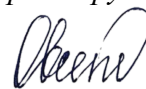


*На правах рукописи*



**Овсебян 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)**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Краснодар  
2026

Работа выполнена в **ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»**

**Научный руководитель:**

**Темердашев Зауаль Ахлоович,**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Цизин Григорий Ильич,**  
доктор химических наук, профессор,  
старший научный сотрудник лаборатории химии  
белка кафедры химии природных соединений,  
химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

**Ульяновский Николай Валерьевич,**  
доктор химических наук, ведущий научный  
сотрудник лаборатории химии природных  
соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика»,  
САФУ им. М.В. Ломоносова

**Ведущая организация:**

**Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт геохимии  
и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)**

Защита диссертации состоится 15 декабря 2026 г. в 15–40 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Киселева  
Наталья Владимировна

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** 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 предопределяют 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.

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

**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.

**Апробация работы.** 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).

**Публикации.** По материалам диссертационного исследования опубликованы 5 статей в ведущих профильных научных изданиях, 8 тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 17 рисунков, состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, обсуждений полученных результатов, общих выводов, приложений и списка цитируемой литературы из 231 наименования.

**Личный вклад соискателя.** Обобщены, систематизированы литературные данные по теме диссертации, выполнены экспериментальные и теоретические исследования

по ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определению ПАУ в почвах и донных отложениях различного типа. Проведена интерпретация полученных результатов, подготовлены доклады на профильные научные конференции. Формулировка целей и задач исследования, а также оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**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, а также образцов песка, отобранных после аварийного затопления танкеров «Волгонефть-212» и «Волгонефть-239» на Анапском побережье Черного моря и контрольного образца, предоставленного провайдером межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ).

**Научное оборудование.** Исследования выполняли на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 Plus с моноквадрупольным масс-спектрометрическим детектором Shimadzu GCMS-QP2020; хроматографической системе Shimadzu LC-30 Nexera с флуориметрическим RF-20A/20Axs и диодно-матричным SPD-M30A детекторами; спектрофотометре Shimadzu UV-2600; рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-8000; рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000; синхронном термоанализаторе Netzsch STA-409 PC LUX.

**Во введении** обоснована актуальность, научная и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

**В обзоре литературы** систематизированы сведения о физико-химических свойствах ПАУ, проанализированы источники возникновения и пути деградации в окружающей среде. Рассмотрены варианты метаболических превращений ПАУ в человеческом организме и их последующего воздействия, описано влияние структуры ПАУ на канцерогенную активность, приведены классификации для оценки их токсичности. Обоснована необходимость мониторинга почв и донных отложений в рамках экологического мониторинга территорий, рассмотрены пути аккумуляции ПАУ. Проанализированы существующие методологии определения ПАУ в почвах и донных отложениях, их достоинства и недостатки, а также факторы, определяющие трудоёмкость анализа данных матриц. Отмечены сложности избирательного извлечения целевых компонентов из почвенных образцов.

**В экспериментальной части** описаны объекты исследования, реактивы и материалы, основное и вспомогательное научное оборудование, методы и методики анализа.

В разделе «Обсуждение результатов» представлены результаты по оценке эффективности дисперсионной твердофазной экстракции для очистки экстрактов почв и донных отложений при ГХ-МС-определении ПАУ; данные по влиянию органоминерального состава почв и донных отложений различного типа на извлечение ПАУ разного строения. Обсуждаются схемы извлечения ПАУ из высокоорганических почв с использованием техники QuEChERS с ультразвуковой обработкой, концентрированием аналитов методом ДЖЖМЭ; возможности применения пробоподготовки для очистки экстрактов по технике QuEChERS с использованием различных сорбентов. Обсуждаются аналитические схемы ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения ПАУ в различных типах почв и донных отложений с использованием техники QuEChERS и их апробация на реальных образцах.

### **Особенности ГХ-МС-определения ПАУ в почвах и донных отложениях с техникой QuEChERS**

Определение ПАУ в объектах окружающей среды как правило проводят хроматографическими методами, обеспечивающими идентификацию аналитов в широком концентрационном диапазоне и характеризующимися высокой чувствительностью и селективностью. Присутствие соэкстрагируемых веществ при анализе многокомпонентных матриц почв и донных отложений снижает эффективность хроматографических систем и чувствительность определения аналитов. Возникает необходимость включения в пробоподготовку исследуемых образцов к хроматографическому анализу стадии очистки экстрактов почв и донных отложений для устранения влияния матричных компонентов.

Хроматографический анализ экстрактов почв и донных отложений проводили с использованием газохроматографической системы, включающей хроматограф Shimadzu GC-2010 Plus и моноквадрупольный масс-спектрометрический детектор Shimadzu GCMS-QP2020 (Япония), разделение ПАУ проводили на капиллярной колонке Zebron ZB-5MS 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 – 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. Полученные данные обрабатывали с использованием программного пакета CMSsolution Version 4.45. Аналиты идентифицировали по данным интегрированных библиотек масс-спектров Wiley8, NIST-17.1 и временам удерживания индивидуальных стандартных растворов ПАУ.

Пробоподготовку отработывали на образцах илистых донных отложений, характеризующихся сложным компонентным составом матрицы с содержанием ПАУ, не превышающим минимально определяемые концентрации аналитов. Для устранения влияния матричных компонентов изучили возможность очистки ацетонитрильных экстрактов донных

отложений методом ДТФЭ с силикагелем. Наименьшие потери “легких” ПАУ наблюдали с использованием 300 мг силикагеля, а в случае ПАУ с 4–6 бензольными кольцами – 200 мг сорбента. Увеличение площади поверхности контакта исследуемого образца с сорбентом за счет изменения навески силикагеля с 50 до 300 мг/0.5 г илистых донных отложений снизило мешающее влияние матричных компонентов, препятствующих переходу аналитов в экстрагент, и повысило степени извлечения ПАУ в 1.5 раза. Степени извлечения аналитов с использованием навесок силикагеля массой 200 и 300 мг/0.5 г илистых донных отложений менялись разнонаправленно по отношению к индивидуальным ПАУ, но различались не более чем на 8%.

