h, i]перилен

Рисунок 17 – ГХ-МС-хроматограмма ацетон-дихлорметанового экстракта почвы с Дагестанского глинистого месторождения, полученного с флорисилом для очистки, с добавкой 100 мкг/кг ПАУ

Степени извлечения “легких” и “тяжелых” ПАУ по схемам пробоподготовки с флорисилом или смесью $\text{PSA:C}_{18}\text{:MgSO}_4$ из высокогумусного

образца почвы составили более 75%. Из образца почвы с низким содержанием гумуса с Дагестанского глинистого месторождения извлекали более 90% всех ПАУ, аналогичные показатели получили и для других реальных образцов с меньшим содержанием органического вещества. Высокие показатели извлечения ПАУ из всех исследуемых образцов позволяют заключить, что разработанные схемы пробоподготовки применимы для анализа почв с различным содержанием органического вещества (таблица 25).

Таблица 25 – Степени извлечения (%) ПАУ из образцов почв различного типа по технике QuEChERS с очисткой экстракта флорисилом и смесью PSA:C₁₈:MgSO₄ ($n = 2$, $P = 0.95$)

ПАУ	Почва Яковлевского района Белгородской области		Почва Дагестанского глинистого месторождения	
	флорисил	PSA:C ₁₈ :MgSO ₄	флорисил	PSA:C ₁₈ :MgSO ₄
Наф	100 ± 9	87 ± 9	90 ± 10	83 ± 9
2-МН	104 ± 6	102 ± 9	98 ± 9	93 ± 9
Ацен	105 ± 7	99 ± 7	101 ± 8	100 ± 7
Биф	102 ± 5	102 ± 8	100 ± 7	100 ± 8
Аце	102 ± 5	96 ± 6	101 ± 8	90 ± 8
Флу	85 ± 7	88 ± 6	101 ± 7	100 ± 7
Фен	103 ± 6	102 ± 7	103 ± 8	96 ± 10
Антр	88 ± 6	83 ± 6	96 ± 7	96 ± 9
Флуор	100 ± 5	104 ± 6	100 ± 6	101 ± 5
Пир	102 ± 6	99 ± 4	102 ± 7	100 ± 6
Б[а]А	104 ± 5	102 ± 6	100 ± 7	101 ± 6
Хри	99 ± 5	98 ± 4	98 ± 5	100 ± 5
Триф	95 ± 4	101 ± 5	96 ± 6	96 ± 6
Б[б]Ф	100 ± 4	92 ± 3	100 ± 4	100 ± 7
Б[к]Ф	96 ± 4	93 ± 4	101 ± 6	101 ± 5
Б[а]П	101 ± 5	105 ± 7	100 ± 5	93 ± 7
И[1,2,3-с,d]П	83 ± 3	88 ± 4	100 ± 6	98 ± 7
Б[g,h,i]П	75 ± 6	75 ± 4	96 ± 7	92 ± 6
Д[а,h]А	80 ± 4	92 ± 5	101 ± 5	100 ± 5

Разработанную схему ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения [231] ПАУ апробировали при анализе образцов песка, отобранных в акватории Черного моря

после аварийного затопления танкеров «Волгонефть-212» и «Волгонефть-239» в декабре 2024 г. Отбор образцов песка проводили с прибрежной территории близ г. Анапа, где уже была проведена предварительная механическая очистка. Анализ образцов проводили по разработанной и стандартизированной методике [229] ВЭЖХ-ФЛД-определения ПАУ.

Суммарное содержание ПАУ в исследуемых образцах варьировало в диапазоне от 6.1 до 9.4 мкг/кг, при этом максимальную концентрацию аналитов зафиксировали в среднем слое (20–30 см), что, по-видимому, обусловлено миграцией нефтепродуктов в толщу песка. ПАУ различной молекулярной массы идентифицировали во всех образцах песка, среди легких преобладали 2-метилнафталин, фенантрен, флуорантен, пирен, тяжелых – трифенилен, хризен, бенз[b]флуорантен. Содержание бенз[a]пирена в пробах песка не превышало 0.32 мкг/кг, что ниже ПДК на два порядка. Суммарное содержание ПАУ в исследованных образцах не превышало 10 мкг/кг, что соответствует фоновому уровню загрязнения ПАУ (таблица 26).

Таблица 26 – Содержание ПАУ в реальных образцах песка с Черноморского побережья, мкг/кг

Анапа, центральный пляж (44.90606°С, 37.31812°В)																					
Место отбора	Методика анализа	Стандартизированная										Разработанная									
Глубина отбора, см	Наф	Биф	2МН	Аце	Флу	Пир	Хри	Фен	Антр	Флуор	Триф	Б[а]А	Б[б]Ф	Б[к]Ф	Б[а]П	Д[а,в]А	И[1,2,3- сd]П	Б[г,в,и]П	ΣПАУ		
30-50	20-30	0-20	30-50	20-30	0-20	30-50	20-30	0-20	30-50	20-30	0-20	30-50	20-30	0-20	30-50	20-30	0-20	30-50	20-30	0-20	
<0.2	<0.2	<0.2	<20	<20	<20	<20	<20	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	
<1.0	<1.0	<1.0	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	
2.0±0.4	2.5±0.46	1.1±0.21	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	
<0.2	<0.2	0.81±0.14	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	
0.22±0.04	0.25±0.05	0.40±0.07	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	
0.37±0.04	0.45±0.05	0.58±0.06	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	0.30±0.15	
0.16±0.01	0.33±0.03	0.33±0.03	0.15±0.04	0.33±0.03	0.33±0.03	0.15±0.04	0.33±0.03	0.33±0.03	0.15±0.04	0.33±0.03	0.33±0.03	0.15±0.04	0.33±0.03	0.33±0.03	0.15±0.04	0.33±0.03	0.33±0.03	0.15±0.04	0.33±0.03	0.33±0.03	
2.3±0.2	3.4±0.3	3.0±0.3	1.9±0.6	3.0±0.9	2.7±0.8	0.22±0.07	0.72±0.22	0.53±0.19	0.22±0.07	0.72±0.22	0.53±0.19	0.22±0.07	0.72±0.22	0.53±0.19	0.22±0.07	0.72±0.22	0.53±0.19	0.22±0.07	0.72±0.22	0.53±0.19	
<0.1	0.15±0.01	0.31±0.04	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	
0.40±0.04	0.47±0.05	0.90±0.09	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
0.58±0.05	0.54±0.04	0.64±0.05	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
0.04±0.01	<0.02	0.14±0.01	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	
0.15±0.02	0.17±0.02	0.19±0.02	0.11±0.04	0.16±0.05	0.15±0.05	0.06±0.02	0.22±0.04	0.06±0.02	0.11±0.04	0.16±0.05	0.15±0.05	0.06±0.02	0.22±0.04	0.06±0.02	0.11±0.04	0.16±0.05	0.15±0.05	0.06±0.02	0.22±0.04	0.06±0.02	
0.07±0.01	0.06±0.01	0.07±0.01	0.05±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	
0.13±0.01	0.27±0.02	<0.1	0.13±0.03	0.22±0.04	0.06±0.01	0.13±0.03	0.22±0.04	0.06±0.01	0.13±0.03	0.22±0.04	0.06±0.01	0.13±0.03	0.22±0.04	0.06±0.01	0.13±0.03	0.22±0.04	0.06±0.01	0.13±0.03	0.22±0.04	0.06±0.01	
0.07±0.01	0.07±0.01	0.12±0.01	0.09±0.01	0.06±0.01	0.14±0.01	0.09±0.01	0.06±0.01	0.14±0.01	0.09±0.01	0.06±0.01	0.14±0.01	0.09±0.01	0.06±0.01	0.14±0.01	0.09±0.01	0.06±0.01	0.14±0.01	0.09±0.01	0.06±0.01	0.14±0.01	
<0.1	<0.1	<0.1	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	
0.22±0.02	<0.1	<0.1	0.17±0.06	0.10±0.03	0.09±0.03	0.17±0.06	0.10±0.03	0.09±0.03	0.17±0.06	0.10±0.03	0.09±0.03	0.17±0.06	0.10±0.03	0.09±0.03	0.17±0.06	0.10±0.03	0.09±0.03	0.17±0.06	0.10±0.03	0.09±0.03	
6.4	8.7	8.6	-																	ΣПАУ	

Продолжение таблицы 26

Место отбора	Методика анализа	Глубина отбора, см	Стандартизированная			Наф	Биф	2МН	Аце	Флу	Пир	Хри	Фен	Антр	Флуор	Триф	Б[a]А	Б[b]Ф	Б[k]Ф	Б[a]П	Д[a,h]А	И[1,2,3-cd]П	Б[g,h,i]П	ΣПАУ
			Разработанная	0-20	20-30	30-50																		
				30-50	20-30	0-20																		
				<0.2	<0.2	<0.2	<20	<20	<20	<1.5	<1.5	<20	<20	<1.5	<1.5	<20	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.5	<1.5	<1.0	<1.0	<1.5	<1.5	<1.0	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				2.0±0.4	2.6±0.5	2.2±0.4	н/о	н/о	н/о	<1.5	0.24±0.04	0.33±0.03	3.0±0.3	0.38±0.04	0.42±0.22	0.39±0.10	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				<0.2	<0.2	<0.2	н/о	н/о	н/о	<1.5	<1.5	<1.0	<1.0	<1.5	<1.5	<1.0	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				0.25±0.04	0.24±0.04	0.27±0.05	0.24±0.04	0.24±0.04	0.24±0.04	<1.5	0.24±0.12	0.32±0.08	2.5±0.8	0.38±0.04	0.42±0.22	0.39±0.10	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				0.29±0.03	0.45±0.05	0.47±0.05	0.47±0.05	0.47±0.05	0.47±0.05	0.24±0.12	0.24±0.12	0.32±0.08	2.5±0.8	0.38±0.04	0.42±0.22	0.39±0.10	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				0.30±0.03	0.33±0.03	0.38±0.04	0.38±0.04	0.38±0.04	0.38±0.04	0.32±0.08	0.32±0.08	0.32±0.08	2.5±0.8	0.38±0.04	0.32±0.08	0.39±0.10	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				3.0±0.3	3.0±0.3	3.0±0.3	3.0±0.3	3.0±0.3	3.0±0.3	2.5±0.8	2.5±0.8	2.5±0.8	3.0±0.3	3.0±0.3	2.7±0.8	2.6±0.8	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				0.14±0.01	0.55±0.05	0.43±0.04	0.43±0.04	0.43±0.04	0.43±0.04	<0.2	0.38±0.14	0.28±0.07	2.7±0.8	0.38±0.14	0.33±0.12	0.33±0.12	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				0.52±0.05	0.65±0.06	0.61±0.06	0.61±0.06	0.61±0.06	0.61±0.06	<0.5	0.57±0.17	0.55±0.17	0.57±0.17	0.57±0.17	0.55±0.17	0.55±0.17	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				0.79±0.06	1.2±0.1	0.94±0.08	0.94±0.08	0.94±0.08	0.94±0.08	0.56±0.20	0.56±0.20	0.56±0.20	0.94±0.08	0.56±0.20	0.87±0.31	0.75±0.27	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				<0.02	0.05±0.01	0.03±0.01	0.03±0.01	0.03±0.01	0.03±0.01	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				0.26±0.03	0.28±0.03	0.24±0.03	0.24±0.03	0.24±0.03	0.24±0.03	0.23±0.08	0.23±0.08	0.23±0.08	0.28±0.03	0.23±0.08	0.22±0.08	0.19±0.06	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				0.05±0.01	0.07±0.01	0.07±0.01	0.07±0.01	0.07±0.01	0.07±0.01	0.04±0.01	0.04±0.01	0.04±0.01	0.07±0.01	0.04±0.01	0.05±0.02	0.06±0.02	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				<0.1	<0.1	0.20±0.02	0.20±0.02	0.20±0.02	0.20±0.02	0.04±0.01	0.04±0.01	0.04±0.01	0.20±0.02	0.04±0.01	0.06±0.01	0.25±0.05	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02	0.11±0.04	0.06±0.02	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
				7.5	9.4	8.9																		

