

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

На правах рукописи



ШАПОВАЛ ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ И ОЦЕНКА ИХ ВОЗДЕЙСТВИЯ
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

03.02.08 – экология (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д-р хим. наук, профессор Темердашев З.А.

Краснодар – 2014

Содержание

Введение.....	5
1 Аналитический обзор.....	9
1.1 Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде.....	9
1.1.1 Происхождение и источники поступления полициклических ароматических углеводородов в окружающую среду	10
1.1.2 Экотоксикология полициклических ароматических углеводородов	20
1.2 Определение полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды.....	26
1.2.1 Особенности пробоотбора и подготовка проб при определении ПАУ	28
1.2.2 Идентификация ПАУ в различных объектах окружающей среды.....	34
1.2.2.1 Определение ПАУ в воздухе	34
1.2.2.2 Определение ПАУ в почве.....	36
1.2.2.3 Определение ПАУ в воде	38
Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования	39
2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов	42
2.1 Оборудование и материалы, использованные в работе	42
2.2 Определения ПАУ в нефтях и нефтепродуктах.....	44
2.2.1 Подготовка проб нефти и нефтепродуктов для анализа	46
2.2.2 Определения ПАУ в нефти и нефтепродуктах методом газовой хромато-масс-спектрометрии	52
2.3 Происхождение и содержание ПАУ в нефтепродуктах и нефтях различных месторождений	62

2.3.1	Определение ПАУ в нефтепродуктах, измененных в процессе их взаимодействия с окружающей средой.....	74
2.3.2	Оценка содержания ПАУ в продуктах сгорания автомобильных бензинов	81
	Выводы	100
	Список использованных источников	102

Условные обозначения и сокращения

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

УВ – углеводороды

ГХ – газовая хроматография

ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ТФЭ – твердофазная экстракция

ОБУВ – ориентировочный безопасный уровень воздействия

ДВС – двигатель внутреннего сгорания

ПДК – предельно допустимая концентрация

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

АНПЗ – Афипский нефтеперерабатывающий завод

РНПЗ – Рязанский нефтеперерабатывающий завод

Ф – фенантрен

А – антрацен

1МФ – 1-метилфенантрен

2МФ – 2-метилфенантрен

3МФ – 3-метилфенантрен

9МФ – 9-метилфенантрен

3.6ДМФ – 3.6-диметилфенантрен

1МА – 1-метилантрацен

2МА – 2-метилантрацен

9МА – 9-метилантрацен

Введение

В методиках, применяемых при определении нефтепродуктов в объектах окружающей среды, приоритетное место имеет газохроматографический анализ с использованием различных типов детектирования ввиду их наибольшей селективности, чувствительности и доступности. Одним из важных и достоверных показателей идентификации нефтепродуктов является содержание в них полиароматических конденсированных углеводородов (ПАУ).

С другой стороны, при определении ПАУ в нефтях и средних дистиллятах аналит на хроматограммах выходит на фоне «нафтенового горба» и парафинов, которые в условиях электронного удара образуют фрагменты молекул, некоторые из которых совпадают с фрагментами молекул определяемых веществ по массе ионов, накладываются на них и искажают их масс-спектры. При проведении таких анализов практически невозможно провести идентификацию, количественное определение веществ и правильно оценить интенсивность сигнала пиков, относящихся к полициклическим конденсированным аренам.

Введенные в России с 2008 года европейские стандарты качества моторных топлив призваны, в первую очередь, улучшить экологическую ситуацию воздушных сред населенных пунктов и территорий за счет снижения выбросов в атмосферу вредных веществ (неотработанных углеводородов), а выпускаемые российскими НПЗ марки бензинов должны соответствовать требованиям стандартов Евро-3 – Евро-5.

Базовой составляющей автомобильных бензинов в России являются компоненты каталитического риформинга и иногда каталитического крекинга нефти. При исследовании бензинов для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) различных производителей установлено [1, 2], что в них присутствует комплекс трициклических конденсированных аренов, в состав которого входят

фенантрен, антрацен, а также их моно- ди- и тризамещенные метильные изомеры.