Применение силикагеля для очистки экстракта позволило снизить матричную нагрузку на хроматографическую систему, однако хромато-масс-спектрометрическое определение следовых содержаний ПАУ в экстракте в режиме полного ионного тока практически оказалось невозможным. Для устранения указанной проблемы съемку масс-спектров проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM). 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 уменьшались на 30%. При анализе подготовленных по технике QuEChERS с УЗ-обработкой экстрактов снижения чувствительности детектора практически не наблюдалось – изменения площади пиков колебались в пределах 10%.

### **Влияние органического вещества и минералогического состава почв и донных отложений на извлечение ПАУ**

Накопление ПАУ почвами и донными отложениями имеет многофакторную зависимость, при этом значимым является содержание органического вещества и минералогический состав матрицы. Извлечения ПАУ в зависимости от компонентного состава почв и донных отложений изучали с использованием реальных воздушно-сухих образцов. Типы исследуемых образцов устанавливали по Качинскому Н.А. по соотношениям фракций физического песка и физической глины и сравнивали с полученными по международной классификации с использованием треугольника Ферре. 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.

Для обоснования факторов, определяющих удерживание ПАУ в почвах и донных отложениях, изучили минералогический состав образцов методами рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и термического анализов, а также содержание в них органического вещества, концентрация которого была максимальна в образце почвы

суглинистого типа (5.5%). В других испытуемых образцах этот показатель не превышал 1.6%. Данные минералогического состава исследованных образцов приведены таблице 1.

Таблица 1 – 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      | -      |

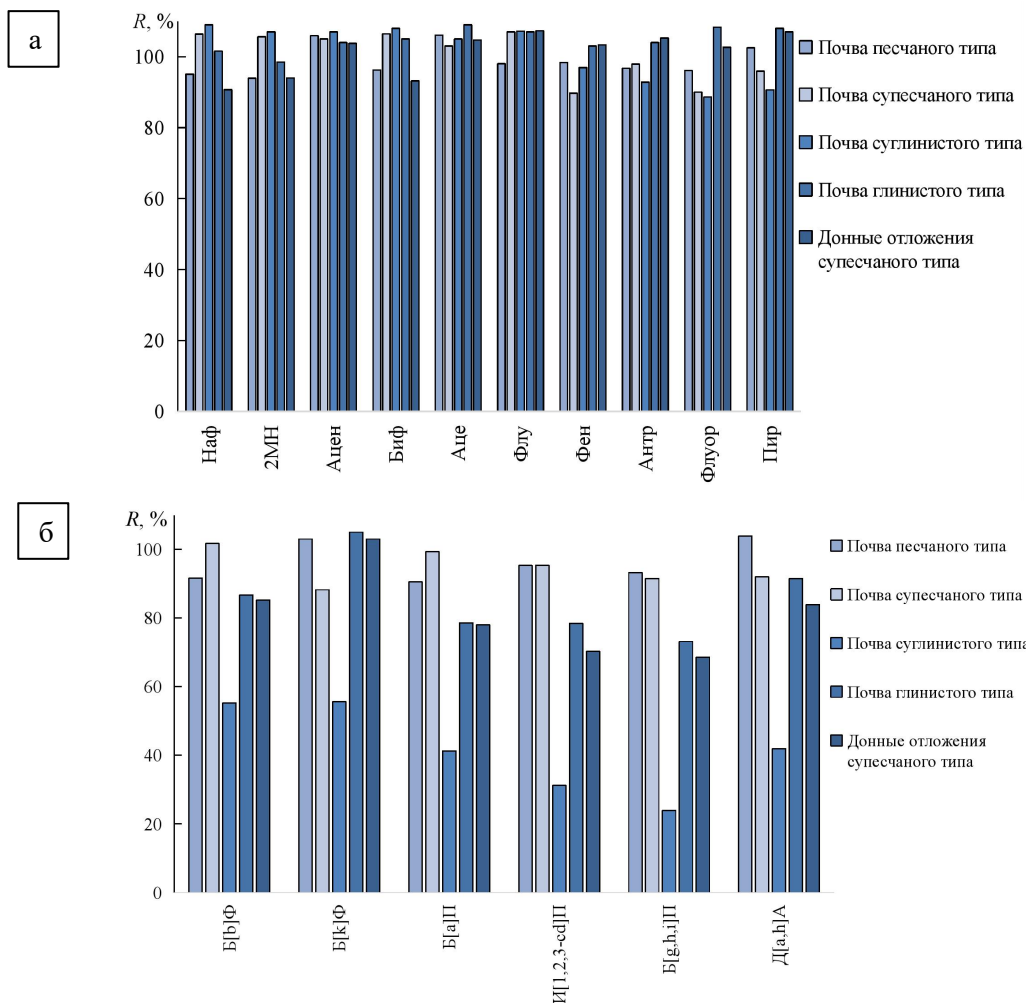
Спрогнозировать способность почв и донных отложений к накоплению ПАУ возможно по коэффициенту распределения органический углерод почвы/вода ( $K_{oc}$ ) и давлению паров над твердым веществом ( $P_s$ ). Исходя из значений  $P_s$ , аналиты условно делили на три группы по летучести: высокая – нафталин, 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).

Характер удерживания ПАУ исследуемыми образцами почв и донных отложений можно оценить по их минералогическому составу и содержанию органического вещества. При доле последнего в образце до 6% возможно синергетическое влияние компонентного состава глинистых минералов. Способность образцов, содержащих смектиты, иллиты и каолиниты, к накоплению ПАУ с увеличением площади поверхности глинистого минерала растет. Наибольшей площадью поверхности из них характеризуются смектиты, обладающие также способностью к набуханию, что дополнительно может удерживать аналиты внутри кристаллита. Присутствие карбонатов в минеральной матрице исследуемых объектов может также способствовать накоплению некоторых низкомолекулярных ПАУ.

С учетом вышеперечисленной градации ПАУ, их распределения по показателю сродства к органическому веществу и фазовому составу образцов почв и донных отложений различного состава можно заключить, 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 за счет близких значений содержания органического вещества и наличия смектитов, иллитов и карбонатов в своей матрице могут иметь схожие параметры удерживания ПАУ. Накопление аналитов образцами почв супесчаного типа ввиду меньшего содержания органического вещества будет проявляться в меньшей степени. Наименьшее накопление ПАУ будут проявлять почвы песчаного типа, которые характеризуются высоким содержанием кварца, обладающего низким сродством к аналитам.