Продолжение таблицы 26

Анапа, Джемете (44.91959°С, 37.31708°В)							Место отбора
Разработанная				Стандартизированная			Методика анализа
30-50	20-30	0-20	30-50	20-30	0-20	Глубина отбора, см	
<0.2	<0.2	<0.2	<20	<20	<20	Наф	
<1.0	<1.0	<1.0	н/о	н/о	н/о	Биф	
1.3±0.2	1.6±0.3	1.5±0.3	н/о	н/о	н/о	2МН	
<0.2	<0.2	<0.2	н/о	н/о	н/о	Аце	
0.25±0.05	0.27±0.05	0.20±0.04	<1.5	<1.5	<1.5	Флу	
0.28±0.03	0.25±0.02	0.25±0.03	0.21±0.11	0.22±0.12	0.25±0.13	Пир	
0.35±0.03	0.20±0.02	0.30±0.03	0.27±0.07	0.21±0.05	0.25±0.06	Хри	
2.8±0.3	2.9±0.3	2.7±0.3	2.1±0.6	2.3±0.7	2.1±0.6	Фен	
<0.1	<0.1	0.11±0.01	<0.2	<0.2	<0.2	Антр	
0.41±0.04	0.36±0.03	0.31±0.03	<0.5	<0.5	<0.5	Флуор	
0.63±0.05	0.59±0.05	0.52±0.04	0.53±0.19	0.52±0.19	<0.5	Триф	
<0.02	<0.02	<0.02	н/о	н/о	н/о	Б[а]А	
0.20±0.02	0.16±0.02	0.19±0.02	0.16±0.05	0.14±0.05	0.15±0.05	Б[б]Ф	
0.08±0.01	0.06±0.01	0.06±0.01	0.06±0.02	0.05±0.01	0.06±0.02	Б[к]Ф	
<0.1	<0.1	<0.1	0.04±0.01	<0.02	<0.02	Б[а]П	
<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	Д[а,в]А	
<0.1	<0.1	<0.1	н/о	н/о	н/о	И[1,2,3- сд]П	
<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	0.09±0.03	<0.05	Б[г,в,и]П	
6.4	6.4	6.1	-			ΣПАУ	

1. Способность почв и донных отложений к накоплению и удерживанию ПАУ оценивали по коэффициенту распределения органический углерод почвы/вода и величине давления паров над твердым веществом. По летучести (давлению паров над твердым веществом) аналиты дифференцировали на три группы: высокая – ПАУ с 2–3 ароматическими кольцами, $P_s = 0.01\text{--}11.96$ Па (нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, бифенил, аценафтен, флуорен, фенантрен); средняя – ПАУ с 3–4 ароматическими кольцами, $P_s = 5.4 \times 10^{-4}\text{--}19.7 \times 10^{-4}$ Па (антрацен, флуорантен, пирен); низкая – содержащие 4 и более ароматических кольца высокомолекулярные ПАУ, $P_s = 3.7 \times 10^{-10}\text{--}1.4 \times 10^{-6}$ Па (бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[a]пирен, индено[1,2,3-cd]пирен, дибенз[a,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен).

Изучено суммарное влияние органического вещества и минералогического состава почв и донных отложений на удерживание ПАУ. Наибольшее накопление высокомолекулярных аналитов характерно для суглинистой почвы с содержанием органического вещества 5.5%. Близкие параметры удерживания ПАУ продемонстрировали глинистая почва и донные отложения, что обусловлено сходным уровнем органического вещества и наличием в них смектитов, иллитов и карбонатов. Наименьшую сорбционную способность показали образцы песчаной и супесчаной почв вследствие низкой доли органического вещества и высокого содержания кварца.

2. Техника QuEChERS при извлечении ацетонитрилом позволяет проводить ГХ-МС-определение всех ПАУ в почвах песчаного и супесчаного типов, а также низкомолекулярных аналитов во всех исследуемых образцах без УЗ-обработки. Высокомолекулярные ПАУ в образцах почв глинистого типа и донных отложений супесчаного типа методом ГХ-МС определяются после пробоподготовки с техникой QuEChERS в сочетании с УЗ-обработкой со степенью извлечения аналитов более 87 и 90% соответственно. Для высокомолекулярных ПАУ из суглинистой почвы с высоким содержанием органического вещества характерны

низкие степени извлечения, и их ГХ-МС-определение не обеспечивает удовлетворительных результатов.

3. Изучена эффективность пробоподготовки с техникой QuEChERS для извлечения ПАУ из высокогумусных почв различными бинарными экстрагентами. Высокая эффективность экстракции (до 100%) низко- и среднемолекулярных ПАУ проявлялась смесями состава ацетонитрил–дихлорметан, ацетонитрил–ацетон, ацетон–гексан, ацетон–хлороформ, ацетон–дихлорметан, этилацетат–дихлорметан (1:1). Степень извлечения высокомолекулярных ПАУ бинарными экстрагентами увеличивалась со снижением диэлектрической проницаемости экстрагирующей смеси с 28.8 до 15.0, наибольшую элюирующую способность (более 90%) имела смесь ацетон–дихлорметан.

Пределы ГХ-МС-определения флуорантена, пирена, хризена и трифенилена составили 5 мкг/кг, остальных ПАУ – 10 мкг/кг в высокогумусных почвах. Концентрирование аналитов из супернатантов проводили методом ДЖЖМЭ, пределы ГХ-МС-определения флуорантена, пирена, хризена, трифенилена при последовательном применении техник QuEChERS и ДЖЖМЭ составили 1.8 мкг/кг, остальных ПАУ – 3.5 мкг/кг. Оптимизированная схема ГХ-МС-определения ПАУ в высокогумусных почвах апробирована на реальных образцах чернозема.

4. Изучена возможность применения ДТФЭ с сорбентами PSA, PSA:C₁₈:MgSO₄ (1:1: 6), флорисилом и Al₂O₃ для очистки экстрактов почв при ГХ-МС-определении ПАУ в образцах с высоким содержанием гумуса. Техника QuEChERS с 1 мл экстрагента ацетон–дихлорметан (2:1) и 10 мин ультразвуковой обработкой позволила извлечь высокомолекулярные ПАУ с PSA – 51–87%, PSA:C₁₈:MgSO₄ – 62–75%, флорисилом – 56–88% и Al₂O₃ – 48–90%. Наиболее универсальным оказалось применение ДТФЭ для извлечения аналитов из высокогумусных почв с использованием флорисила или смеси PSA:C₁₈:MgSO₄ при 20 мин ультразвуковой обработке и экстракции 1 мл смеси ацетон–дихлорметан (2:1). Степени извлечения 19 ПАУ были выше 77%, пределы определения флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, хризена и трифенилена

составили 5 мкг/кг, других ПАУ – 10 мкг/кг. Оптимизированные аналитические схемы ГХ-МС-определения ПАУ апробированы на образцах чернозема, почв глинистого и супесчаного типов.

5. Разработана методика ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ в почвах с пробоподготовкой по технике QuEChERS с пределами количественного определения в почвах 0.015 – 1.0 мкг/кг. Схема ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ апробирована на отобранных после аварийного разлива мазута песках с акватории Черного моря.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Yalkowsky, S. H. Handbook of Aqueous Solubility Data. Second edition / S. H. Yalkowsky, Y. He, P. Jain. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 1608 p.
2. Bojes, H. K. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas / H.K. Bojes, P.G. Pope // Regulatory Toxicology and Pharmacology. – 2007. – Vol. 47. – P. 288–295.
3. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. 2nd ed. Vol.1. / D. Mackay, W.Y. Shiu, K.C.Ma, S.C. Lee. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 919 p.
4. ATSDR, Toxicology profile for polyaromatic hydrocarbons. ATSDR's Toxicological Profiles, 1995. – P. 216–221.
5. Kim, K.-H. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects / K.-H. Kim, S.A. Jahan, E. Kabir, R.J.C. Brown // Environment International. – 2013. – Vol. 60. – P. 71–80.
6. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior/ S.O. Baek, R.A. Field, M.E. Goldstone [et al.] // Water, Air, and Soil Pollution. – 1991. – Vol. 60. – P. 279–300.
7. Purcaro, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / G. Purcaro, S. Moret, L.S. Conte // Encyclopedia of Food and Health. – 2016. – P. 406–418.
8. Lawal, A.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review / A.T. Lawal // Cogent Environmental Science. – 2017. – Vol. 3. – Article 1339841.
9. Berrios-Rolón, P.J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Freshwater Systems: A Comprehensive Review of Sources, Distribution, and Ecotoxicological Impacts / P.J. Berrios-Rolón, M.C. Cotto, F. Márquez // Toxics. – 2025. – Vol. 13, № 4. – Article 321.
10. Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1988. – 226 с.

11. Abdel-Shafy, H. I. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation / H. I. Abdel- Shafy, M. S. M. Mansour // Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. – Vol. 25, № 1. – P. 107–123.

12. Recent advances in emission, analysis and remediation technique of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: a review / N.C. Kothiya, Abhay, L. Khan [et al.] // Global NEST Journal. – 2022. – Vol. 24, № 2. – P. 177–194.

13. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, toxicity, and remediation approaches / A.B. Patel, S. Shaikh, K.R. Jain [et al.] // Frontiers Microbiology. – 2020. – Vol. 11. – Article 562813.

14. Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Their Transport, Fate and Biodegradation in the Environment / T. Nikitha, M. Satyaprakash, V.S. Satya [et al.] // International Journal of Current Microbiology and Applied Science. – 2017. – Vol. 6. – P. 1627–1639.

15. Environmental impact and human health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons and remedial strategies: A detailed review / G. Venkatraman, N. Giribabu, P.S. Mohan [et al.] // Chemosphere. – 2024. – Vol. 351. – Article 141227.

16. A crucial review on polycyclic aromatic Hydrocarbons - Environmental occurrence and strategies for microbial degradation / N. Premnath, K. Mohanrasu, R. Guru Raj Rao [et al.] // Chemosphere. – 2021. – Vol. 280. – Article 130608.

17. Цибарт, А.С. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) / А.С. Цибарт, А.Н. Геннадиев // Почвоведение. – 2013. – № 7. – С. 788–802.

18. A critical review of polycyclic aromatic hydrocarbons and their adverse effects on human health: insights from the past six years / M. Beygisangchin, J. Jakmunee, S.K. Kamarudin [et al.] // Environmental Sciences Europe. – 2026. – Vol. 38. – Article 87.

19. Tobiszewski, M. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources / M. Tobiszewski, J. Namieśnik // Environmental Pollution. – 2012. – Vol. 162. – P. 110–119.

20. Семенов, М.Ю. Новый метод оценки вкладов источников

полициклических ароматических углеводородов в загрязнение объектов природной среды / М.Ю. Семенов, В.А. Снытко, И.И. Маринайте // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 463, № 1. – С. 94–98.

21. Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review / C. Wang, S. Wu, S. Zhou [et al.] // *Pedosphere*. – 2017. – Vol. 27. – P. 17–26.

22. A review on analysis methods, source identification, and cancer risk evaluation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons / L. Famiyeh, K. Chen, J. Xu [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2021. – Vol. 789. – Article 147741.

23. Rocha, A.C. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil sediments: Application of different methods / A.C. Rocha, C. Palma // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Vol. 652. – P. 1077–1089.

24. Source identification of PAHs in soils based on stable carbon isotopic signatures / Gao P., Li H., Wilson C.P. [et al.] // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2018. – Vol. 48. – P. 923–948.

25. Uhler, A.D. Environmental Stability of PAH Source Indices in Pyrogenic Tars / A.D. Uhler, S.D. Emsbo-Mattingly // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2006. – Vol. 76. – P. 689–696.

26. Dvorská A., Lammel G., Klánová J. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe / A. Dvorská, G. Lammel, J. Klánová // *Atmospheric Environment*. – 2011. – Vol. 45. – P. 420–427.

27. Variability of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxidative derivatives in wintertime Beijing, China / A. Elzein, R.E. Dunmore, M.W. Ward [et al.] // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol.19. – P. 8741–8758.

28. PM_{2.5}-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources and Health Risk during Non-Heating and Heating Periods (Tangshan, China) / B. Fang, L. Zhang, H. Zeng [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2020. – Vol. 17. – Article 483.

29. Seasonal characteristics of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons

(PAHs) in a petrochemical and oil refinery industrial area on the west coast of South Korea / P.Q. Thang, S.-J. Kim, S.-J. Lee [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2019. – Vol. 198. – P. 398–406.

30. Characterization of PM_{2.5}-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Two Central China Cities: Seasonal Variation, Sources, and Health Risk Assessment / Q. Wang, Z. Dong, Y. Guo [et al.] // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2020. – Vol. 78. – P. 20–33.

31. Ayyildiz, E.G. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at Two Sites, in Bursa, Turkey: Determination of Concentrations, Gas–Particle Partitioning, Sources, and Health Risk / E.G. Ayyildiz, F. Esen // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2020. – Vol. 78. – P. 350–366.