Одним из нормируемых показателей стандартов Евро-3 – Евро-5 является содержание в выхлопных автомобильных газах ароматических углеводородов. С другой стороны, в эту группу веществ не входят полициклические ароматические углеводороды, которые могут входить в состав автомобильных бензинов и являясь сильными канцерогенами и мутагенами. При получении высокооктановых бензинов используются различные присадки и технологии, следствием которых является появление в их составах ПАУ, образующихся, в основном, при каталитическом риформинге нефти в результате термических превращений ароматических углеводородов в полициклические арены, накапливающиеся и обнаруживающиеся в составах бензинов вследствие их термической стабильности. Присутствие следов полициклических ароматических углеводородов в бензине каталитического крекинга объясняется использованием в качестве исходного сырья тяжелых дистиллятов нефти (300–550°С), компонентами которых являются фенантрен и его производные, устойчивые к термическому воздействию [3, 4].

Несмотря на присутствие этих компонентов, в нормативных документах на методы испытаний бензинов для двигателя внутреннего сгорания [5, 6] отсутствуют данные о наличии и нормировании в них полициклических конденсированных аренов. Фактические содержания смол в автомобильных и авиационных бензинах, легких дистиллятах, определяемые по межгосударственному стандарту ГОСТ 1567-97 (ИСО 6246-95), могут позволить лишь косвенно оценить склонность товарного бензина к смоло- и нагарообразованию, что важно при оценке эксплуатационных характеристик ДВС с использованием данной марки бензина. В ГОСТ Р 52714-2007 предусматривается контроль содержания ароматических углеводородов, но при этом не учитываются содержания ПАУ в испытуемых образцах. С другой стороны, ПАУ являются вредными веществами и загрязнителями, обладающими сильными канцерогенными и мутагенными свойствами.

Как показывают литературные данные [7, 8], существует однозначная зависимость между наличием этих соединений в выхлопных газах с их количеством в автомобильных бензинах.

Целью настоящей работы являются исследование происхождения и оценка содержания ПАУ в нефтепродуктах различного происхождения, изучение их поведения в процессах их взаимодействия с окружающей средой и неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

В соответствии с указанной целью решались следующие задачи:

1. Анализ нефтей различных месторождений и нефтепродуктов для установления наличия и содержания в них ПАУ.

2. Исследование происхождения и оценка содержания ПАУ в бензинах различных производителей как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия.

3. Разработка идентификационного признака для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

4. Оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессе неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

5. Оценка содержания ПАУ в окружающей среде в процессах термического воздействия на углеводороды.

В результате проведенных исследований в настоящей работе обсуждены проблемы, связанные с особенностями определения полициклических конденсированных ароматических углеводородов в различных объектах, являющиеся важным и самым стабильным показателем идентификации нефтепродуктов, подходы для их решения. Предложен хромато-масс-спектрометрический способ оценки содержания ПАУ в различных нефтепродуктах. Проведена оценка наличия и содержания ПАУ в нефтях различного происхождения и продуктах их переработки. Проведено определение ПАУ в нефтепродуктах различного происхождения.

Изучено происхождение и определены содержания полициклических ароматических углеводородов в бензинах как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия. Установлено, что независимо от степени испарения для каждой партии бензина отношение площадей пиков фенантрена и антрацена в них остается практически постоянным и данный признак может быть использован в качестве идентификационного для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

Обсуждены проблемы, связанные с наличием и определением трициклических конденсированных аренов в товарных автомобильных бензинах и продуктах их сгорания, изучено их происхождение и проведена количественная оценка их содержаний в исследованных объектах методом хромато-масс-спектрометрии. Установлено наличие в выхлопных газах автомобилей различных производителей, как оборудованных, так и не оборудованных каталитическим нейтрализатором, ПАУ, в состав которых входят фенантрен, антрацен и их метилпроизводные.

Настоящая работа выполнялась в рамках выполнения Госзадания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/К от 18.07.2014 г.).

Аналитический обзор

1.1 Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде

К полициклическим ароматическим углеводородам принято относить соединения, содержащие два и более конденсированных бензольных кольца в молекуле, которые могут располагаться по прямой линии, под углом или в виде кластерных соединений [9]. В последние десятилетия к этим веществам возрос интерес в связи с выявленными их канцерогенными и мутагенными свойствами, а также устойчивостью и способностью накапливаться в воде, почве и воздухе.

Особое внимание уделяется при мониторинге полициклических ароматических углеводородов особенностям их разложения, скорости трансформации из почв и водных сред. Способность природных сред к самоочищению от ПАУ зависит от свойств воды, атмосферы или почвы, температуры, природы самих ПАУ, их микробиологической активности и др. Например, самоочищение почвы может происходить за счет естественных биотических и абиотических процессов, таких, как окисление ПАУ под влиянием солнечного света и кислорода воздуха, химическое разложение, биodeградация [10].