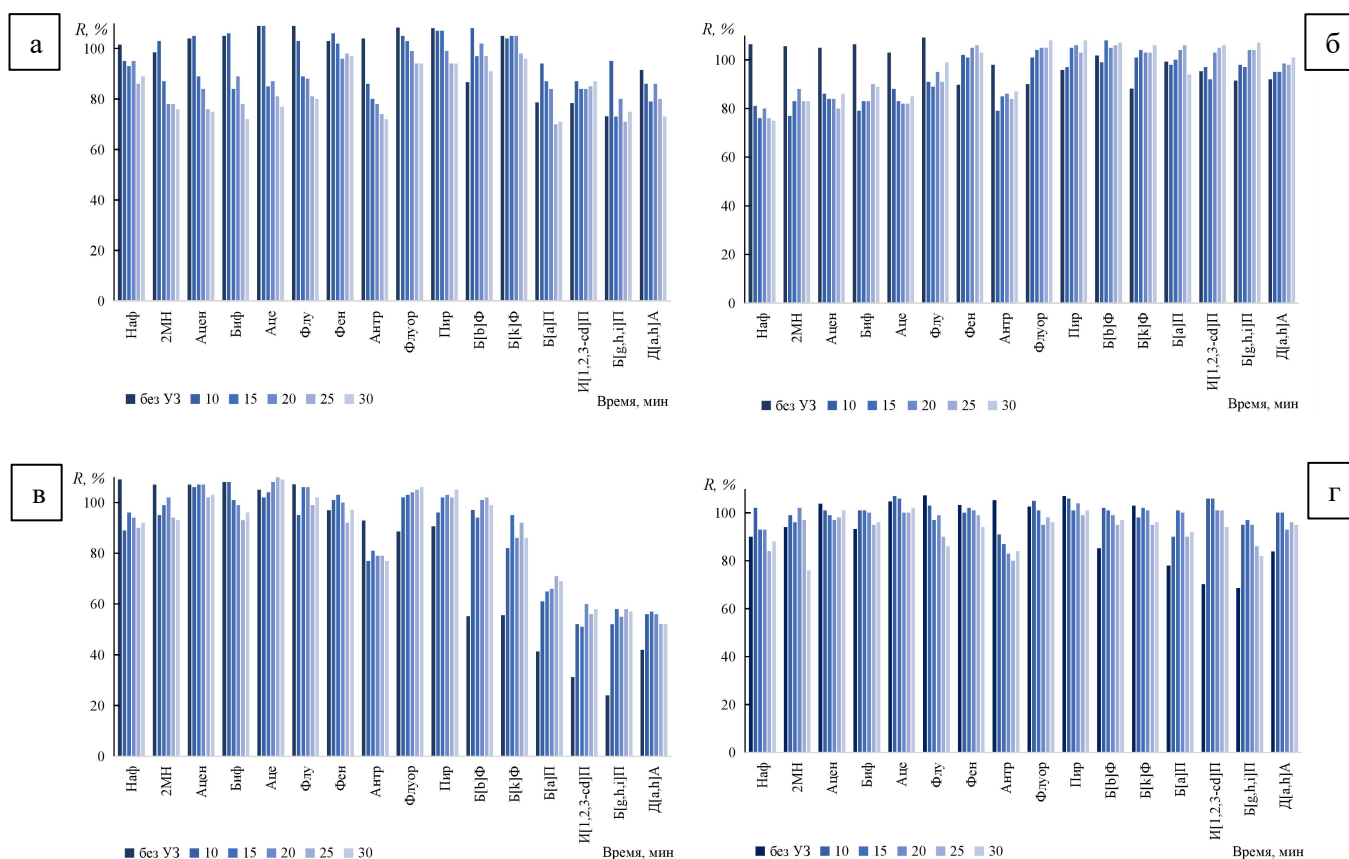
Зависимости извлечения ПАУ из исследуемых образцов почв и донных отложений по технике QuEChERS изучали с применением силикагеля и ацетонитрила в качестве сорбента и экстрагента соответственно. Стадии извлечения и сорбционной очистки экстракта совмещали в одной пробирке с целью минимизации потерь аналитов. Особенности извлечения аналитов оценивали методом введено–найденно введением в испытываемые образцы смеси индивидуальных ПАУ с концентрацией каждого на уровне от 0.5 ПДК по бенз[а]пирену до характерных их содержаний для территорий с повышенной антропогенной нагрузкой (10, 40 и 100 мкг/кг). Степени извлечения низкомолекулярных ПАУ из испытываемых образцов почвы составили более 90%, что можно объяснить меньшим их сродством к органическому веществу по сравнению с высокомолекулярными аналитами (рис. 1, а). Степени извлечения высокомолекулярных ПАУ из образца почвы суглинистого типа оказались невысокими и варьировали от 24 (бенз[g,h,i]перилена) до 56% (бенз[k]флуорантена) (рис. 1, б). Для образца почвы глинистого типа данный показатель не превышал по бенз[а]пирену, индено[1,2,3-cd]пирену и бенз[g,h,i]перилену 79%. Аналогичные результаты наблюдали при экстракции ПАУ из образца донных отложений. Наибольшие степени извлечения высокомолекулярных ПАУ наблюдали из почв песчаного (более 91%) и супесчаного (более 88%) типов, что обусловлено слабыми накопительными свойствами кварца и малым содержанием в них органического вещества.



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

Рисунок 1 – Степени извлечения низкомолекулярных (а) и высокомолекулярных (б) ПАУ из почв и донных отложений различного типа

Рассматривали возможность применения ультразвукового воздействия для извлечения ПАУ, способствующего возникновению кавитации в экстракционной системе и повышению степени извлечения аналитов. Необходимо учитывать, что избыточное УЗ-воздействие может способствовать разрушению ПАУ, деструкции матричных компонентов образца с увеличением числа углеродсодержащих фрагментов и адсорбирующей ПАУ площади поверхности. Извлечение ПАУ из почв и донных отложений изучали при УЗ-обработке при 35 кГц от 10 до 30 мин с интервалом в 5 мин. Как видно из рис. 2, УЗ-воздействие способствовало более интенсивной экстракции высокомолекулярных ПАУ из испытуемых образцов. Степени извлечения низкомолекулярных ПАУ в некоторых случаях были ниже, по-видимому, это обусловлено особенностями компонентного состава каждого из испытуемых объектов и физико-химическими свойствами аналитов.