32. Study of the Occurrence of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Respirable Particles in Two Coastal Cities at Eastern Mediterranean: Levels, Source Apportionment, and Potential Risk for Human Health / M. Iakovides, E.G. Stephanou, M. Apostolaki [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2019. – Vol. 213. – P. 170–184.

33. Seasonal Fluctuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Aerosol Genotoxicity in Long-Range Transported Air Mass Observed at the Western End of Japan / T. Kubo, W. Bai, M. Nagae, Y. Takao // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2020. – Vol. 17. – Article 1210.

34. Contamination, Sources, and Health Risks Associated with Soil PAHs in Rebuilt Land from a Coking Plant, Beijing, China / W. Cao, L. Yin, D. Zhang [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2019. – Vol. 16. – Article 670.

35. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air and soil surrounding a coal-fired thermal power plant in the south-west coast of India / M.M. Gune, W.-L. Ma, S. Sampath [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – Vol. 26. – P. 22772–22782.

36. Biache, C. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the

source identifications / C. Biache, L. Mansuy-Huault, P. Faure // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 267. – P. 31–39.

37. Gao, Y. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons components in fine particle during heavy polluting phase of each season in urban Beijing / Y. Gao, H. Ji // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 212. – P. 346–357.

38. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Caserta provincial territory, southern Italy: Spatial distribution, source apportionment, and risk assessment / P. Qi, C. Qu, S. Albanese [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 383. – Article 121158.

39. Spatial distribution, possible sources and health risks of PAHs and OCPs in surface soils from Dajiuhu Sub-alpine Wetland, central China / X. Xing, Y. Mao, T. Hu [et al.] // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2020. – Vol. 208. – Article 106393.

40. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in terrestrial soils in Chile / W. Deelman, S. Pongpiachan, D. Tipmanee [et al.] // *Journal of South American Earth Sciences*. – 2020. – Vol. 99. – Article 102514.

41. State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques / S.P. Maletić, J.M. Beljin, S.D. Rončević [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – Vol. 365. – P. 467–482.

42. Abiotic transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons via interaction with soil components: A systematic review / J. Liu, C. Zhang, H. Jia [et al.] // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2023. – Vol. 53. – P. 676–699.

43. Microbes and microbial strategies in carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons remediation: a systematic review / S. Banerjee, N. Gupta, K. Pramanik [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2024. – Vol. 31. – P. 1811–1840.

44. Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash / W.A. Korfmacher, E.L. Wehry, G. Mamantov, D.F.S. Natusch // *Environmental Science & Technology*. – 1980. – Vol. 14, № 9. – P. 1094–1099.

45. Okere, U. V. Biodegradation of PAHs in 'Pristine' Soils from Different Climatic Regions / U.V. Okere, K.T. Semple // Journal of Bioremediation & Biodegradation. – 2012. – S1. – P. 1–11.
46. Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review / D. Ghosal, S. Ghosh, T.K. Dutta, Y. Ahn // Frontiers in Microbiology. – 2016. – Vol.7. – Article 1369.
47. Harasym, J. Environmental Behavior, Toxicological Pathways, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): From Molecular Structure to Human Health / J. Harasym, E. Nizio // Molecules. – 2026. – Vol. 31. – Article 2211.
48. Sen, S. Genotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites: Radical Cations and Ketones / S. Sen, J.M. Field // Advances in Molecular Toxicology. – 2013. – Vol. 7. – P. 83–127.
49. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Environment: Occupational Exposure, Health Risks and Fertility Implications / L. Montano, G.M. Baldini, M. Piscopo [et al.] // Toxics. – 2025. – Vol. 13. – Article 151.
50. Huang, M. Processing Contaminants: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) / M. Huang, T.M. Penning // Encyclopedia of Food Safety. – 2014. – Vol. 2. – P. 416–423.
51. Murray, J.R. Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / Murray J.R., Penning T.M. // Comprehensive Toxicology (Third Edition). – Oxford: Elsevier, 2018. – Vol. 7. – P. 87–153.
52. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer / T. Rengarajan, P. Rajendran, N. Nandakumar [et al.] // Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. – 2015. – Vol. 5, № 3. – P. 182–189.
53. Polycyclic aromatic hydrocarbons and female reproductive health: A scoping review / A.L. Bolden, J.R. Rochester, K. Schultz, C.F. Kwiatkowski // Reproductive Toxicology. – 2017. – Vol. 73. – P. 61–74.
54. Baird, W.M. Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-DNA Adducts and Mechanism of Action / W.M. Baird, L.A. Hooven, B. Mahadevan // Environmental and Molecular Mutagenesis. – 2005. – Vol.45. – P.106–114.

55. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – Москва: Химия, 1964. – 541 с.
56. Distribution patterns, toxic equivalence, and environmental risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in different density fractions of long-term field-contaminated soils / Yang M., Wei R., Chen W. [et al.] // *Journal of Soils and Sediments*. – 2023. – Vol. 23. – P. 1370–1380.
57. Monitoring and Risk Analysis of PAHs in the Environment / K. Hussain, R.R. Hoque, S. Balachandran [et al.] // *Handbook of Environmental Materials Management*. – Cham: Springer, 2018. – P. 1–35.
58. Ecological risk-based soil thresholds for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) addressing direct contact and food chain exposure in China / Han G., Huang Y., Yang M. [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2025. – Vol. 992. – Article 179978.
59. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru. N 0001202102030022. 2021. 300 с. (01.09.2026).
60. Remediation of soils and sediments polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons: To immobilize, mobilize, or degrade? / M. Kumar, N.S. Bolan, S.A. Hoang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 420. – Article 126534.
61. Linking PAHs concentration, risk to PAHs source shift in soil and water in epikarst spring systems, Southwest China / X. Qi, J. Lan, Y. Sun [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2023. – Vol. 264. – Article 115465.
62. Johnsen, A.R. Principles of microbial PAH-degradation in soil / A.R. Johnsen, L.Y. Wick, H. Harms // *Environmental Pollution*. – 2005. – Vol. 133, № 1. – P. 71-84.
63. Occurrence, Source Apportionment, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Urban Parks in a Mid-Sized City / M.N. Tanić, D. Dinić, B. Kartalović [et al.] // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2023. – Vol. 234. – Article 484.

64. Polycyclic aromatic hydrocarbons in tropical mangrove soils affected by a major oil spill: vertical distribution, persistence, and mixed sources / R.A. Santos, J.M. Santos, R.C. Nascimento [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2026. – Vol. 232. – Article 120060.

65. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil at Different Depths under a Long-Term Experiment Depending on Fertilization / S.J. Krzebietke, E. Mackiewicz-Walec, S. Sienkiewicz [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2022. – Vol. 19. – Article 10460.

66. Concentration, sources and risk assessment of PAHs in bottom sediments / A. Baran, M. Tarnawski, K. Urbański [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – Vol. 24. – P. 23180–23195.

67. Geochemical characteristics and behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil, water, and sediment near a typical nonferrous smelter / Li M., Shi M., Hu T. [et al.] // *Journal of Soils and Sediments*. – 2023. – Vol. 23. – P. 2258–2272.

68. Review on the contamination and remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal soil and sediments / C. Dai, Y. Han, Y. Duan [et al.] // *Environmental Research*. – 2022. – Vol. 205. – Article 112423.

69. Maliszewska-Kordybach, B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination / B. Maliszewska-Kordybach // *Applied Geochemistry*. – 1996. – Vol. 11. – P. 121–127.

70. A Study on PAHs in the surface soil of the region around Qinghai Lake in the Tibet plateau: evaluation of distribution characteristics, sources and ecological risks / Zhang Z., Zhu Y., Shao T. [et al.] // *Environmental Research Communications*. – 2021. – Vol. 3. – Article 045010.

71. Spatial Variability of PAHs and Microbial Community Structure in Surrounding Surficial Soil of Coal-Fired Power Plants in Xuzhou, China / J. Ma, W. Zhang, Y. Chen [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2016. – Vol. 13. – Article 878.

72. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils at a typical coke production base in Shanxi, China / Y. Duan, G. Shen, S. Tao [et al.] // *Chemosphere*. – 2015. – Vol. 127. – P. 64–69.

73. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil profiles (0–100 cm) from the industrial district of a large open-pit coal mine, China / X. Liu, Z. Bai, Q. Yu [et al.] // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – P. 28029–28037.

74. Exposure of school children to polycyclic aromatic hydrocarbons, heavy metals and radionuclides in the urban soil of Kragujevac city, Central Serbia / J.M. Stajic, B. Milenkovic, M. Pucarevic [et al.] // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 146. – P. 68–74.

75. Pollution levels, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soil and crops near Urumqi Industrial Park, Xinjiang, China / X. Cui, N. Ailijiang, Y. Mamitimin [et al.] // *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*. – 2023. – Vol. 37. – P. 361–374.

76. Occurrence, sources, and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rice field soils of northwestern Peru / C. Culqui, D. Tineo, J.A. Fernández-Jibaja [et al.] // *Journal of Agriculture and Food Research*. – 2026. – Vol. 26. – Article 102726.

77. Occurrence, Distribution, Environmental Risk Assessment and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water and Sediments of the Liaohe River Basin, China / Y. Bai, W. Meng, J. Xu [et al.] // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2014. – Vol. 93. – P. 744–751.

78. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Glasgow, UK / A.W. Kim, C.H. Vane, V.L. Moss-Hayes [et al.] // *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. – 2018. – Vol. 108. – P. 231–247.

79. Distribution, levels, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bottom sediments of a Mediterranean river under multiple anthropopressures (Soummam River), Algeria / L. Bensadi, M. Azzoug, A. Benslimane [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2024. – Vol. 202. – A. 116416.

80. Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of Benevento Province, southern Italy: Implications for sources and environmental risks / C. Pu, C. Qu, J. Li [et al.] // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2026. – Vol. 287. – Article 108038.

81. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Dissolved Phase, Particulate Matter, and Sediment of the Sele River, Southern Italy: A Focus on Distribution, Risk Assessment, and Sources / Montuori P., De Rosa E., Di Duca F. [et al.] // *Toxics*. – 2022. – Vol. 10. – Article 401.

82. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in New York City community garden soils: potential sources and influential factors / L.G. Marquez-Bravo, D. Briggs, H. Shayler [et al.] // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2016. – Vol. 35. – P. 357–367.

83. Polycyclic aromatic hydrocarbons, antibiotic resistance genes, toxicity in the exposed to anthropogenic pressure soils of the Southern Russia / I.S. Sazykin, T.M. Minkina, L.E. Khmelevtsova [et al.] // *Environmental Research*. – 2021. – Vol. 194. – Article 110715.

84. Koudryashova, Y. Particle size control on the distribution, composition, and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Peter the Great Bay, the Sea of Japan / Y. Koudryashova, T. Chizhova, D. Isakova // *Marine Pollution Bulletin*. – 2026. – Vol. 231. – Article 119953.

85. Загрязнение почв севера Западной Сибири нефтяными и полициклическими ароматическими углеводородами: распределение и оценка экологического риска / М.Г. Опекунова, А.Ю. Опекунов, С.Ю. Кукушкин [и др.] // *Почвоведение*. – 2022. – № 11. – С. 1442–1460.

86. Полициклические ароматические углеводороды в почвах г. Москвы / Е.А. Белинская, Г.В. Зыкова, С.Ю. Семёнов, Г.Г. Финаков // *Почвоведение*. – 2015. – № 6. – С. 668–674.

87. Жидкин, А.П. Поступление и поведение полициклических ароматических углеводородов в пахотных, залежных и лесных почвах таежной зоны (Тверская область) / А.П. Жидкин, А.Н. Геннадиев, Т.С. Кошовский //

Почвоведение. – 2017. – № 3. – С. 311–320.

88. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of different functional areas of a typical industrial capital city, Taiyuan, Shanxi province, China / Z. Wu, Y. Duan, L. Liu [et al.] // *Journal of Soils and Sediments*. – 2023. – Vol. 23. – P. 1315–1331.

89. Семенов, В. М. Почвенное органическое вещество / В.М. Семенов, Б.М. Когут. – Москва.: ГЕОС, 2015. – 233 с.

90. Chefetz, B. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: a review / B. Chefetz, B. Xing // *Environmental science & technology*. – 2009. – Vol. 43, № 6. – P. 1680–1688.