На содержание полициклических ароматических углеводородов в воздухе оказывают влияние погодные условия, наличие промышленности, дорог, рельеф местности. Способность переноса в атмосфере ПАУ определяется размерами частиц и их природой. Поступают эти соединения в воздух в газообразном виде и адсорбированном на поверхности сажи и пыли.

1.1.1 Происхождение и источники поступления ПАУ в окружающую среду

К природным источникам поступления ПАУ в окружающую среду относятся извержения вулканов, селевые потоки, лесные пожары, горючие ископаемые. Они образуются в ходе протекания естественных процессов и могут зависеть от присутствия или отсутствия живых организмов. ПАУ могут также образовываться в результате абиогенного синтеза (без участия биомассы, при температуре 500–1000°C) и при низкотемпературном изменении органических молекул.

Одним из природных источников ПАУ является нефть. Основоположник современной теории происхождения нефти Губкин И.М. предположил, что первоначальным веществом нефти были живые организмы (водоросли, бактерии, фито- и зоопланктон). Образование нефти представляет собой сложный, длительный процесс, включающий такие стадии, как диагенез, катагенез и образование углеводородов [4, 11]. В органическом веществе ароматических углеводородов крайне мало, поэтому они являются вторичным продуктом преобразования исходного вещества из алифатических кислот на стадии катагенеза. Образование ПАУ связано со стеранами и тритерпеноидами, преобразование которых привело к появлению би- и трициклических ароматических углеводородов. Бициклические конденсированные арены в нефти представлены нафталином и его гомологами, реже дифенилом и его метилпроизводными, трициклические – фенантrenom и его производными. Степень катагенеза органического вещества определяют по содержанию фенантренов, которые используют для расчета метилфенантренового индекса (MPI) [12]. В эту группу входит также 1-метил-7-изопропилфенантрен (ретен), относящийся к реликтовым углеводородам. Также в нефти присутствуют гомологи пирена, перилена, флуорена, хризенов, бензфлуоренов [4]. Наличие незамещенных ПАУ в нефтях практически не имеет места, что связано

с низкотемпературным преобразованием органического вещества, который приводит к образованию, в первую очередь, алкил- и арилзамещенных ароматических углеводородов. Соотношение фенантрен/антрацен в этих объектах составляет около 50, а флуорентен/пирен – 0,3. Эти соотношения типичны для ПАУ нефтяного происхождения. Обычное содержание полициклических ароматических углеводородов в нефтях не превышает 10% и зависит от типа исходного органического вещества и биodeградацией нефти в залежи [13, 14].

Гараниным К.В. было проведено исследование углеродных включений в алмазе, его минералах-спутниках и выявлено высокое содержание ПАУ с преобладанием алкилпроизводных фенантрена, пирена и нафталина. Им было предположено, что образование ПАУ в этих минералах связано с последовательной поликонденсацией простых углеводородных молекул (C5- и C6-дегидроциклизация, ароматизация, изомеризация) и образованием более легких молекул H₂, CH₄ и др. [15].

Лесные пожары также могут вносить определенный вклад в образование полициклических ароматических углеводородов, прежде всего в почвах и воздухе. Образующиеся при этом ПАУ отличаются по составу от антропогенных источников и представлены в основном би- и трициклическими соединениями, более тяжелые ПАУ представлены единичными случаями [16]. В работе [17] рассмотрено содержание ПАУ в почвах Хакасского заповедника, которые были подвержены лесным и степным пожарам. Показано, что в почвах, после прохождения степных пожаров, преобладает нафталин и флуорен, а после лесных пожаров в почвах обнаруживаются более тяжелые углеводороды тетрафен и бенз[*g,h,i*]перилен.

Образование полициклических ароматических углеводородов при извержении вулканов связано, в первую очередь, с присутствием их в вулканических газах, пепле и лаве и представлены такими соединениями, как пирен, бенз[*a*]пирен, коронен, флуорантен и др. [18].

О существовании ПАУ во Вселенной было известно еще в прошлом столетии. Исследования образцов метеоритов показали наличие в них высокомолекулярных полициклических ароматических углеводородов (коронена и его алкилпроизводных) [19]. Инфракрасные излучения от пылевых облаков разных Галактик также указывают на присутствие ПАУ в межзвездном пространстве [20, 21]. Саймоном Платтсом в 2004 году была выдвинута гипотеза, получившая название «Мир ПАУ», согласно которой ПАУ широко распространены во Вселенной и, по-видимому, находились в «первичном бульене» Земли. Под воздействием среды и в результате присоединения азотистых оснований происходило эволюционирование, которое привело к появлению РНК-молекул [22].