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-сд]П – индено[1,2,3-сд]пирен, Б[г,х,и]П – бенз[г,х,и]перилен, Д[а,х]А – дибенз[а,х]антрацен

Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения ПАУ от продолжительности УЗ-обработки образцов почвы глинистого (а), супесчаного (б), суглинистого (в) типов и донных отложений супесчаного типа (г)

Для извлечения ПАУ (90–100%) из образцов почв песчаного и супесчаного типов с техникой QuEChERS УЗ-обработка не требуется. Более 90% низкомолекулярных ПАУ из образцов почвы суглинистого, глинистого типа и донных отложений супесчаного типа по технике QuEChERS извлекались также без УЗ-обработки. Применение техники QuEChERS в сочетании с 10 минутной ультразвуковой обработкой позволило повысить степени извлечения высокомолекулярных ПАУ до значений, превышающих 87% для почвы глинистого типа и 90% для донных отложений супесчаного типа. В отсутствие ультразвукового воздействия наблюдали более низкие значения степени извлечения, 73 и 69 % соответственно.

Степени извлечения высокомолекулярных ПАУ ацетонитрилом по технике QuEChERS из образцов почвы суглинистого типа с большим содержанием органического вещества без ультразвуковой обработки находились в диапазоне 24–56%. УЗ-обработка

образцов в течение 10 мин повышала нижнее значение показателя до 52%, с увеличением ее продолжительности данный показатель практически не менялся.

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

Низкая эффективность извлечения пента- и гексациклических ПАУ ацетонитрилом из содержащих более 5% органического вещества почв требует оптимизации состава экстрагента. В качестве экстрагента ПАУ из почв изучали применимость ацетона, объем которого варьировали в диапазоне 1–2 мл при навеске образца почвы 0.5 г. Изучили также извлечение ПАУ ацетоном при УЗ-воздействии. При УЗ-обработке в течение 15 мин по технике QuEChERS ацетоном извлекали более 80% ПАУ различного строения за исключением бенз[а]пирена и бенз[*g,h,i*]перилена, показатели по которым оказались ниже 75%.

Рассмотрели возможность применения экстрагирующих смесей различного состава (1:1) – ацетонитрил–дихлорметан, ацетонитрил–ацетон, ацетон–гексан, ацетон–хлороформ, ацетон–дихлорметан, этилацетат–дихлорметан для извлечения ПАУ. Выбранные бинарные смеси обладают низкой вязкостью (на уровне 0.5 мПа·с и ниже при 20–25°C), что способствует повышению извлечения ПАУ за счет возможности проникновения растворителя в мелкие поры почвы. Эффективность извлечения аналитов различными экстрагентами оценивали с учетом их диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), которую определяли по значениям  $\epsilon$  чистых растворителей. Предположили, что вклад каждого компонента в смеси растворителей пропорционален его объемной доле. Для смесей значения  $\epsilon$  составили: этилацетат–дихлорметан – 7.5, ацетон–гексан – 11.4, ацетон–хлороформ – 12.9, ацетон–дихлорметан – 15.0, ацетонитрил–дихлорметан – 22.8 и ацетонитрил–ацетон – 28.8. Для интенсификации процессов извлечения и очистки изучили возможность применения ультразвукового воздействия в течение 5, 10 и 15 мин. Результаты интерпретировали с использованием программного обеспечения STATISTICA, v. 13.3.0. Степени извлечения низко- и среднемолекулярных ПАУ экстрагирующими смесями были максимальными (рис. 3, а-в), что можно объяснить меньшим сродством аналитов к органическому веществу почвы. В случае высокомолекулярных ПАУ наблюдали увеличение извлечения ПАУ по мере снижения диэлектрической проницаемости состава растворителей в ряду ацетонитрил–ацетон, ацетонитрил–дихлорметан и ацетон–дихлорметан. При диэлектрической проницаемости экстрагента ниже 15.0 степени извлечения аналитов снижались (рис. 3, г-е). Учет значений диэлектрической проницаемости и вязкости используемых экстрагентов позволил достичь удовлетворительных результатов при извлечении “тяжелых” ПАУ. Как следует из рис. 3, удовлетворительное извлечение ПАУ различного строения экстрагентами достигается при УЗ-обработке в течение 10 мин.

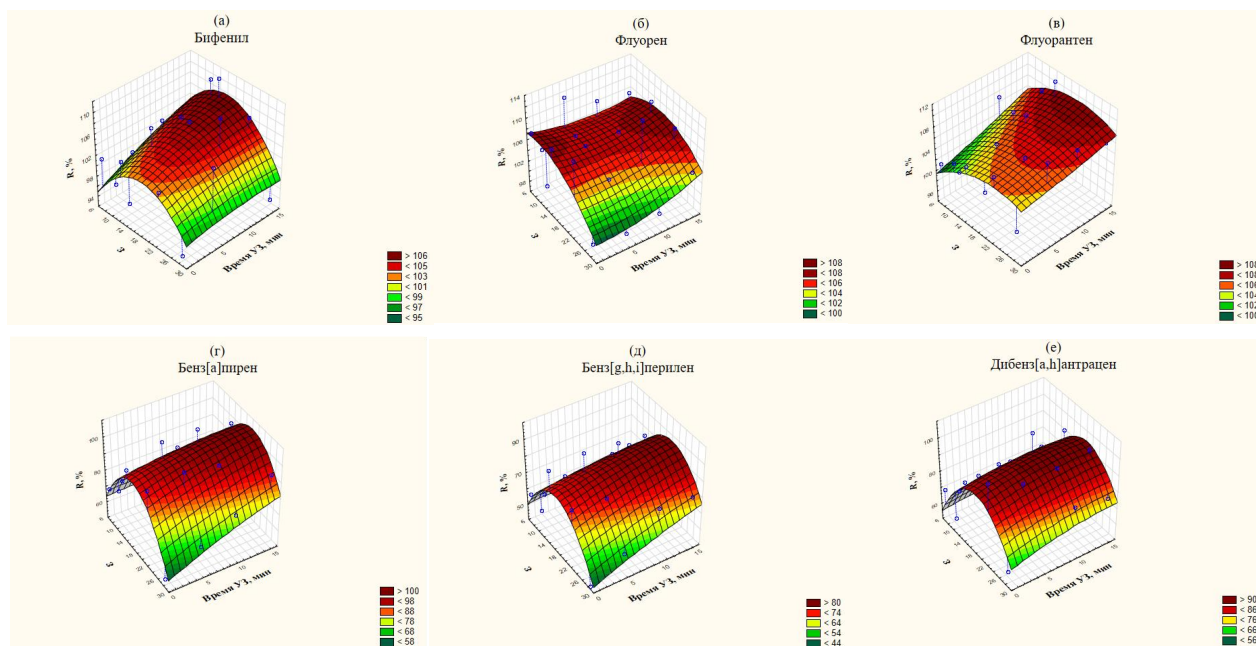


Рисунок 3 – Извлечение бифенила (а), флуорена (б), флуорантена (в), бенз[а]пирена (г), бенз[г,и,п]перилена (д) и дибенз[а,и]антрацена (е) из высокогумусной почвы смесями растворителей в зависимости от диэлектрической проницаемости и продолжительности УЗ-обработки