91. Чайковская, О.Н. Взаимодействие полициклических ароматических углеводородов с органическим веществом почв и водных осадков / О.Н. Чайковская, Л.В. Нечаев. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – 124 с.

92. Lamichhane, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review / S. Lamichhane, K.C.B. Krishna, R. Sarukkalige // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 148. – P. 336–353.

93. Sorption of PAHs in the Soil Environment with Emphasis on the Role of Soil Organic Matter: A Review / A.G. Ahangar // *World Applied Sciences Journal*. – 2010. – Vol. 11. – P. 759–765.

94. Association of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons with humic acid and humin fractions in a peat soil and implications for their long-term retention / W. Chen, H. Wang, Q. Gao [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2017. – Vol. 230. – P. 882–890.

95. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site / Z. Lu, F. Zeng, N. Xue, F. Li // *Science of the Total Environment*. – 2012. – Vol. 433. – P. 50–57.

96. Saeedi, M. Effect of organic matter and selected heavy metals on sorption of acenaphthene, fluorene and fluoranthene onto various clays and clay minerals /

M. Saeedi, L.Y. Li, J.R. Grace // *Environmental Earth Sciences*. – 2018. – Vol. 77. – Article 305.

97. Evidence for π – π Electron Donor–Acceptor Interactions between π -Donor Aromatic Compounds and π -Acceptor Sites in Soil Organic Matter through pH Effects on Sorption / D. Zhu, S. Hyun, J.J. Pignatello, L.S. Lee // *Environmental Science & Technology*. – 2004. – Vol. 38, № 16. – P. 4361–4368.

98. Olu-Owolabi, B. I. Evaluation of pyrene sorption–desorption on tropical soils / B.I. Olu-Owolabi, P.N. Diagboya, K.O. Adebawale // *Journal of Environmental Management*. – 2014. – Vol. 137. – P. 1–9.

99. Cation– π Bonding: A New Perspective on the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Mineral Surfaces / D. Zhu, B.E. Herbert, M.A. Schlautman [et al.] // *Journal of Environmental Quality*. – 2004. – Vol. 33. – P. 1322–1330.

100. Müller, S. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces / S. Müller, K.U. Totsche, I. Kögel-Knabner // *European Journal of Soil Science*. – 2007. – Vol. 58, № 4. – P. 918–931.

101. Effects of carbonate and organic matter on sorption and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments from Yangtze River / L. Wang, J. Niu, Z. Yang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 154. – P. 811–817.

102. Occurrence states of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil/sediment: Classification, analysis, influencing factors and environmental significance / Li X., Ye Z., Gao H. [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2026. – Vol. 508. – Article 141911.

103. Определение полициклических ароматических углеводородов в почвах с использованием газовой хроматографии - масс-спектрометрии / В.Д. Филимонов, Г.Б. Слепченко, М.Л. Белянин, А.С. Нартов // *Аналитика и контроль*. – 2015. – Т. 19. – С. 310–315.

104. Sample preparation and analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment / L. Wu, R. Sun, Y. Li [et al.] // *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 24. – Article e00074.

105. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review / O. Zuloaga, P. Navarro, E. Bizkarguenaga [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 736. – P. 7–29.

106. Mogashane, T.M. A Review on Recent Developments in the Extraction and Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Samples / T.M. Mogashane, L. Mokoena, J. Tshilongo // *Water*. – 2024. – Vol. 16. – Article 2520.

107. Distribution, source apportionment and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in intertidal sediment of Asaluyeh, Persian Gulf / M. Keshavarzifard, F. Moore, B. Keshavarzi, R. Sharifi // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2018. – Vol. 40. – P. 721–735.

108. Wildfire Burn Intensity Affects the Quantity and Speciation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils / H. Chen, A.T. Chow, X.-W. Li [et al.] // *ACS Earth and Space Chemistry*. – 2018. – Vol. 2, № 12. – P. 1262–1270.

109. Occurrence, source identification, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Pearl River Delta, China / H. Li, Z. Lai, Y. Zeng [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2021. – Vol. 170. – Article 112666.

110. Assessing the level and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soil and sediments along Jhelum riverine system of lesser Himalayan region of Pakistan / R. Riaz, U. Ali, J. Li [et al.] // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 216. – P. 640–652.

111. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels / E. Martinez, M. Gros, S. Lacorte, D. Barceló // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 1047, № 2. – P. 181–188.

112. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques / W. Wang, B. Meng, X. Lu [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – Vol. 602, № 2. – P. 211–222.

113. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by

high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors / Y. Huang, J. Wei, J. Song [et al.] // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 92. – P. 1010–1016.

114. Rapid Preparation of Environmental Samples by Accelerated Solvent Extraction (ASE) / D. Jensen, F. Hofler, J. Ezzell, B. Richter // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 1996. – Vol. 9. – P. 233-240.

115. Giergielewicz-Możajska, H. Accelerated Solvent Extraction (ASE) in the Analysis of Environmental Solid Samples / H. Giergielewicz-Możajska, Ł. Dąbrowski, J. Namieśnik // *Some Aspects of Theory and Practice. Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2001. – Vol. 31, № 3. – P. 149–165.

116. Lopez-Avila, V. Microwave-Assisted Extraction / V. Lopez-Avila // *Encyclopedia of Separation Science*. – Academic press, 2000. – 1398 p.

117. Вода в субкритическом состоянии: применение в химическом анализе / Д.Р. Борисова, М.А. Статкус, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // *Журнал аналитической химии*. – 2017. – Т. 72, № 8. – С. 699–713.

118. Lau, E. V. Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils / E.V. Lau, S. Gan, H.K. Ng // *International Journal of Analytical Chemistry*. – 2010. – Vol. 2010. – Article 398381.

119. Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Hydrocarbons from a Contaminated Soil: An Experimental Approach / A.H. Al-Marzouqi, A.Y. Zekri, A.A. Azzam, A.Y. Alraeesi // *International Journal of Environmental Science and Development*. – 2019. – Vol. 10, № 10. – P. 301–309.

120. Дисперсионная жидкостно–жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров / С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри, М.В. Горбунова, В.В. Толмачева // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75. – С. 867–884.

121. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments in Southwest Nigeria / Y.J. Parra, O.O. Oloyede, G.M. Pereira [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol. 259. – Article 113732.

122. Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil,

/ B. Soukarieh, K. El Hawari, M. El Hussein [et al.] // Chemosphere. – 2018. – Vol. 210. – P. 85–92.

123. Ozcan, S. Tor A., Aydin M.E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by miniaturized ultrasonic extraction and gas chromatography-mass selective detection / S. Ozcan, A. Tor, M.E. Aydin // Clean. – 2009. – Vol. 37, № 10. – P. 811–817.

124. Box–Behnken design applied to ultrasound-assisted extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography/mass spectrometry / M.D.R. Santos, M.R.F. Cerqueira, M.A.L. de Oliveira, [et al.] // Analytical Methods. – 2014. – Vol. 6. – P. 1650–1656.

125. Sołtys, A. Application of ultrasound-assisted liquid-solid extraction for the isolation of PAHs from organic-rich soil samples / A. Sołtys, D. Widel, S. Dołęgowska // Archives of Environmental Protection. – 2025. – Vol. 51, № 2. – P. 53–61.

126. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples / V. Librando, O. Hutzinger, G. Tringali, M. Aresta // Chemosphere. – 2004. – Vol. 54. – P. 1189–1197.

127. Development and adaptation of methods for PAHs extraction from bottom sediments using subcritical water extraction, saponification, and ultrasound extraction / T. Dudnikova, E. Shuvaev, A. Nemtseva [et al.] // Eurasian Journal of Soil Science. – 2025. – Vol. 14, № 2. – P. 116–124.

128. Ndwabu, S. Comparison of Ultra-Sonication and Microwave Extraction Followed by Filtration or Filtration and Solid-Phase Extraction Clean-Up for PAH Determination from Sediment and Sludge: Human Health and Ecological Risk Assessment / S. Ndwabu, M. Malungana, P. Mahlambi // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13. – Article 5619.

129. Применение микроэмульсий для извлечения, концентрирования и определения десяти ПАУ из различных типов почв / Н.Г. Толмачева, М. Чжан, А.В. Пирогов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 6. – С. 515–520.

130. On-site sample preparation for benzo[a]pyrene in soils via pipette-tip based

extraction with hydrophobic deep eutectic solvents and direct HPLC-FLD analysis / F. Krekhova, D. Meshcheva, P. Petrova [et al.] // *Talanta*. – 2026. – Vol. 307. – Article 129913.

131. Greener extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil and sediment using eucalyptus oil / T. Kariyawasam, P.D. Prenzler, J.A. Howitt, G.S. Doran // *Environmental Chemistry Letters*. – 2022. – Vol. 20. – P. 2757–2764.

132. Yap, C.L. Application of vegetable oils in the treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils / C.L. Yap, S. Gan, H.K. Ng // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 177. – P. 28–41.

133. Simpson, N.J.K. *Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications* / N.J.K. Simpson. – 1st ed. CRC Press, 2000. – 528 p.

134. Marce, R.M. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds / R.M. Marce, F. Borrull // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 885. – P. 273–290.

135. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I) / A. Andrade-Eiroa, M. Canle, V. Leroy-Cancellieri, V. Cerdà // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 80. – P. 641–654.

136. Zwir-Ferenc, A. Solid phase extraction technique – Trends, opportunities and applications / A. Zwir-Ferenc, M. Biziuk // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2006. – Vol. 15. – P. 677–690.

137. Miniaturized solid phase extraction techniques for different kind of pollutants analysis: State of the art and future perspectives – PART 1 / J. Płotka-Wasyłka, N. Jatkowska, M. Paszkiewicz [et al.] // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2023. – Vol. 162. – Article 117034.

138. García-López, M. Trends and recent applications of matrix solid-phase dispersion / M. García-López, P. Canosa, I. Rodríguez // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2008 – Vol. 391. – P. 963–974.

139. Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы / П.С. Федотов, Г.И. Малофеева, Е.Ю. Савонина, Б.Я. Спиваков // *Журнал аналитической химии*. – 2019. – Т. 74. – С. 163–172.

140. Ścigalski, P. Recent materials developed for dispersive solid phase extraction / P. Ścigalski, P. Kosobucki // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – Article 4869.

141. An accelerated solvent extraction-solid phase extraction-high performance liquid chromatographic method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and earthworm samples / Y-N. Zhang, X-L. Yang, Y-R. Bian [et al.] // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 44. – P. 1514–1520.

142. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar-amended agricultural soil from Southern Spain / J.M. De la Rosa, M. Paneque, I. Hilber [et al.] // *Journal of Soils and Sediments*. – 2016. – Vol. 16. – P. 557–565.

143. Optimization of the matrix solid-phase dispersion sample preparation procedure for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Comparison with microwave-assisted extraction / M.T. Pena, M.C. Casais, M.C. Mejuto, R. Cela // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1165. – P. 32–38.

144. Concentration and potential ecological risk of PAHsin different layers of soil in the petroleum-contaminated areas of the Loess Plateau, China / D. Wang, J. Ma, H. Li, X. Zhang // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2018. – Vol. 15. – Article 1785.

145. Simultaneous determination of multiclass pesticide residues and PAHs in plant material and soil samples using the optimized QuEChERS method and tandem mass spectrometry analysis / M. Słowik-Borowiec, E. Szpyrka, P. Ksiazek-Trela, M. Podbielska // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – Article 2140.

146. Sobhi, H.R. GC/MS monitoring of selected PAHs in soil samples using ultrasound-assisted QuEChERS in tandem with dispersive liquid-liquid microextraction / H.R. Sobhi // *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*. – 2015. Vol. 3. – P. 288–292.

147. Determination of multi-class polyaromatic compounds in sediments by a simple modified matrix solid phase dispersive extraction / F. Portet-Koltalo, Y. Tian, I. Berger-Brito [et al.] // *Talanta*. – 2021. – Vol. 221. – Article 121601.

148. Facile synthesis of polydivinylbenzene coated magnetic polydopamine coupled with pressurized liquid extraction for the extraction and cleanup of polycyclic

aromatic hydrocarbons in soils / S.-B. Qin, X.-S. Li, Y.-H. Fan [et al.] // J. Chromatogr. A. – 2020. – Vol. 1613. – Article 460676.

149. Study on four metal organic frameworks as cleanup adsorbents for polycyclic aromatic hydrocarbons determined by GC-MS/MS / Y.-H. Fan, X.-X. Mou, S.-B. Qin, X.-S. Li, S.-H. Qi // Microchimica Acta. – 2019. – Vol. 186. – Article 154.