Поступление ПАУ в окружающую среду от природных источников хоть и приводят к ее загрязнению, но основной вклад в загрязнение делают антропогенные источники. ПАУ образуются в процессе неполного сгорания органического сырья (нефти, сланцев, угля, торфа) при протекании различных промышленных процессов и других видов деятельности, в результате которых происходит загрязнение воздуха, воды, почвы.

Антропогенные источники делятся на стационарные (ТЭС, отопительные станции, промышленность) и передвижные (автомобильный и водный транспорты, авиация). Некоторые отрасли промышленности вносят заметный вклад в фоновое содержание ПАУ. Это металлургические, коксохимические, целлюлозно-бумажные и нефтехимические предприятия [23].

Коксохимическая промышленность обеспечивает сырьем многие отрасли производства, где необходимо топливо и восстановитель. Кроме кокса она производит сырой бензол, фракции каменноугольной смолы и другие продукты. Выделение загрязняющих веществ с газом и пылью на коксохимическом заводе связано с оборудованием цеха углеподготовки, загрузкой и выгрузкой коксовых батарей, установкой тушения кокса. При высокотемпературном пиролизе образуются кокс, смола и коксовый газ, в составах которых содержатся полициклические ароматические углеводороды.

Среди ПАУ, образующихся в процессе сжигания, преобладают незамещенные соединения. Присутствие алкилпроизводных мало и они, как правило, содержат 1–3 метильные группы [24]. Продукты коксохимической промышленности содержат нафталин и его метилпроизводные, тетралин, бен[*a*]пирен, дибензо[*a,h*]антрацен, бен[*b*]флуорантен и многие другие ПАУ.

Значительные содержания ПАУ были обнаружены в отходах коксохимического производства. Преобладающими оказались трициклические и тетрациклические ароматические углеводороды, их доля составила более 80% от общего количества ПАУ [18]. Для сокращения выбросов вредных веществ на предприятиях используют установки каталитического дожига [25].

Другие отрасли промышленности также способны образовывать большое количество полициклических ароматических углеводородов. Тайваньскими учеными было исследовано образование и уровни содержания ПАУ в воздухе на двух литейных заводах. Анализ воздуха на содержание 16 соединений показал, что основная часть (более 90%) приходится на газообразную составляющую тетра- и пятициклических ПАУ. Было сделано предположение, что повышенное содержание ПАУ в газообразном состоянии связано с использованием достаточно высоких температур в литейном производстве [26].

Значительное количество ПАУ образуется в нефтехимической промышленности. Источниками служат печи сжигания, установки термического крекинга и производства кокса, образующие высококипящие продукты (битумы, кубовые остатки) [27]. Отходы, образующиеся в процессе производства, также являются экологически опасными. Нефтешлам представляет собой сложную смесь, состоящую из нефти (нефтепродуктов), механических примесей различного происхождения, воды. Он образуется в процессе добычи, транспортировки, переработки и аварийных разливах нефти. В работе [28] проанализированы различные нефтешламы на предмет содержания в них 16 полициклических ароматических углеводородов. Показано, что во всех проанализированных образцах присутствуют ПАУ

в широком диапазоне концентраций, а содержание бенз[а]пирена находится в интервале 2.1–8.0 мг/кг. В связи с тем, что данный вид отходов плохо подвергается естественному метаболизму, а вывоз на полигоны промышленных отходов для утилизации запрещен, они накапливаются и хранятся на предприятиях в специальных шламонакопителях, что является невыгодным. Поэтому в нефтяной промышленности остро стоит вопрос ликвидации данных отходов. Нефтешламы подвергаются различным методам переработки [29, 30], используются в качестве ресурсного сырья для производства светлых моторных топлив [31], при строительстве дорожных покрытий [32].

Влияние содержания ПАУ в почвах в районе ОАО «Новочеркасская ГРЭС» изучено в работе [33]. Установлено, что во всех образцах почвы было повышенное содержание бен[а]пирена и содержание ПАУ снижалась по мере удаления от тепловой электростанции. В другой работе [34] исследовались загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами растительного покрова в районе поселка и действующего рудника Баренцбурга с 2002 по 2010 годы. Показано, что основной вклад в загрязнение окружающей среды вносит работающая угольная ТЭЦ.