Из рассмотренных составов экстрагентов наибольшую элюирующую способность (более 90%) по отношению к высокомолекулярным ПАУ проявила смесь ацетон–дихлорметан. Данный факт может быть обусловлен подходящей полярностью 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 дальнейших исследованиях в качестве оптимальной для извлечения ПАУ различного строения из почв с высоким содержанием органического вещества.

Пределы ГХ-МС-определения флуорантена, пирена, хризена и трифенилена в почвах с высоким содержанием органического вещества с техникой QuEChERS в оптимизированных условиях составили 5 мкг/кг, остальных ПАУ – 10 мкг/кг. Определение более низких содержаний ПАУ в высокогумусных образцах почвы требует концентрирования аналитов. Для этих целей рассмотрели возможность применения дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции. В варианте ДЖЖМЭ дихлорметан используют в качестве экстрагента, а ацетон – диспергента. С учетом выбранного состава экстрагента для извлечения ПАУ из почв рассмотрели возможность ввода супернатанта в воду без добавления других диспергирующих и экстрагирующих растворителей. Для концентрирования аналитов использовали 3 мл воды, однако такой объем оказался избыточным и результаты исследований плохо воспроизводились. Для устранения этого недостатка использовали меньшие объемы воды – 0,5, 1 и 1,5 мл. Наиболее полно целевые компоненты извлекали с использованием 1 мл воды со степенью извлечения ПАУ

различного строения более 80%. 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 (табл. 2).

Таблица 2 — Степени извлечения ПАУ из высокогумусной почвы смесью ацетон–дихлорметан сочетанием 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 |
| Нафталин              | 108                                        | 104              | 98       | 83               | 86       | 49               |
| 2-Метилнафталин       | 101                                        | 90               | 93       | 85               | 100      | 87               |
| Аценафтилен           | 106                                        | 93               | 100      | 84               | 109      | 82               |
| Бифенил               | 94                                         | 90               | 84       | 78               | 100      | 82               |
| Аценафтен             | 102                                        | 92               | 97       | 81               | 100      | 81               |
| Флуорен               | 102                                        | 98               | 104      | 95               | 106      | 101              |
| Фенантрен             | 93                                         | 90               | 91       | 83               | 87       | 81               |
| Антрацен              | 100                                        | 98               | 97       | 94               | 99       | 81               |
| Флуорантен            | 98                                         | 94               | 95       | 85               | 104      | 98               |
| Пирен                 | 91                                         | 90               | 90       | 75               | 100      | 90               |
| Хризен                | 102                                        | 100              | 101      | 98               | 78       | 63               |
| Трифенилен            | 95                                         | 92               | 94       | 80               | 94       | 75               |
| Бенз[b]флуорантен     | 107                                        | 106              | 105      | 104              | 79       | 63               |
| Бенз[k]флуорантен     | 96                                         | 90               | 93       | 78               | 96       | 76               |
| Бенз[a]пирен          | 104                                        | 98               | 92       | 93               | 85       | 68               |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | 98                                         | 96               | 98       | 85               | 69       | 58               |
| Бенз[g,h,i]перилен    | 83                                         | 81               | 79       | 73               | 67       | 63               |
| Дибенз[a,h]антрацен   | 102                                        | 99               | 103      | 91               | 75       | 66               |

Предложенная схема пробоподготовки включает предварительное извлечение ПАУ из почвы смесью ацетон–дихлорметан (2:1), диспергирование супернатанта в воде без дополнительных растворителей, что позволяет извлекать более 90% аналитов и снизить ПО. Пределы ГХ-МС-определения флуорантена, пирена, хризена, трифенилена в высокогумусной почве с сочетанием техник QuEChERS и ДЖЖМЭ составили 1.8 мкг/кг, остальных ПАУ – 3.5 мкг/кг.

### **Использование сорбентов для очистки экстрактов по технике QuEChERS и последующего хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ**

Почвенная матрица включает комплекс неорганических и органических компонентов, в том числе гуминовые вещества, липиды, воски, углеводы, флавоноиды, пигменты, смолы и др., мешающих извлечению аналитов, способствующих снижению чувствительности их

определения и искажению результатов анализа из-за интерференции компонентов матрицы, продуктов их деградации. Для очистки экстрактов почв методом дисперсионной твердофазной экстракции при определении ПАУ изучили условия применимости флорисила, оксида алюминия, силикагеля с привитыми первичными/вторичными аминогруппами PSA, а также его смеси с  $C_{18}/MgSO_4$ . Проведенные исследования показали, что техника QuEChERS с ультразвуковой обработкой в течение 10 мин и использованием 1 мл экстрагента – смеси ацетон–дихлорметан (2:1), позволяет извлекать высокомолекулярные ПАУ с использованием различных сорбентов для очистки в следующих интервалах: с PSA – 51–87%, PSA: $C_{18}$ : $MgSO_4$  – 62–75%, флорисилом – 56–88%, оксидом алюминия – 48–90%. Изучали возможность достижения более высоких степеней извлечения ПАУ варьированием объема экстрагирующей смеси ацетон–дихлорметан (2:1) от 1.5 до 2.5 мл при продолжительности УЗ-обработки 10 мин. PSA, оксид алюминия, а также смесь PSA: $C_{18}$ : $MgSO_4$  способствовали извлечению всех ПАУ в диапазоне 72–100% с использованием 2.5 мл экстрагента. С флорисилом степени извлечения ПАУ при этом варьировали в диапазоне 80–100% с использованием 2 мл экстрагирующей смеси.