150. Development of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge samples / M.T. Pena, M.C. Casais, M.C. Mejuto, R. Cela // Analytica Chimica Acta. – 2008. – Vol. 626, № 2. – P. 155–165.

151. Current trends in QuEChERS method. A versatile procedure for food, environmental and biological analysis / A. Santana-Mayor, B. Socas-Rodríguez, A.V. Herrera-Herrera, M. A. Rodríguez-Delgado // Trends in Analytical Chemistry. – 2019. – Vol. 116. – P. 214–235.

152. QuEChERS – fundamentals, relevant improvements, applications and future trends / R. Perestrelo, P. Silva, P. Porto-Figueira [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 1070. – P. 1–28.

153. Sajid, M. Novel materials for dispersive (micro) solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples: A review / M. Sajid, M.K. Nazal, I. Ihsanullah // Analytica Chimica Acta. – 2021. – Vol. 1141. – P. 246–262.

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

155. The ten principles of green sample preparation / A.I. Lopez-Lorente, F. Pena-Pereiro, S. Pedersen-Bjergaard [et al.] // Trends in Analytical Chemistry. – 2022. – Vol. 148. – Article 116530.

156. Kokosa, J.M. Green microextraction methodologies for sample preparation / J.M. Kokosa, A. Przyjazny // Green Analytical Chemistry. – 2022. – Vol. 3. –

Article 100023.

157. Celeiro, M. Green analytical methodologies to determine personal care products in solid environmental matrices: Soils, sediments, sludge and biota - A review / M. Celeiro, M. Llompart, T. Dagnac // *Advances in Sample Preparation*. – 2022. – Vol. 2. – Article 100013.

158. Evolution and applications of the QuEChERS method / M.Á. González-Curbelo, B. Socas-Rodríguez, A.V. Herrera-Herrera [et al.] // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 71. – P. 169–185.

159. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) Extraction / D.A. Varela-Martínez, J. González-Sálamo, M.Á. González-Curbelo, J. Hernández-Borges // *Liquid-Phase Extraction*: ed. by C.F. Poole. – Elsevier, 2020. – P. 399–437.

160. Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals / L. Kim, D. Lee, H.-K. Cho, S.-D. Choi // *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 22. – Article e00063.

161. Recent Advances and Developments in the QuEChERS Method / B. Socas-Rodríguez, J. González-Sálamo, A.V. Herrera-Herrera [et al.] // *Green Extraction Techniques: Principles, Advances and Applications*: ed. by E. Ibáñez, A. Cifuentes. – Elsevier, 2017. – Vol. 76. – P. 319–374.

162. Optimization of the QuEChERS extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by gas chromatography-mass spectrometry / J.S. Cvetkovic, V.D. Mitic, V.P. Stankov Jovanovic [et al.] // *Analytical Methods*. – 2016. – Vol. 8. – P. 1711–1720.

163. Novel sorbent and solvent combination for QuEChERS soil sample preparation for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography–mass spectrometry / J.S. Nikolic, V.D. Mitic, V.P. Stankov Jovanovic [et al.] // *Analytical Letters*. – 2018. – Vol. 51. – P. 1087–1107.

164. Validation of an Adapted QuEChERS Method for the Simultaneous Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Sediment by Gas Chromatography–Mass Spectrometry /

F.B. Salem, O.B. Said, R. Duran, M. Monperrus // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2016. – Vol. 96. – P. 678–684.

165. Халиков И.С. Экстракция полиаренов из почв с помощью метода QuEChERS // *Вестник научных конференций*. – 2016. – № 7–3. – С. 130–132.

166. Miossec, C. Adaptation and validation of QuEChERS method for the simultaneous analysis of priority and emerging pollutants in sediments by gas chromatography mass spectrometry / C. Miossec, L. Lanceleur, M. Monperrus // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 98. – P. 695–708.

167. Extension of an extraction method for the determination of 305 organic compounds in clay-loam soil to soils of different characteristics / A. Acosta-Dacal, C. Rial-Berriel, R. Díaz-Díaz [et al.] // *MethodsX*. – 2021. – Vol. 8. – Article 101476.

168. Zgoła-Grześkowiak, A. Dispersive liquid-liquid microextraction / A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 30, № 9. – P. 1382–1399.

169. 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. 1–18.

170. Sajid, M. Dispersive liquid-liquid microextraction based binary extraction techniques prior to chromatographic analysis: A review / M. Sajid, K. Alhooshani // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 108. – P. 167–182.

171. Leong, M.-I. Beyond dispersive liquid-liquid microextraction / M.-I. Leong, M.-R. Fuh, S.-D. Huang // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – Vol. 1335. – P. 2–14.

172. 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.

173. Темердашев, З.А. Хромато-масс-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.

174. 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.

175. Wise, S.A. Analytical Methods for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) – A Historical Perspective on the 16 U.S. EPA Priority Pollutant PAHs / S.A. Wise, L.C. Sander, M.M. Schantz // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2015. – Vol. 35. – P. 187–247.

176. 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. – Article. 114988.

177. Santos, F.J. Modern developments in gas chromatography–mass spectrometry-based environmental analysis / F.J. Santos, M.T. Galceran // Journal of Chromatography A. – 2003. – Vol. 1000. – P. 125–151.

178. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods / D.L. Poster, M.M. Schantz, L.C. Sander, S.A. Wise // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 386. – P. 859–881.

179. Soil contaminated with PAHs and nitro-PAHs: contamination levels in an urban area of Catania (Sicily, southern Italy) and experimental results from simulated decontamination treatment / G. De Guidi, P.P. Falciglia, A. Catalfo [et al.] // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2016. – Vol. 19, № 4. – P. 1121–1132.

180. Chaber, P. Surface horizons of forest soils for the diagnosis of soil environment contamination and toxicity caused by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / P. Chaber, B. Gworek // PLOS ONE. – 2020. – Vol. 15, № 4. – Article e0231359.

181. Ultrasonication extraction coupled with magnetic solid-phase clean-up for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by high-performance liquid chromatography / F. Yang, Y. Long, R. Shen [et al.] // *Journal of Separation Science*. – 2011. – Vol. 34. – P. 716–723.

182. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection / E.H. Denis, J.L. Toney, R. Taroza [et al.] // *Organic Geochemistry*. – 2012. – Vol. 45. – P. 7–17.

183. Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant / F. Buseti, A. Heitz, M. Cuomo [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1102. – P. 104–115.

184. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters / A. Motelay-Massei, D. Ollivon, B. Garban, M. Chevreui // *Atmospheric Environment*. – 2003. – Vol. 37, №22. – P. 3135–3146.

185. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Greenland soils of Nanjing, China: concentration, distribution, sources and potential risks / J. Zhang, J. Yang, F. Yu [et al.] // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2020. – Vol. 42. – P. 4327–4340

186. Gupta, H. Distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Delhi, India / H. Gupta, R. Kumar // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – Vol. 17. – Article 100500.

187. Field Investigation Of PAHs In Soils Around Nara City In Japan / R. Takeda, Y. Ikuma, S. Matsumoto [et al.] // *Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy*. – 2010. – Vol.11. – P. 340–353.

188. Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India / T. Agarwal, P.S. Khillare, V. Shridhar, S. Ray // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 163. – P. 1033–1039.

189. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Marine, Brackish, and River Sediments by HPLC, Following Ultrasonic Extraction / L. Sarrazin, C. Diana, E. Wafo [et al.] // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2006. – Vol. 29. – P. 69–85.

190. Ultrahigh performance liquid chromatographic analysis and magnetic preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons by Fe₃O₄-doped polymeric nanoparticles / X. Zhang, S. Xie, M.C. Paau [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2012. – Vol. 1247. – P. 1–9.

191. Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / Q. Zhang, P. Liu, S. Li [et al.] // Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. – 2020. – Vol. 43. – P. 425–444.

192. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment by Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Photoionization-Mass Spectrometry / H. Moriwaki, M. Ishitake, S. Yoshikawa [et al.] // Analytical Sciences. – 2004. – Vol. 20, № 2. – P. 375–377.

193. Thiäner, J.B. Liquid chromatography–atmospheric pressure laser ionization–mass spectrometry (LC-APLI-MS) analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with 6–8 rings in the environment / J. B. Thiäner, C. Achten // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2017. – Vol. 409, № 7. – P. 1737–1747.

194. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using flotation-assisted homogeneous liquid–liquid microextraction / M.H. Hosseini, M. Rezaee, H.A. Mashayekhi [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2012. – Vol. 1265 – P. 52–56.

195. Долгоносков, А.М. Колоночная аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование / А.М. Долгоносков, О.Б. Рудаков, А.Г. Прудковский. – СПб.: Лань, 2015. – 467 с.

196. Анализ органических загрязнителей воды методами газовой хроматографии с различными видами детектирования / М.Ю. Вожаева, Л.Г. Цыпышева, Л.И. Кантор, Е.А. Кантор // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5, № 2. – С. 171–185.

197. Лабораторно–аналитические методы при определении углеводородного состояния почв (обзор) / Ю.И. Пиковский, Л.А. Коротков, М.А. Смирнова, Р.Г. Ковач // Почвоведение. – 2017. – Т. 50, № 10. – С. 1165–1178.

198. Количественное определение бенз(а)пирена в почвах с помощью

низкотемпературной люминесценции / Л.И. Белых, А.Н. Киреева, А.Н. Смагунова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2000. – Т. 4, № 1. – С. 24–30.

199. Применение метода твердофазной люминесценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов / Е.В. Волкова, С.М. Рогачева, Г.Н. Хуршудян [и др.] // Известия саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 377–382.

200. ГОСТ 12536-2014 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2014 года № 2022-ст : взамен ГОСТ 12536-79 : дата введения 2015-07-01 / разработан открытым акционерным обществом "Производственный и научно-исследовательский институт по инженерным изысканиям в строительстве" (ОАО "ПНИИИС"). – Москва : Стандартинформ, 2019. – 19 с.

201. ГОСТ 5180-2015 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 ноября 2015 года № 1694-ст : взамен ГОСТ 5180-84 : дата введения 2016-04-01 / разработан открытым акционерным обществом "Производственный и научно-исследовательский институт по инженерным изысканиям в строительстве" (ОАО "ПНИИИС"). – Москва : Стандартинформ, 2016. – 21 с.

202. ГОСТ 26213–2021. Почвы. Методы определения органического вещества : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 августа 2021 года № 892-ст : взамен ГОСТ 26213-91 : дата введения 2022-08-01 / разработан Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Всероссийский научно-

исследовательский институт агрохимии имени Д.Н. Прянишникова» (ФГБНУ «ВНИИ агрохимии»). – Москва : Российский институт стандартизации, 2021. – 14 с.

203. ГОСТ 33850–2016. Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 октября 2016 года № 1433-ст : введен впервые : дата введения 2017-07-01 / разработан Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Почвенный институт имени В.В. Докучаева» (ФГБНУ «Почвенный институт им. В.В. Докучаева») совместно с Аналитическим центром МГУ имени М.В. Ломоносова. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 15 с.

204. ГОСТ 21216–2014. Сырье глинистое. Методы испытаний : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 ноября 2014 года № 1832-ст : взамен ГОСТ 21216.0–93 – ГОСТ 21216.12–93 : дата введения 2015-07-01 / разработан Закрытым акционерным обществом «НИИКерамзит» (ЗАО «НИИКерамзит») при участии Некоммерческой организации «Союз производителей керамзита и керамзитобетона» (НО «СПКиК»). – Москва : Стандартинформ, 2015. – 43 с.

205. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в почвах и донных отложениях с пробоподготовкой по технике QuEChERS / З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина, С.К. Овсепян, И.Г. Корпакова // Журнал аналитической химии. – 2022. – Т. 77, № 5. – С. 462–470.

206. Белицина, Г.Д. Почвоведение. Ч. 1. Почва и почвообразование / Г.Д. Белицина, В.Д. Васильевская, Л.А. Гришина – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.

207. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating

legends for soil maps. World Soil Resources Reports. – Rome: FAO, 2015. – 192 p.

208. The role of soil properties in pyrene sorption and desorption / S. Hwang, N. Ramirez, T.J. Cutright, L.-K. Ju // Water, Air, Soil Pollut. – 2003. – Vol. 143. – P. 65–80.

209. Földvári, M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice / M. Földvári. – Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011. – 180 p.