Передвижные атропогенные источники в последние годы служат преобладающим источником ПАУ, особенно это касается крупных городов. Отличительная особенность данного воздействия заключается в загрязнении значительных территорий, распространению которых способствуют климатические факторы [35]. Основной вклад в образование ПАУ вносят транспорт (легковой, грузовой), железнодорожный и водный транспорт, авиация, сельскохозяйственная техника.

Стремительный рост количества автомобилей в последние десятилетия привел к увеличению выбросов отравляющих веществ в атмосферу [36]. Объем выбросов загрязняющих веществ автомобильным транспортом составляет практически половину общего количества антропогенного загрязнения атмосферы (таблица 1).

Таблица 1 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу транспортными средствами, тыс. т [18]

Вид транспорта	СО	УВ, в т.ч. ПАУ	NO _x	Сажа	SO ₂	Pb	Всего
Автомобильный	8751	1229	1580	46	215,1	3,1	11824,2
Внутренний водный	14	10	38	4	14	–	80
Морской	13	9	33	3	34	–	92
Воздушный	67	17	54	–	14	–	152
Дорожные машины	147,1	23,8	58,5	2,2	6,9	0,03	238,5
Железнодорожный	185	54	604	5	23	–	871
Итого	9177,1	1342,8	2367,5	60,2	307	3,13	13257,7

Введенные сначала за рубежом, а в 2008 году и в России европейские стандарты на качество моторных топлив призваны улучшить экологическую ситуацию воздушных масс населенных пунктов и территорий. Стандарты ЕВРО направлены на снижение выбросов вредных веществ в атмосферу [37]. В России с 1 января 2012 года все нефтеперерабатывающие заводы перешли на производство топлива не ниже третьего класса. Стандарты ЕВРО регламентируют содержание в выхлопных автомобильных газах ароматических углеводородов. Однако эти стандарты не распространяются на полициклические ароматические углеводороды, которые в значительных количествах присутствуют в продуктах ДВС.

Китайскими учеными было проведено исследование по изучению и прогнозированию распределения ПАУ в выбросах транспортных средств в период с 1971 по 2030 годы. Установлено, что максимальные концентрации определяемых соединений в мире приходились на 1978 год, затем произошел спад. Повторное возрастание с 1990 года связано с экономическим развитием

таких стран как Китай и Индия, но, по мнению ученых, на сегодняшний день при продолжении экологического контроля будет происходить значительное уменьшение поступления ПАУ в окружающую среду [38].

Присутствие ПАУ в автомобильных выхлопах обусловлено нахождением данных соединений в бензине [8]. Например, добавление 5% флуорена к дизельному топливу приводит к увеличению выбросов общего количества ПАУ на 5.7% [39]. В работе [40] была дана оценка содержания в топливе различных ароматических углеводородов на процесс образования бен[*a*]пирена. Показано, что влияние ароматических углеводородов на увеличение бенз[*a*]пирена увеличивается в ряду моноциклические-бициклические-полициклические ароматические углеводороды. Однако, на сегодняшний день в существующих нормативных документах не нормируется содержание ПАУ в бензинах [41].

Токсичные соединения выделяются в процессе неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания (ДВС), что может быть связано с тушением пламени вблизи стенок камеры сгорания или образованием мелких трещин на стенках цилиндров двигателя, сорбирующих часть топлива [42]. В выхлопных автомобильных газах содержится около 200 различных ПАУ и их алкилпроизводных. Количество ПАУ, поступающих в воздух, зависит от многих факторов. Это тип двигателя, нагрузка и техническое состояние, вид и качество топлива, режим вождения [43–45].

На распределение ПАУ в атмосфере значительное влияние оказывает температура окружающей среды. В работе [46] рассмотрено влияние химического состава топлива на количество выбросов транспортных средств. Показано, что понижение температуры окружающей среды приводит к увеличению выбросов в атмосферу.