Эффективность извлечения аналитов также оценивали с 1 мл экстрагирующей смеси путем увеличения продолжительности ультразвуковой обработки до 20 и 30 мин. Более продолжительное УЗ-воздействие не оказывало значимого влияния на извлечение высокомолекулярных ПАУ с PSA или оксидом алюминия. При УЗ-воздействии в течение 20 мин со смесью PSA: $C_{18}$ : $MgSO_4$  или с флорисилом извлекали 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. Применение вышеперечисленных сорбентов способствовало количественному извлечению “легких” ПАУ. Продолжительность УЗ-воздействия свыше 20 мин не оказывала положительного эффекта на извлечение более “тяжелых” аналитов.

Результаты исследований по извлечению ПАУ из высокогумусной почвы по технике QuEChERS с различными сорбентами при УЗ-воздействии позволили установить оптимальные условия пробоподготовки (табл. 3). 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 можно проводить по всем предлагаемым схемам пробоподготовки, но их практическая применимость лимитируется загрязненностью обследуемой территории. Схемы с большим объемом экстрагента (2 и 2.5 мл) целесообразно применять при мониторинге сильнозагрязненных зон. Объем 1 мл экстрагирующей смеси ацетон–дихлорметан (2:1) более предпочтителен и может применяться для всех типов изучаемых объектов, наиболее эффективными при этом оказались схемы с флорисилом или смесью PSA: $C_{18}$ : $MgSO_4$ . Схема с 1 мл смеси ацетон–дихлорметан (2:1) обеспечивает определение ПАУ на уровне ниже ПДК по бенз[а]пирену, что является необходимым условием контроля их содержаний по

канцерогенноопасности и генотоксичности. Диапазоны определяемых концентраций ПАУ в аналитических схемах с использованием флорисила или смеси  $\text{PSA:C}_{18}\text{:MgSO}_4$  составили 5–500 мкг/кг для флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, хризена, трифенилена и 10–500 мкг/кг для остальных аналитов.

Таблица 3 — Условия очистки и извлечения ПАУ из высокогумусного образца почвы с пробоподготовкой по технике QuEChERS с различными сорбентами

| Сорбент для ДТФЭ                  | УЗ-обработка,<br>35 кГц, мин | Объем экстрагирующей смеси<br>ацетон–дихлорметан (2:1), мл | Степени<br>извлечения<br>ПАУ, % |
|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| PSA                               | 10                           | 2.5                                                        | > 72                            |
| Флорисил                          | 20                           | 1.0                                                        | > 77                            |
|                                   | 10                           | 2.0                                                        | > 80                            |
| $\text{PSA:C}_{18}\text{:MgSO}_4$ | 20                           | 1.0                                                        | > 77                            |
|                                   | 10                           | 2.5                                                        | > 72                            |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$           | 10                           | 2.5                                                        | > 72                            |

### ВЭЖХ-определение ПАУ в почвах с техникой QuEChERS

В реальных экосистемах ПАУ в почвах и донных отложениях содержатся в широком диапазоне: от единиц до тысяч мкг/кг. Методики экоаналитического контроля должны обеспечивать определение ПАУ во всем концентрационном диапазоне, включая следовые содержания аналитов. Для повышения чувствительности определения ПАУ рассмотрели возможность использования техники QuEChERS с последующим детектированием аналитов методом ВЭЖХ-ФЛД/ДМД. Подготовку образцов проводили с учетом специфики их анализа по разработанной схеме ГХ-МС-определения ПАУ в высокогумусных почвах. Для ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-анализа почв и донных отложений экстрагируемые ацетон-дихлорметановые смеси упаривали в токе азота, после чего остаток перерастворяли в ацетонитриле. Хроматографирование экстрактов проводили в режиме градиентного элюирования с подвижной фазой состава ацетонитрил–вода, детектирование ПАУ проводили с программируемым переключением длин волн возбуждения и испускания. Аценафтилен ввиду отсутствия флуоресценции определяли с ДМД при  $\lambda_{\text{max}} = 227$  нм. Обработку полученных данных проводили с использованием программного пакета LabSolutions Version 5.73. Идентификацию аналитов проводили по временам удерживания индивидуальных стандартных растворов ПАУ. Степени извлечения ПАУ различного строения из образцов почв устанавливали с использованием модельных образцов с добавками аналитов (1, 10, 50 и 100 мкг/кг).

Варианты схем подготовки почв и донных отложений с техникой QuEChERS с последующим ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определением ПАУ приведены на рис. 4.