210. Voutsas, E. Estimation of the Volatilization of Organic Chemicals from Soil / E. Voutsas // Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues: ed. by T. M. Letcher. — Elsevier, 2007. — P. 205–227.

211. Delle Site, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review / A. Delle Site // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2001. – Vol. 30, № 1. – P. 187–439.

212. Modeling of PAHs adsorption on Thai clay minerals under seawater solution conditions / J. Nanuam, P. Zuddas, P. Sawangwong, K. Pachana // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – Vol. 7. – P. 607–610.

213. Zemanek, J. Low-Resistivity Hydrocarbon-Bearing Sand Reservoirs / J. Zemanek // SPE Formation Evaluation. – 1989. – Vol. 4, № 4. – P. 515–521.

214. Ультразвуковая обработка глинистого сырья / А.С. Чекмарев, А.В. Скворцов, А.З. Сулейманова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 277–283.

215. Извлечение ПАУ из почв и донных отложений различного состава по технике QuEChERS с последующим хроматографическим определением / З.А. Темердашев, С.К. Овсепян, Т.Н. Мусорина [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, № 9. – С. 821–836.

216. Wohlfarth, Ch. Viscosity of Pure Organic Liquids and Binary Liquid Mixtures. Subvolume A. Pure Organometallic and Organononmetallic Liquids, Binary Liquid Mixtures / Ch. Wohlfarth, B. Wohlfahrt. – Berlin: Springer, 2001. – 409 p.

217. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition / ed.-in-chief D.R. Lide. – Boca Raton: CRC Press, 2009. – 2804 p.

218. Рудаков, О.Б. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, И.А. Востров, С.В. Федоров. – Воронеж: изд-во “Водолей”, 2004. – 520 с.

219. Varying extractability of petrogenic and pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in urban soils: Evaluation of sample preparation and extraction of 71 PAH and alkylated PAH / V.J. Bayer, A. Hümmler, N. Brinkmann, C. Achten // Environmental Pollution. – 2025. – Vol. 366. – Article 125411.

220. Особенности концентрирования и хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ в почвах с высоким содержанием органического вещества / З.А. Темердашев, С.К. Овсепян, Т.Н. Мусорина, И.Г. Корпакова // Журнал аналитической химии. – 2025. – Т. 80, № 8. – С. 852–864.

221. Pszczolińska, K. The QuEChERS approach for the determination of pesticide residues in soil samples: an overview / K. Pszczolińska, M. Michel // Journal of AOAC INTERNATIONAL. – 2016. – Vol. 99, № 6. – P. 1403–1414.

222. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce / M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck // Journal of AOAC INTERNATIONAL. – 2003. – Vol. 86, № 2. – P.412–431.

223. A review of the modern principles and applications of solid-phase extraction techniques in chromatographic analysis / M.E.I. Badawy, M.A.M. El-Nouby, P.K. Kimani [et al.] // Analytical Sciences. – 2022. – Vol. 38. – P. 1457–1487.

224. Mitra, S. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry / S. Mitra – John Wiley & Sons, 2003. – 458 p.

225. Development and evaluation of sample preparation methods for the determination of organic micropollutants in soil samples utilizing GC-APCI-QToF MS / N. Boinis, N. Dragazis, E.I. Panagopoulou [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2025. – Vol. 417. – P. 6983–6997.

226. 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. – 58 с.

227. QuEChERS with ultrasound-assisted extraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment / L. Wu, Q. He, J. Zhang [et al.] // Journal of AOAC INTERNATIONAL. – 2021. – Vol. 104, № 5. – P. 1255–1263.

228. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, phthalate esters, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sediment using simultaneous focused ultrasound solid–liquid extraction and dispersive solid-phase extraction clean-up followed by liquid chromatography / M. Brenkus, P. Tolgyessy, V. Koperova Navojova [et al.] // Microchemical Journal. – 2024. – Vol. 200. – Article 110299.

229. 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.

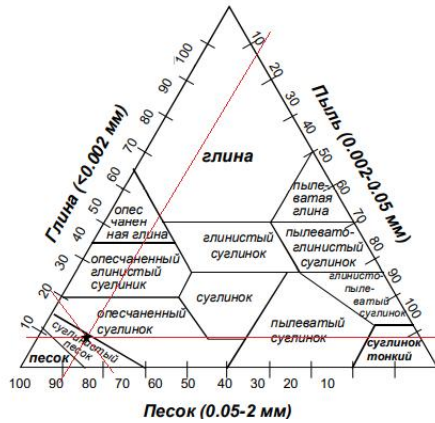
230. Темердашев, З.А. Очистка экстрактов почв различными сорбентами по технике QuEChERS при хромато-масс-спектрометрическом определении ПАУ / З.А. Темердашев, С.К. Овсепян, М.С. Иващенко, И.Г. Корпакова // Журнал аналитической химии. – 2026. – Т. 81, № 9. – С. 1271–1284.

231. Овсепян, С.К. Определение полиароматических углеводородов в почвах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием техники QuEChERS / С.К. Овсепян, З.А. Темердашев, Т.Г. Цюпко // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2025. – Т. 91, № 11. – С. 26–33.

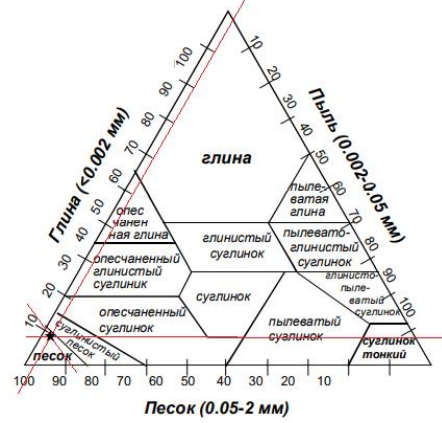
ПРИЛОЖЕНИЕ А

Определение типа исследуемых образцов по международной классификации с использованием треугольника Ферре

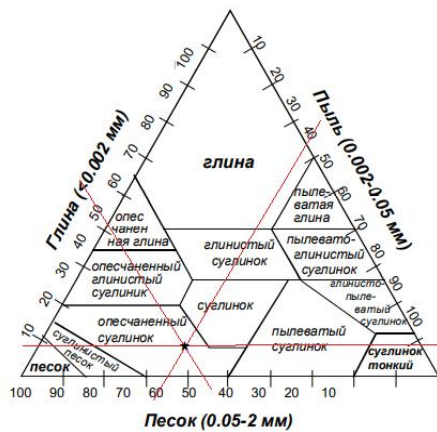
а



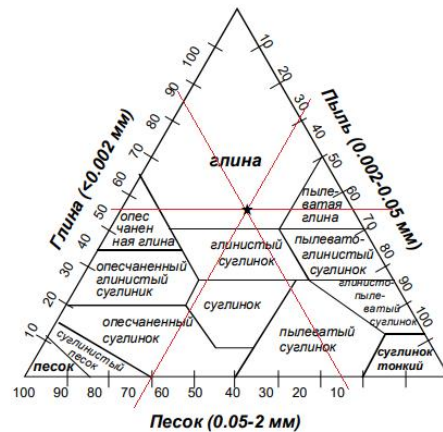
б



в



г



д

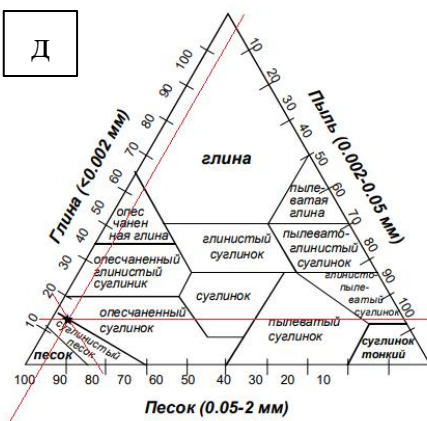
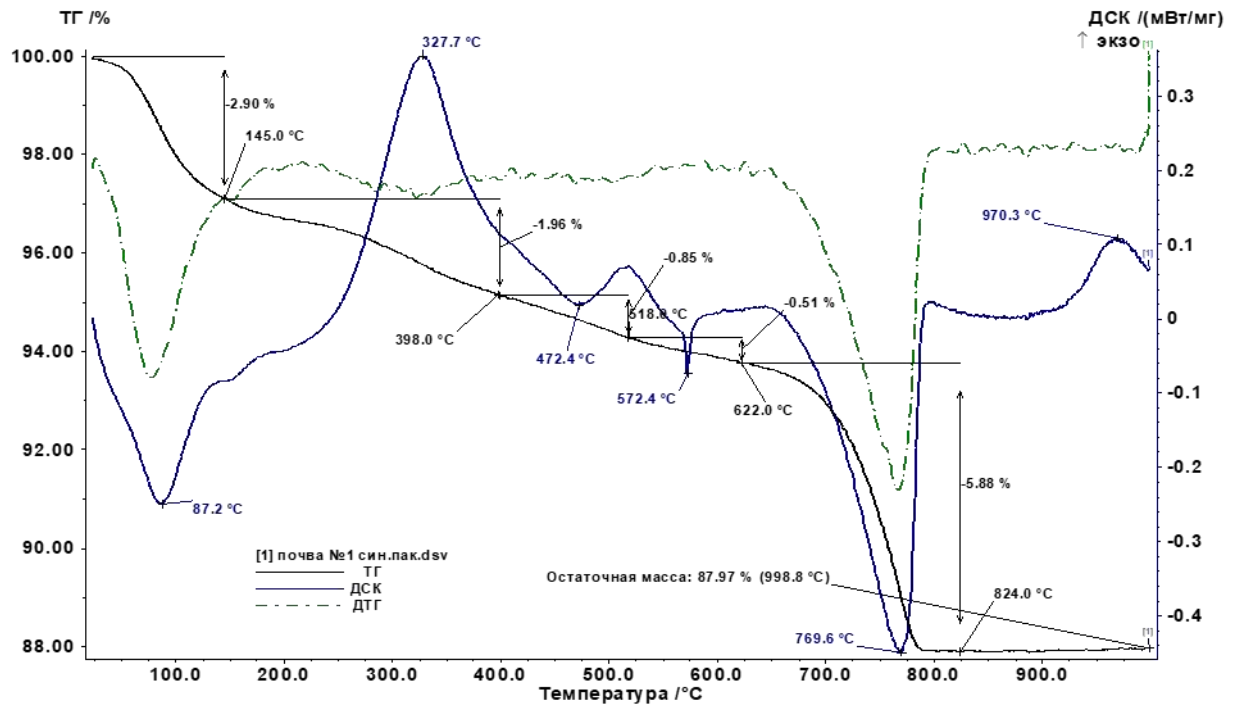


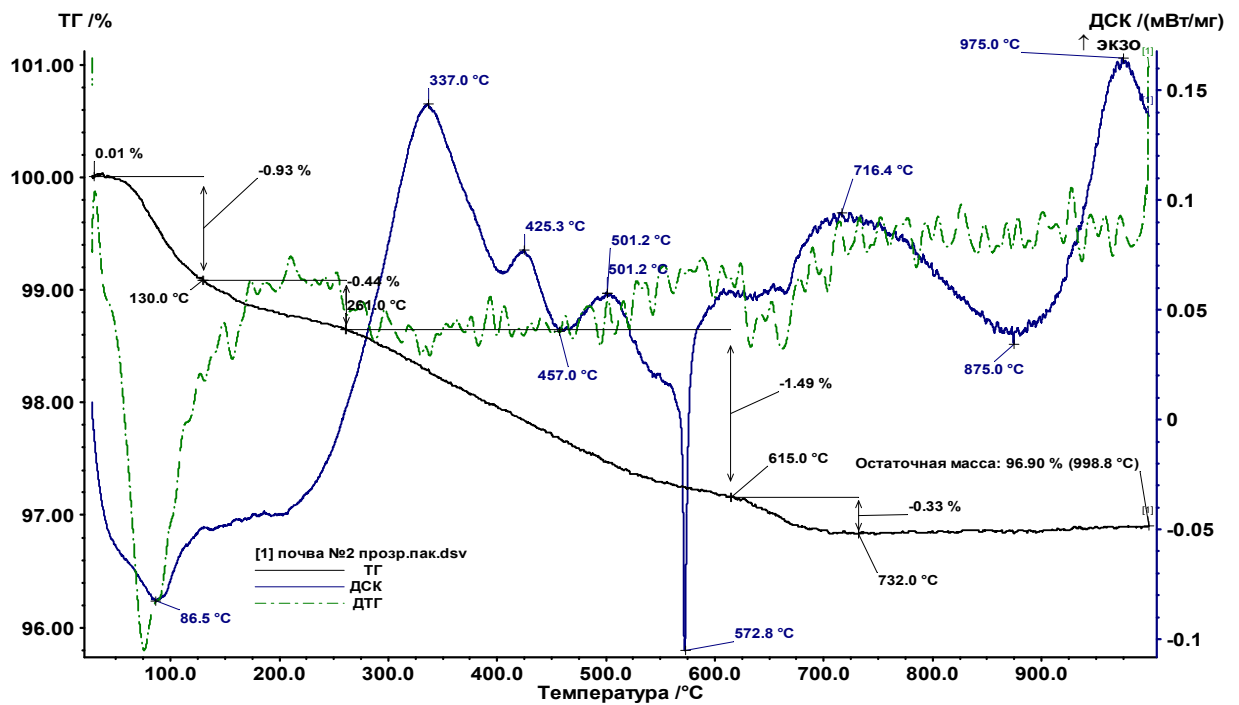
Рисунок – Треугольник Ферре для образца почвы с сельхозугодий (а), песчаного карьера (б), Куликово-Курчанской группы лиманов (в), Дагестанского месторождения (г), донных отложений с Таманского терминала навалочных грузов (д)