В местах с интенсивным движением транспортных средств автомобили становятся одними из главных поставщиков ПАУ в атмосферный воздух и почву независимо от времени года [47, 48]. При исследовании почв и грунтов Васильевского острова г. Санкт-Петербурга были получены концентрации

бенз[*a*]пирена, значительно превышающие ПДК. Также были найдены флуорантен, пирен, бенз[*b*]флуорантрен и бенз[*g,h,i*]пирелен в количестве 65–80% от суммы ПАУ. Установлено, что единственным источником поступления и накопления определяемых соединений в верхних слоях почвы и грунта является транспорт [49]. Похожие результаты были получены в работе [50] при изучении распределения ПАУ, поступающих от Московской кольцевой автодороги (МКАД), в почвах территории Национального парка «Лосиный остров». Исследование показало, что в образцах почв среди тяжелых ПАУ преобладают бензо[*b*]флуорантен и бензо[*g,h,i*]перилен, а среди легких – флуорантен, и содержание ПАУ снижается по мере удаления от МКАД.

Автомобили, использующие в качестве топлива бензин, являются источником ПАУ с более высокой молекулярной массой, например, бенз[*a*]перилен, а транспортные средства, работающие на дизельном топливе, – легких полициклических ароматических углеводородов, например, пирена [51].

Для снижения токсичности автомобильных выхлопных газов в современных транспортных средствах устанавливают каталитические нейтрализаторы, которые должны окислять бензин до воды и оксида углерода. Но, по данным Аналитического агентства АВТОСТАТ [52] за 2013 год, в России около 40% легкового транспорта имеют возраст старше 15 лет, и, как следствие, на этих автомобилях отсутствуют нейтрализаторы или, ввиду давности сроков их установки, очень низка эффективность их работы. Применение каталитического нейтрализатора приводит к уменьшению содержания ПАУ в автомобильных выхлопах, но не сжигает их полностью [53].

Другим источником ПАУ в окружающую среду является истирание дорожного покрытия и шин автотранспорта. По данным [54] ежегодно на дорогах с интенсивным движением происходит истирание в пыль до 4 мм асфальтового покрытия, которое содержит компоненты ПАУ. Полициклические ароматические углеводороды в составе пыли переносятся по воздуху при помощи ветра или смываются в ливневую канализацию.

Загрязнение ПАУ водным транспортом связано, в первую очередь, с аварийными разливами нефти и нефтепродуктов [55]. Почти треть всей поверхности океана покрыта нефтяной пленкой [56]. В работе [57] дана оценка уровню загрязнения морской воды Желтого моря после аварии 2007 года, когда на нефтяной танкер «Hebei Spirit» налетела дрейфовавшая баржа. Несмотря на то, что нефть была удалена из морской воды сравнительно быстро, в воде наблюдалось повышенное содержание нефтепродуктов. В ходе одного года мониторинга было установлено, что содержание нефтепродуктов в морской воде явно снизилось на большинстве участков. Значительные потери при транспортировке нефтепродуктов приходится на загрузку балласта и очистку танков [58]. С 2004 года проводятся исследования по мониторингу загрязняющих веществ в морской и прибрежной акватории Азовского моря в районе лицензионного участка ООО «НК «Приазовнефть»» [59, 60]. Содержание ПАУ в воде и донных отложениях в 2011 г. оказалось в 2.5–3 раза выше, по сравнению с периодом 2005–2010 гг., и связано со значительным увеличением концентрации нафталина, 2-метинафталина и флуорантена.

Загрязнение атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами водным видом транспорта на примере пассажирских паромов рассмотрено в работе [61]. Показано, что суммарное содержание ПАУ в атмосфере составляет около 1% от общей эмиссии углеводородов. По предварительным подсчетам паромное сообщение способно выбрасывать в атмосферу до 5 т ПАУ в год.

Воздушный транспорт также является источником поступления ПАУ в окружающую среду в связи с потреблением большого количества органического топлива. В работе [62] проведена количественная оценка содержания ПАУ в выхлопах двигателя вертолета при различных режимах работы. В ходе эксперимента были получены данные о значительном количестве определяемых соединений в выхлопных газах транспортного средства, причем на би- и трициклические ароматические углеводороды

приходится 97.5% от общего количества выбросов ПАУ при работе двигателя вертолета.

Для выявления и оценки выбросов загрязняющих веществ используются диагностические соотношения полициклических ароматических углеводородов, которые могут состоять из алкилзамещенных и незамещенных ПАУ.

Для нефтяных ПАУ характерно преобладание метил-, полиметил- и алкилзамещенных полициклических ароматических углеводородов, а для ПАУ, образованных в процессе горения, преобладают незамещенные структуры [63].

Соотношения ПАУ, используемые для установления источника загрязнения, приведены в таблице 2. [64]. Определение источника поступления полициклических ароматических углеводородов с помощью соотношений ПАУ описаны в работах [65–67].