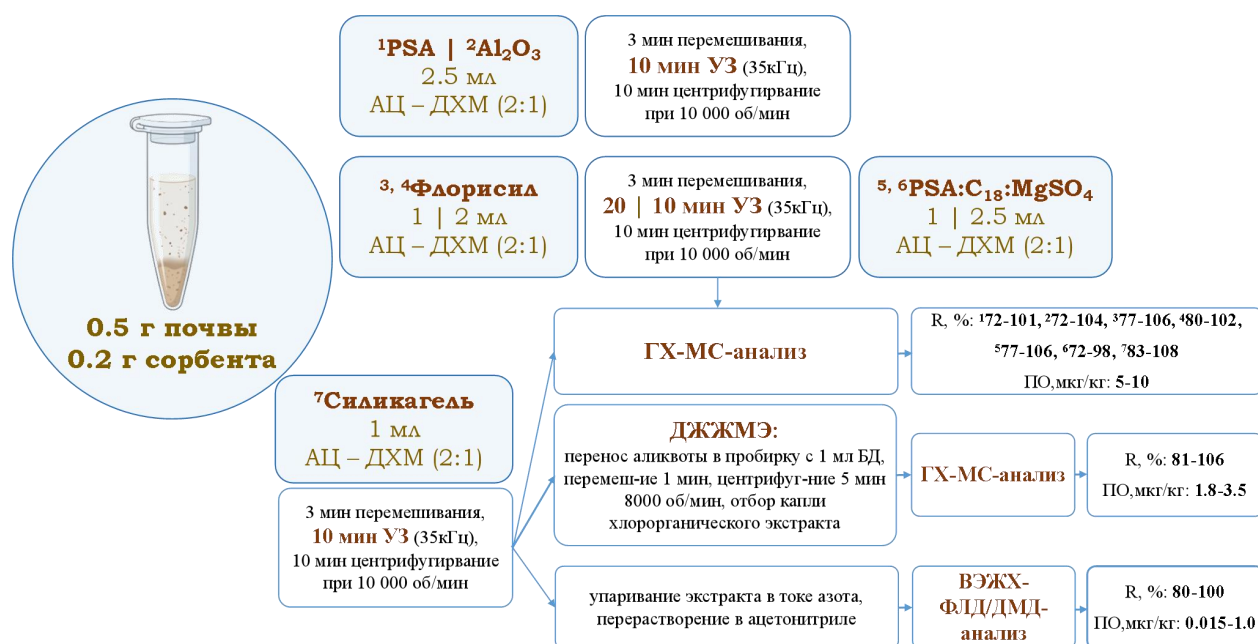


Рисунок 4 – Варианты схем подготовки и анализа почв и донных отложений с техникой QuEChERS при ГХ-МС- и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определении ПАУ

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 с использованием стандартных добавок ПАУ в почву. Относительные стандартные отклонения повторяемости результатов определения “легких” и “тяжелых” ПАУ находились в диапазонах 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 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 методикой их ГХ-МС-определения.

#### Апробация методик определения ПАУ в реальных объектах

Разработанную схему ГХ-МС-анализа с техникой QuEChERS с силикагелем для очистки экстракта апробировали на реальных образцах чернозема, результаты сравнивали с данными, полученными по стандартизированной методике ВЭЖХ-ФЛД-определения ПАУ (табл. 4). Применимость аналитической схемы оценивали методом введено-найдено внесением в образцы чернозема добавок смесей стандартных образцов индивидуальных ПАУ с концентрациями каждого 10, 25 и 50 мкг/кг. Полученные результаты показали применимость разработанной схемы анализа высокогумусных образцов почв на трех уровнях концентраций, при этом степени извлечения ПАУ составили более 90%.

Таблица 4 – Результаты ГХ-МС-определения ПАУ в образцах высокогумусных почв различными методиками, мкг/кг (n = 3, P = 0.95)

| ПАУ                   | Образец, C <sub>орг</sub> = 5.8 % |                           |             |        |        | Образец, C <sub>орг</sub> = 5.6 % |                           |             |        |        |
|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------|--------|--------|-----------------------------------|---------------------------|-------------|--------|--------|
|                       | исходное                          |                           | введено ПАУ |        |        | исходное                          |                           | введено ПАУ |        |        |
|                       |                                   |                           | 10          | 25     | 50     |                                   |                           | 10          | 25     | 50     |
|                       | ФР.1.31.<br>2007.03548            | разработанная<br>методика | найдено     |        |        | ФР.1.31.<br>2007.03548            | разработанная<br>методика | найдено     |        |        |
| Нафталин              | < 20                              | 16 ± 2                    | 30 ± 4      | 44 ± 3 | 67 ± 5 | < 20                              | 19 ± 2                    | 33 ± 4      | 46 ± 5 | 73 ± 5 |
| 2-Метилнафталин       | н/о                               | 19 ± 3                    | 30 ± 4      | 46 ± 5 | 73 ± 5 | н/о                               | 20 ± 3                    | 33 ± 5      | 47 ± 4 | 74 ± 5 |
| Бифенил               | н/о                               | 6.5 ± 1.9                 | 17 ± 1      | 32 ± 1 | 59 ± 3 | н/о                               | 6.9 ± 0.9                 | 17 ± 1      | 33 ± 3 | 60 ± 1 |
| Аценафтен             | н/о                               | < 3.5                     | 9.6 ± 0.5   | 26 ± 2 | 51 ± 4 | н/о                               | < 3.5                     | 10 ± 1      | 26 ± 1 | 53 ± 3 |
| Аценафтилен           | н/о                               | < 3.5                     | 10 ± 1      | 27 ± 1 | 54 ± 4 | н/о                               | < 3.5                     | 10 ± 1      | 26 ± 3 | 54 ± 2 |
| Флуорен               | 1.6 ± 0.6                         | < 3.5                     | 12 ± 2      | 26 ± 2 | 51 ± 4 | < 1.5                             | < 3.5                     | 11 ± 1      | 28 ± 3 | 54 ± 2 |
| Фенантрен             | 15 ± 4                            | 14 ± 2                    | 28 ± 3      | 43 ± 3 | 68 ± 5 | 11 ± 4                            | 11 ± 1                    | 24 ± 3      | 40 ± 4 | 63 ± 3 |
| Антрацен              | 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 |
| Флуорантен            | 9.3 ± 2.8                         | 8.2 ± 1.5                 | 19 ± 1      | 36 ± 1 | 63 ± 3 | 13 ± 4                            | 17 ± 3                    | 27 ± 2      | 43 ± 3 | 70 ± 2 |
| Пирен                 | 4.3 ± 2.3                         | 5.9 ± 1.4                 | 17 ± 1      | 33 ± 1 | 59 ± 2 | 13 ± 7                            | 12 ± 3                    | 22 ± 2      | 37 ± 2 | 65 ± 1 |
| Хризен                | 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 |
| Трифенилен            | 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 |
| Бенз[b]флуорантен     | 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 |
| Бенз[k]флуорантен     | 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 |
| Бенз[a]пирен          | 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 |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | н/о                               | < 3.5                     | 11 ± 1      | 26 ± 3 | 51 ± 4 | н/о                               | < 3.5                     | 12 ± 1      | 27 ± 1 | 54 ± 1 |
| Бенз[g,h,i]перилен    | 1.6 ± 0.6                         | < 3.5                     | 10 ± 1      | 25 ± 1 | 48 ± 1 | 2.3 ± 0.8                         | < 3.5                     | 13 ± 1      | 25 ± 1 | 52 ± 2 |
| Дибенз[a,h]антрацен   | < 0.05                            | < 3.5                     | 9.0 ± 1.1   | 25 ± 2 | 51 ± 4 | < 0.05                            | < 3.5                     | 9.7 ± 0.3   | 23 ± 1 | 51 ± 1 |

н/о – не определяется

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  $45.0 \pm 3.3$  мкг/кг. Полученный результат составил  $43 \pm 1$  мкг/кг, соответствует согласованному значению с учетом доверительного интервала и подтверждает достоверность полученных данных.