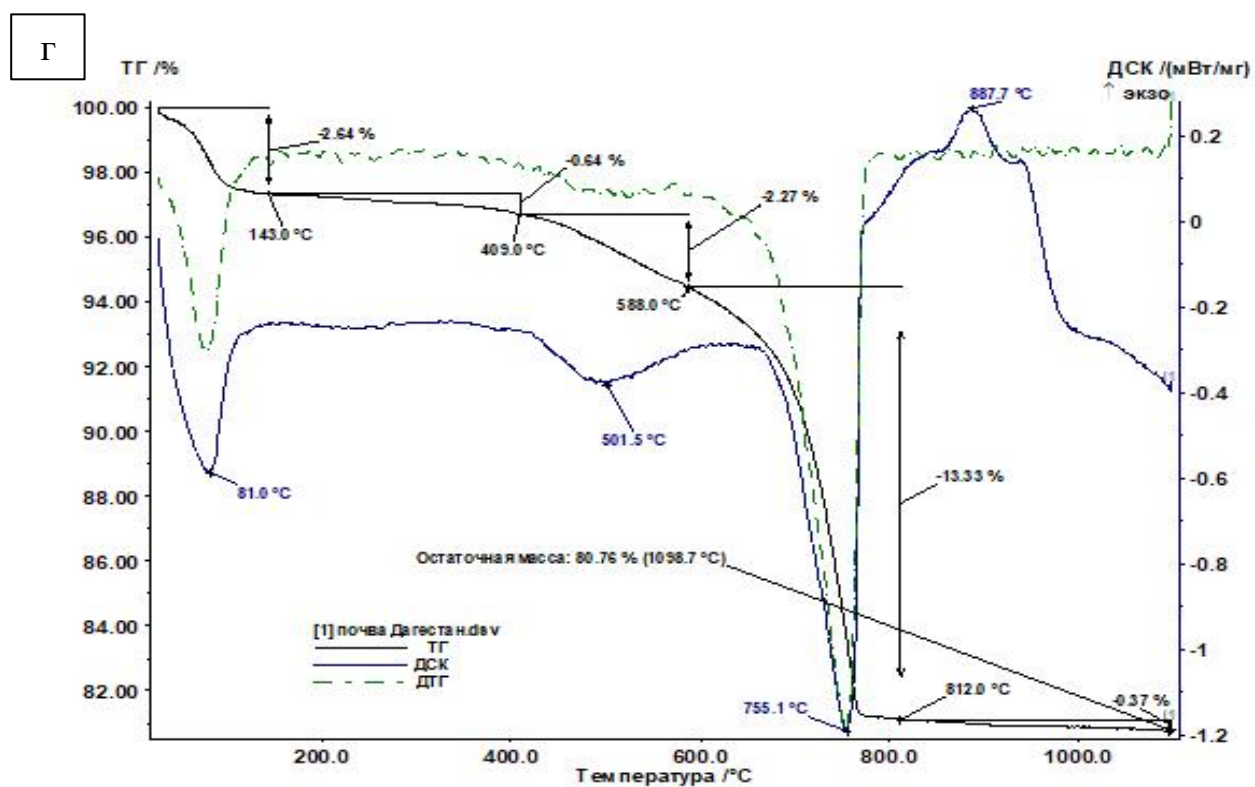
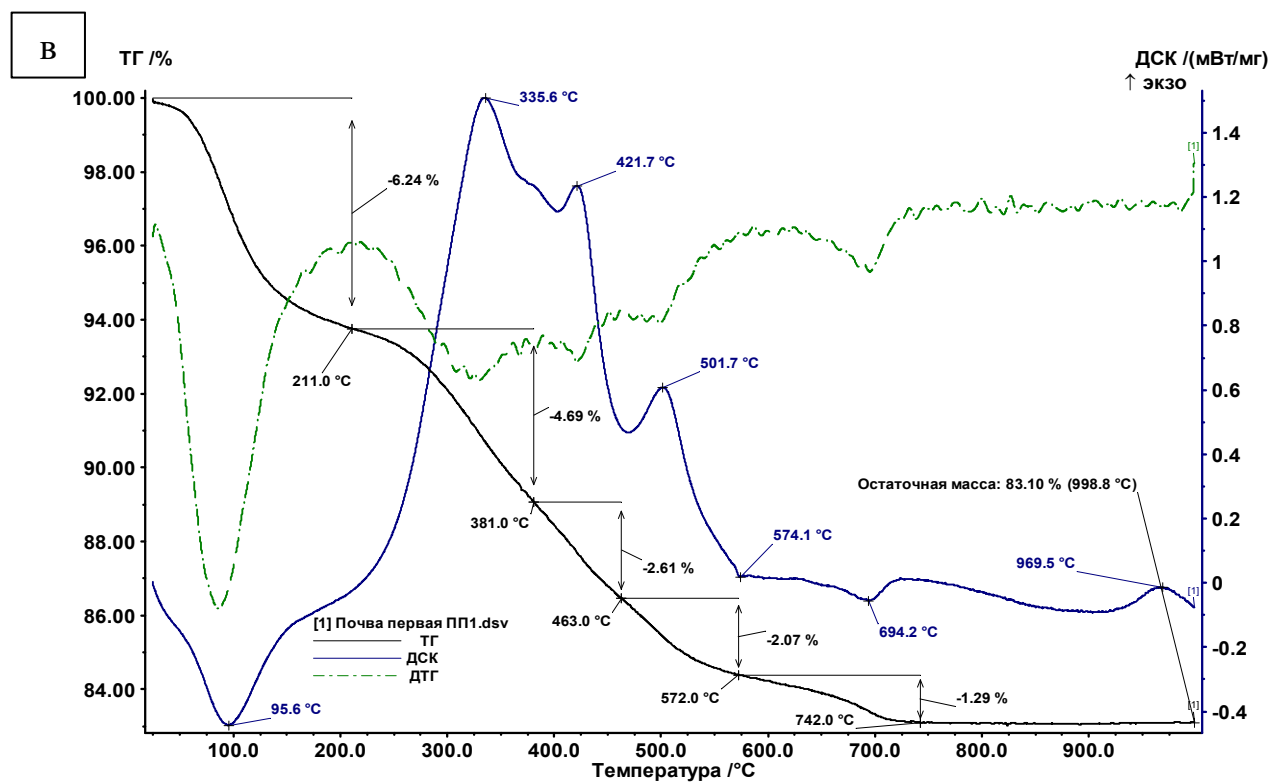
Термограммы исследуемых образцов почв и донных отложений

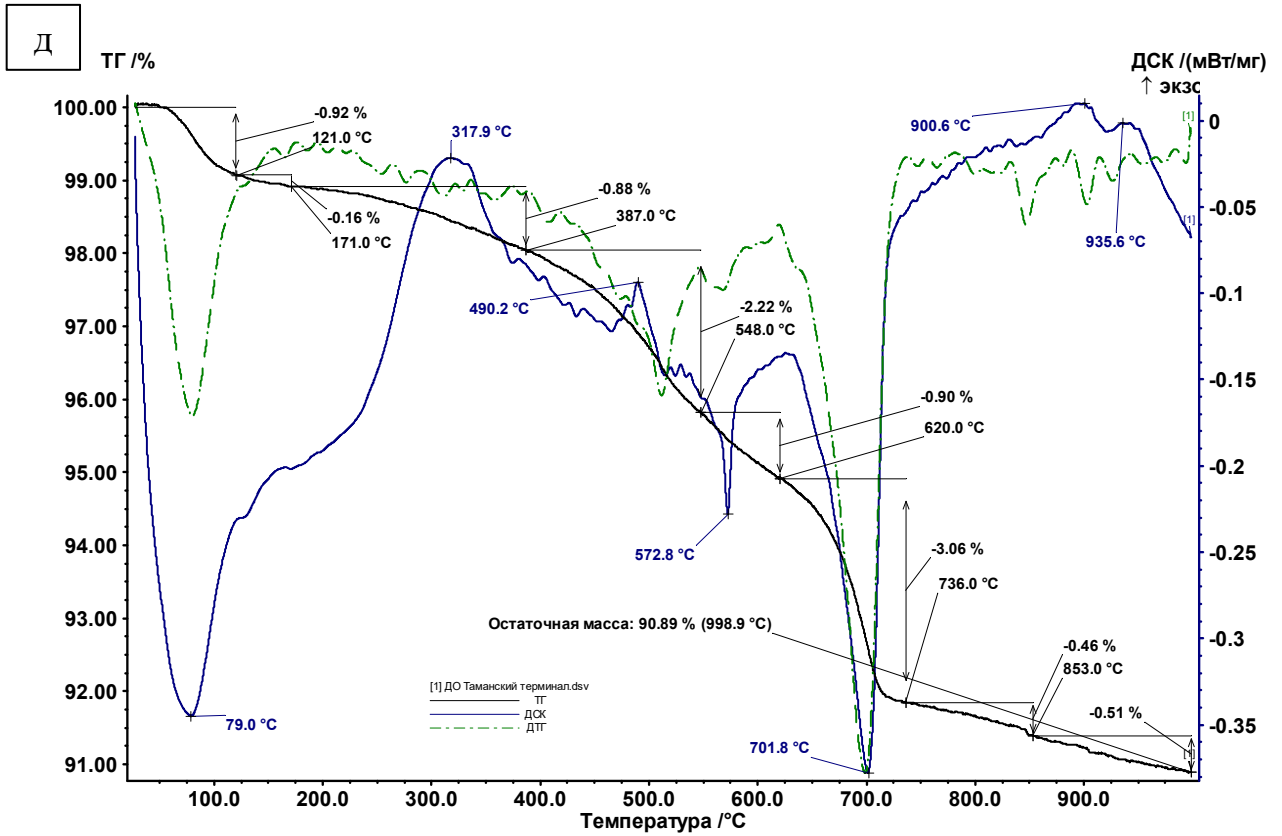
а



б







Условия съемки: атмосфера воздуха, диапазон температур 30–1000°С, скорость нагрева печи – 10°С/мин

Рисунок – Термограммы образцов супесчаной (а), песчаной (б), суглинистой (в), глинистой (г) почв, супесчаных донных отложений (д)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Интерпретация термограмм исследуемых образцов почв и донных отложений

Таблица В.1 – Интерпретация термограммы образца супесчаной почвы

Интервалы температур, °С	Убыль массы, %	Пик °С, эффект	Природа эффектов	Остаточная масса, %
30-145	-2.90	87.2 (эндо)	Дегидратация иллитов, смектитов	87.97
145-398	-1.96	327.7 (экзо)	Кристаллизация аморфного оксида железа в гематит, разложение органической составляющей	
398-518	-0.85	472.4 (эндо)	Дегидроксилирование каолинита и фазовый переход в аморфный метакаолинит, удаление конституционной воды мусковитов и смектитов	
518-622	-0.51	572.4 (эндо)	Фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ переход кварца	
622-824	-5.88	769.6 (эндо)	Разложение кальцита	
824-998,8	-	970.3 (экзо)	Фазовый переход, изменение структуры	