Таблица 2 – Соотношения ПАУ для различных источников загрязнения

Отношение ПАУ	Диапазон значений	Источник
1	2	3
Антрацен/(антрацен+фенантрен)	<0.1	Пирогенный
	>0.1	Петрогенный
Флуорен/(флуорен+пирен)	<0.5	Бензиновые выбросы
	>0.5	Дизельные выбросы
Флуорантен/(флуорантен+пирен)	<0.4	Пирогенный
	0.4–0.5	Сжигание природных ископаемых
	>0.5	Сжигание травы, угля, древесины
ΣМетилфенантронов/фенантрону	<1	Сжигание бензина
	>1	Сжигание дизельного топлива
Бензо[<i>b</i>]флуорантен/ Бензо[<i>k</i>]флуорантен	2.5–2.9	Выбросы алюминиевой промышленности

1	2	3
2-метилнафталин/фенантрено	<1	Сжигание
	2–6	Ископаемые виды топлива
Σ (би- и трициклич.ПАУ)/ Σ (тетра- и пентациклич.ПАУ)	<1	Пирогенный
	>1	Петрогенный
Бензо[<i>a</i>]антрацен/ (Бензо[<i>a</i>]антрацен+хризен)	<0.2	Петрогенный
	0.2–0.35	Сжигание угля
	>0.35	Выбросы автотранспорта
Индено[1,2,3- <i>cd</i>]пирен/ (Индено[1,2,3- <i>cd</i>]пирен+ Бенз[<i>g,h,i</i>]перилен	<0.2	Петрогенный
	0.2–0.5	Горение нефти
	>0.5	Сжигание травы, угля, древесины

1.1.2 Экотоксикология полициклических ароматических углеводородов

Исследование какого-либо вещества на установление факта токсичности – сложное многоэтапное исследование, в ходе которого требуется выполнение ряда требований: наличие большого количества животных, продолжительность эксперимента, чистота определяемых токсикантов и др. В случае оценки воздействия веществ на человека такой эксперимент не возможен, поэтому проводят эпидемиологическое исследование [18]. Международное агентство по изучению рака (МАИР) изучило 39 соединений ПАУ, и только у 13 веществ данного класса были выявлены канцерогенные свойства для животных.

Принято считать [24, 68], что наибольшую активность проявляют соединения, содержащие 4–6 бензольные кольца. Еще одной особенностью, указывающей на канцерогенность вещества, является наличие «Bay»-области, т.е. углубления в структуре молекулы (рисунок 1) [69].

«углубление» в структуре

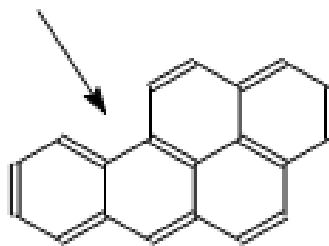


Рисунок 1 – Наличие «Вау»-области в молекуле бенз[а]пирена




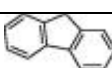
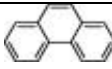
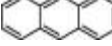


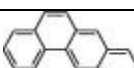

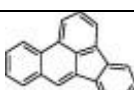
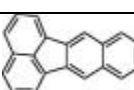

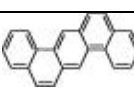

Принято считать, что соединения с меньшим количеством бензольных колец в молекуле не наносят существенного вреда. Однако ввод заместителей (метильных или гетероциклических групп) в молекулы ПАУ может увеличить канцерогенность, например, флуорен не активен, а 1.2.5.6-добензофлуорен уже проявляет активность, введение в молекулы трициклических конденсированных аренов фенантрена и антрацена метильных групп в некоторых положениях также приводит к увеличению их активности [18], но может быть и наоборот.

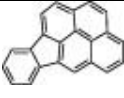
Агентство по охране окружающей среды США (EPA) и Европейское сообщество (ЕС) выделило 16 приоритетных ПАУ, наличие которых должно нормироваться и контролироваться в объектах окружающей среды (таблица 3). Всемирная организация здравоохранения добавила к уже существующему списку приоритетных ПАУ еще 17 соединений этого класса.

В нашей стране некоторые представители данного класса соединений были включены Минздравом России в «Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека» [70]. В настоящее время действует постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 21 апреля 2008 г. № 27 «Об утверждении СанПиН 1.2.2353-08», который определяет канцерогенные вещества, способные нанести серьезный вред здоровью. В данном документе указаны и три ПАУ бен[а]пирен, дибенз[а, h]антрацен и бенз[а]антрацен,

а также отработанные газы дизельных двигателей с указанием двух путей поступления – через кожу и при дыхании [71].