Применимость разработанных схем анализа с флорисилом и смесью  $\text{PSA:C}_{18}\text{:MgSO}_4$  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 ( $C_{\text{орг}} = 1.06\%$ ). 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.

Разработанную схему ВЭЖХ-ФЛД/ДМД-определения 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. 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. Уровень антропогенной нагрузки на территорию можно оценить градацией по суммарному загрязнению ПАУ, мкг/кг: 0 – 100 – низкий, 100 – 1000 – умеренный, 1000 – 5000 – высокий, > 5000 – очень высокий. Суммарное содержание ПАУ в исследованных образцах не превышало 10 мкг/кг, что соответствует фоновому уровню загрязнения ПАУ.

## ВЫВОДЫ

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:C<sub>18</sub>:MgSO<sub>4</sub> (1:1:6), флорисилом и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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:C<sub>18</sub>:MgSO<sub>4</sub> – 62–75%, флорисилом – 56–88% и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 48–90%. Наиболее универсальным оказалось применение ДТФЭ для извлечения аналитов из высокогумусных почв с использованием флорисила или смеси PSA:C<sub>18</sub>:MgSO<sub>4</sub> 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 опубликованных по теме диссертации работ

1. Темердашев, З.А. 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. [Temerdashev, Z.A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Bottom Sediments by Gas Chromatography–Mass Spectrometry with QuEChERS Sample Preparation / Z.A. Temerdashev, T.N. Musorina, **S.K. Ovsepyan**, I.G. Korpakova // Journal of Analytical Chemistry. – 2022. – Vol. 77, № 5. – P. 595–603.]

2. Темердашев, З.А. 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, Л.В. Васильева, А.М. Васильев, И.Г. Корпакова // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, № 9. – С. 821–836. [Temerdashev, Z.A. QuEChERS Extraction of PAHs from Various Soils and Sediments Followed by Chromatographic Determination / Z.A. Temerdashev, **S.K. Ovsepyan**, T.N. Musorina, L.V. Vasileva, A.M. Vasilev, I.G. Korpakova // Journal of Analytical Chemistry. – 2023. – Vol. 78, № 9. – P. 1159–1173].

3. Темердашев, З.А. 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. [Temerdashev, Z.A. Features of Preconcentration and Determination of PAHs in Soils with High Organic Matter Content by Gas Chromatography–Mass Spectrometry / Z.A. Temerdashev, **S.K. Ovsepyan**, T.N. Musorina, I.G. Korpakova // Journal of Analytical Chemistry. – 2025. – Vol. 80, № 8. – P. 1389–1401.]
4. 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. [Ovsepyan, S.K. High-Performance Liquid Chromatography Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils Using the QuEChERS Technique / **S.K. Ovsepyan**, Z.A. Temerdashev, T.G. Tsyupko // Inorganic Materials. – 2026. – Vol. 62, № 1. – P. 81–89.]
5. 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. [Temerdashev, Z.A. Cleanup of Soil Extracts With Various Sorbents Using the QuEChERS Technique for Gas Chromatography–Mass Spectrometry Determination of PAHs / Z.A. Temerdashev, **S.K. Ovsepyan**, M.S. Ivaschenko, I.G. Korpakova // Journal of Analytical Chemistry. – 2026. – Vol. 81, № 9. – P. 1479–1488.]
6. Овсепян, С.К. Оптимизация условий пробоподготовки при ГХ-МС определении ПАУ в почвах и донных отложениях различного типа / **С.К. Овсепян**, Т.А. Червонная, Т.Н. Мусорина // Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», г. Краснодар. – 2020. – С. 79.
7. Овсепян, С.К. Применение техники QuEChERS для ТФЭ ПАУ при их хроматомасс-спектрометрическом определении в почвах и донных отложениях различных типов / **С.К. Овсепян**, З.А. Темердашев, Т.Н. Мусорина // Материалы VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, г. Краснодар. – 2021. – С. 210.
8. Овсепян, С.К. Особенности извлечения полициклических ароматических углеводородов из почв с различным содержанием органического вещества / **С.К. Овсепян**, Т.Н. Мусорина // Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону. – 2023. – С. 214.
9. Овсепян, С.К. Особенности извлечения полициклических ароматических углеводородов из почв и донных отложений различного состава с использованием техники QuEChERS / **С.К. Овсепян**, Т.Н. Мусорина, З.А. Темердашев // Материалы IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар. – 2023. – С. 256.

10. Ovsepyan, S.K. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils using QuEChERS technique and dispersive liquid-liquid microextraction / **S.K. Ovsepyan**, T.A. Chervonnaya, T.N. Musorina, Z.A. Temerdashev // Mendeleev 2024: Book of abstracts XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists, г. Санкт-Петербург. – 2024. – Р. 381.

11. Овсепян, С.К. Обоснование выбора экстрагента для извлечения ПАУ при их определении в почвах различного состава / **С.К. Овсепян**, Т.А. Червонная, Т.Н. Мусорина, З.А. Темердашев // Материалы XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Федеральная территория «Сириус». – 2024. – С. 37.

12. Овсепян, С.К. Извлечение ПАУ из почв с применением техники QuEChERS с последующим хроматографическим определением / **С.К. Овсепян**, М.С. Иващенко, З.А. Темердашев // Материалы VII Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии с международным участием, г. Краснодар. – 2025. – С. 21.

13. Овсепян, С.К. ГХ-МС и ВЭЖХ-ФЛД/ДМД определение ПАУ в почвах различного типа с пробоподготовкой по технике QuEChERS / **С.К. Овсепян**, З.А. Темердашев // Материалы V Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии, г. Краснодар. – 2026. – С. 176.

*Автор выражает глубокую признательность за консультации и содействие к.х.н. Т.Н. Мусориной, к.х.н. Л.В. Васильевой, а также сотрудникам УНПК «Аналит» за оказанную методическую помощь и поддержку в проведении диссертационного исследования*

**Овсепян Сюзанна Кареновна**

**Оценка загрязненности различных типов почв и донных отложений полициклическими ароматическими углеводородами методами газовой и жидкостной хроматографии с пробоподготовкой по технике QuEChERS**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать 13.10.2026 г.

Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Уч.–изд. л. 1.4. Тираж 100 экз. Заказ № 6600.3.

Издательско–полиграфический центр

Кубанского государственного университета  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.