Таблица В.2 – Интерпретация термограммы образца песчаной почвы

Интервалы температур, °С	Убыль массы, %	Пик °С, эффект	Природа эффектов	Остаточная масса, %
30-130	-0.93	86.5 (эндо)	Удаление сорбированной воды глинистых минералов	96.90
261-615	-1.49	337.0 (экзо)	Окисление поверхности и всего объема магнетита Fe ₃ O ₄ , разложение органической составляющей	
		425.3 (экзо)		
		572.4 (эндо)	Фазовый α→β переход кварца	
732-998,8	-	875.0 (экзо)	Переход β кварца в тридимит	

Таблица В.3 – Интерпретация термограммы образца суглинистой почвы

Интервалы температур, °С	Убыль массы, %	Пик °С, эффект	Природа эффектов	Остаточная масса, %
30-211	-6.24	95.6 (эндо)	Удаление сорбированной воды глауконита-илита	83.10
211-381	-4.69	335.6 (экзо)	Окисление поверхности и всего объема магнетита Fe ₃ O ₄ , разложение органической составляющей	
381-463	-2.61	421.7 (экзо)		
572-742	-1.29	574.1 (эндо)	α→β переход кварца	
		694.2 (эндо)	Разложение брусита	
742-998,8	-	969.5 (экзо)	Фазовый переход, изменение структуры	

Таблица В.4 – Интерпретация термограммы образца глинистой почвы

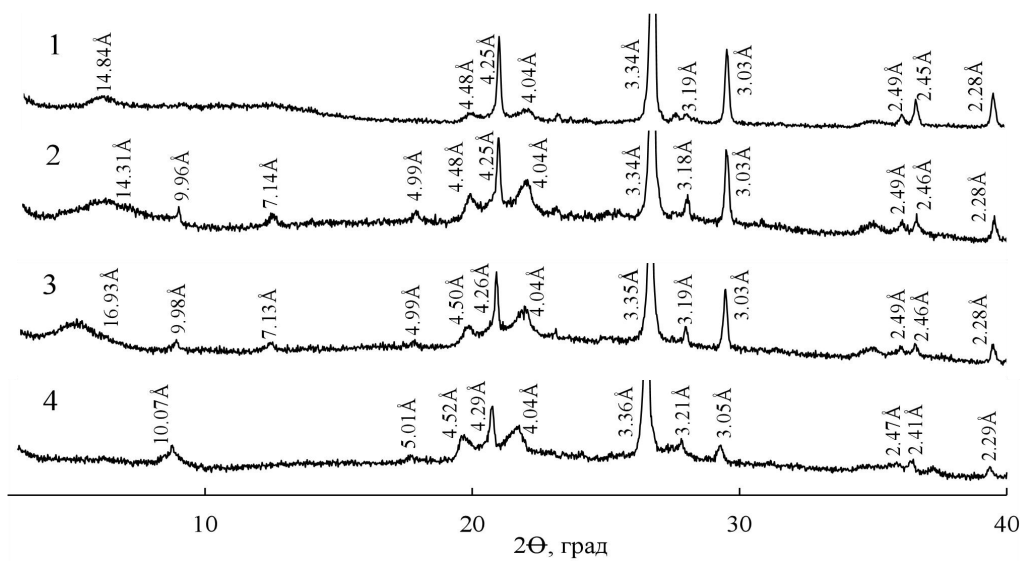
Интервалы температур, °С	Убыль массы, %	Пик °С, эффект	Природа эффектов	Остаточная масса, %
30-143	-2.64	81 (эндо)	Дегидратация иллитов, смектитов	80.76
409-588	-2.27	501.5 (эндо)	Дегидроксилирование каолинита и фазовый переход в аморфный метакаолинит и удаление конституционной воды мусковитов и смектитов	
588-812	-13.33	755.1 (эндо)	Разложение кальцита	
812-1098,7	-0.37	887.7 (экзо)	Фазовый переход, изменение структуры каолинита с образованием муллита	

Таблица В.5 – Интерпретация термограммы образца супесчаных донных отложений

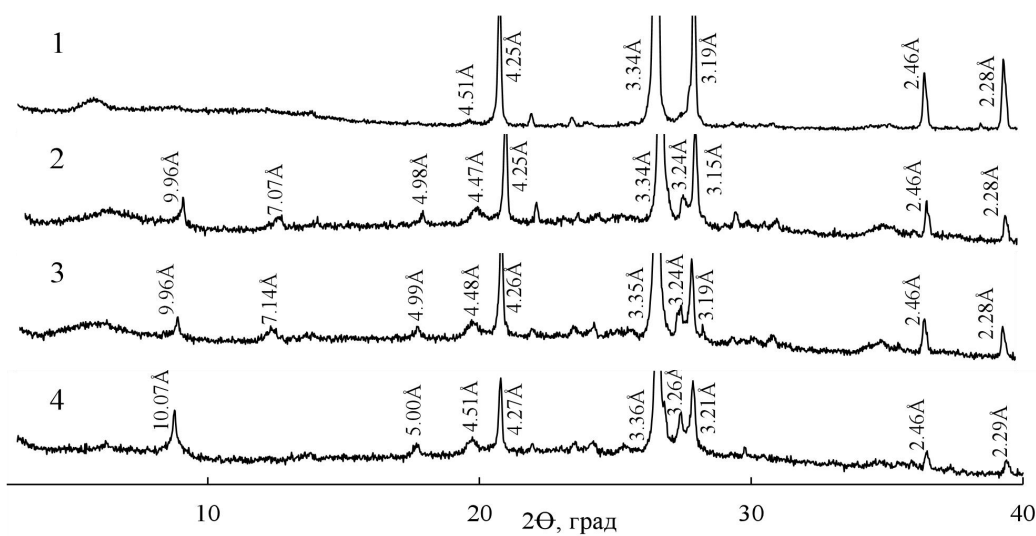
Интервалы температур, °С	Убыль массы, %	Пик °С, эффект	Природа эффектов	Остаточная масса, %
30-121	-0.92	79	Удаление сорбированной воды иллита, смектитов	90.89
121-171	-0.16	(эндо)		
171-387	-0.88	317.9 (экзо)	Окисление поверхности и всего объема магнетита Fe ₃ O ₄ , разложение органической составляющей	
387-548	-2.22	490.2 (экзо)		
548-620	-0.90	572.8 (эндо)	Фазовый α→β переход кварца	
620-736	-3.06	701.8 (эндо)	Разложение кальцита	

Дифрактограммы исследуемых образцов почв и донных отложений

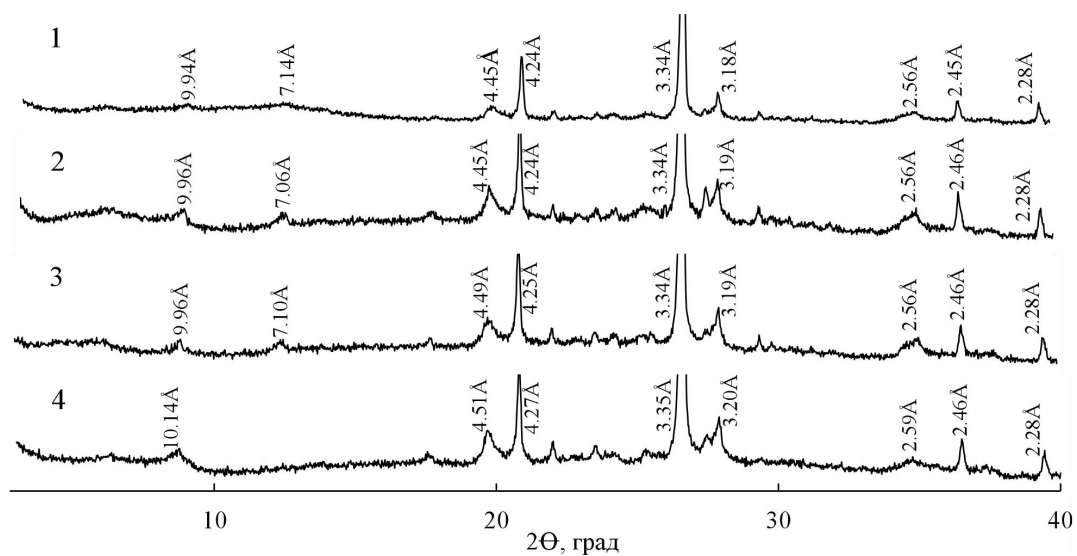
а

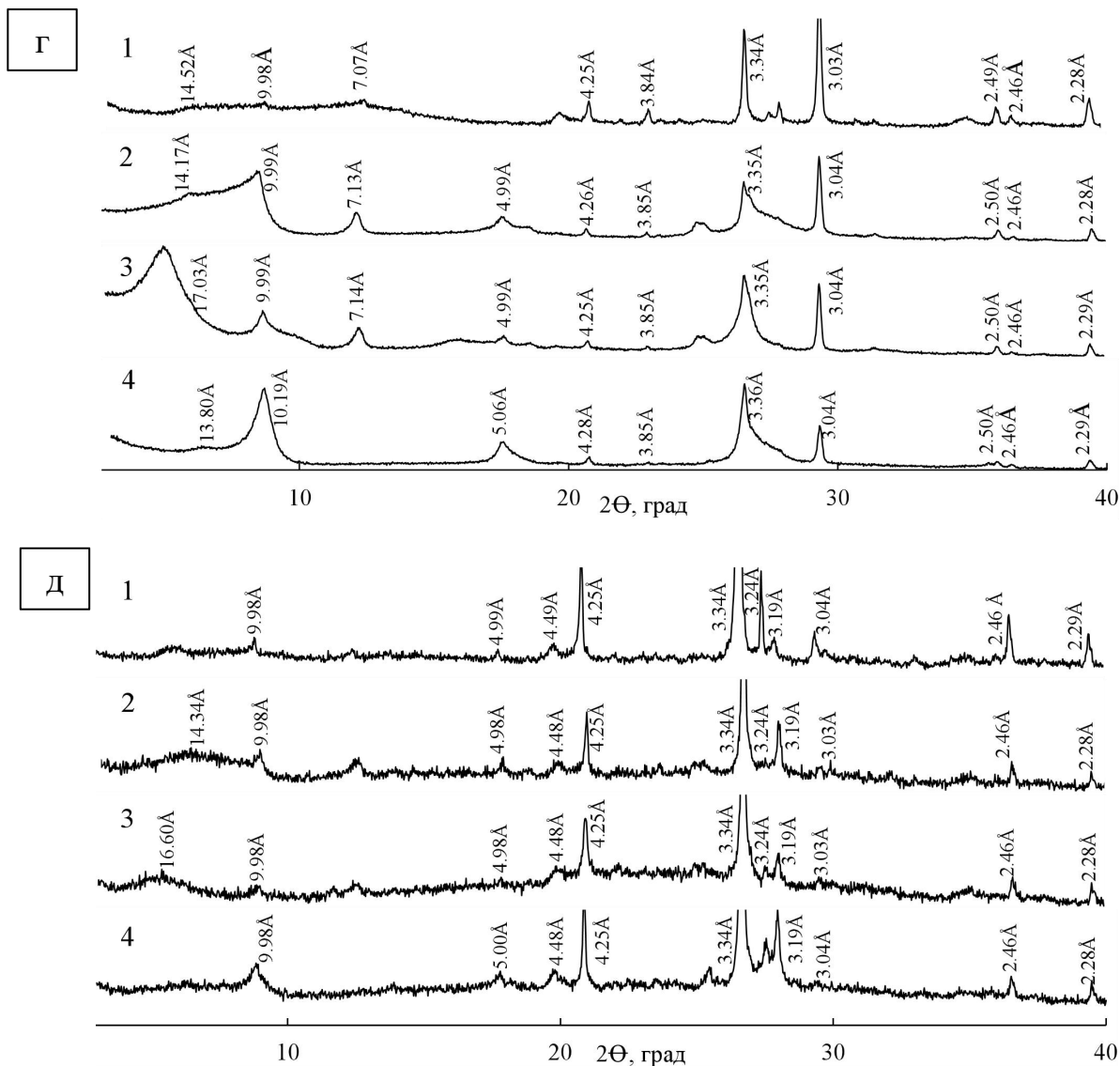


б



в





Условия съемки: излучение – Cu K α – 1.54Å, 40кВ, 30mA, диапазон углов для нефракционированных проб – 3–65 град, ориентированных образцов – 3–40 град, скорость съемки – 1 град/мин;

1 – нефракционированная проба, 2 – ориентированный препарат, 3 – насыщенный этиленгликолем ориентированный препарат, 4 – прокаленный при 600°C ориентированный препарат

Рисунок – Дифрактограммы почв супесчаного (а), песчаного (б), суглинистого (в), глинистого (г) типов и донных отложений супесчаного типа (д)