Таблица 3 – Полициклические ароматические углеводороды, принятые ЕРА и ЕС как приоритетные загрязнители окружающей среды

ПАУ	Химическая формула	Структурные формулы	Молекулярные массы
Нафталин	$C_{10}H_8$		128
Аценафтилен	$C_{12}H_8$		152
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$		154
Флуорен	$C_{13}H_{10}$		166
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$		178
Антрацен	$C_{14}H_{10}$		178
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$		202
Пирен	$C_{16}H_{10}$		202
Бенз[<i>a</i>]антрацен	$C_{18}H_{12}$		228
Хризен	$C_{18}H_{12}$		228
Бенз[<i>b</i>]флуорантен	$C_{18}H_{12}$		228
Бенз[<i>k</i>]флуорантен	$C_{20}H_{12}$		252
Бенз[<i>a</i>]пирен	$C_{20}H_{12}$		252
Дибенз[<i>a,h</i>]антрацен	$C_{22}H_{14}$		278
Бенз[<i>g,h,i</i>]перилен	$C_{22}H_{12}$		276

Индено[1,2,3- <i>cd</i>]пирен	$C_{22}H_{12}$		276
--------------------------------	----------------	--	-----

Принято считать, что наибольшую канцерогенную активность проявляет бен[*a*]пирен, который является веществом первого класса опасности и эталоном токсичности среди ПАУ. В России установлены достаточно жесткие требования к содержаниям бенз[*a*]пирена в различных объектах [72]. Однако в последние годы появляются данные о не менее канцерогенных соединениях данного класса [73,74]. Так, в работе британских ученых показано, что дибензо[*a,l*]пирен и дибенз[*a*]антрацен способны оказывать больший вклад в развитие рака легких, и соответственно они должны быть более токсичными, чем принятый в качестве индикатора токсичности бен[*a*]пирен [74].

Наиболее подвержены воздействию полициклических ароматических углеводородов люди, работа которых связана с различными отраслями промышленности. В работе [75] рассмотрена взаимосвязь между ПАУ и возникновением рака у людей, занятых в отраслях химической и перерабатывающей промышленности, а также подверженных действию выхлопов дизельных двигателей. Показано, что повышенное воздействие этих экотоксикантов приводит к образованию раковых опухолей в легких, мочевом пузыре и на коже.

Доказано, что смеси полициклических ароматических углеводородов бывают более токсичными для человека, чем отдельные представители этого класса веществ, поэтому в исследованиях все чаще определяют не только отдельных представителей этой группы, но и сумму ПАУ.

Нефть и нефтепродукты представляют собой смесь соединений, токсичность которых преимущественно определяется ПАУ. Нефтяное загрязнение угрожает морским и прибрежным экосистемам, нарушается энерго-, тепло- и газообмен между водным объектом и атмосферой. Даже незначительные количества оказывают отрицательное влияние на флору и фауну [76].

Последствия воздействия нефтяных ПАУ на примере рыб и ракообразных описаны авторами [77]. Показано, что даже очень низкие их концентрации (0.0002–0.01 мг/л) являются весьма токсичными для рыб. У ракообразных наиболее уязвимы к воздействию нефтяных углеводородов личинки креветок и крабов, 50% которых погибает в проточной морской воде при концентрации нафталина 0.008–0.012мг/мл. Кленкиным А.А и Корпаковой И.Г. [78] была проведена оценка уровня накопления приоритетных токсикантов, в том числе ПАУ, в промысловых рыбах Азовского моря. Показано, что, несмотря на снижение общего уровня загрязненности среды обитания, наблюдается увеличение степени накопления этих загрязнителей в органах и тканях рыб.

В другой работе [79] исследовались уровни и распределение ПАУ в тканях рыб, обитающих в самом большом пресноводном озере Китая. Анализ показал наличие полициклических ароматических углеводородов в образцах. Показано, что в тканях и органах доминируют низкомолекулярные ПАУ, доля высокомолекулярных ниже.

Для оценки воздействия полициклических ароматических углеводородов на человека обычно используют 1-гидроксипирен. Он используется в качестве метаболита пирена, концентрация которого в моче показывает уровень экспонирования ПАУ. Применение пирена в данном случае не случайно, он присутствует во всех анализируемых смесях полициклических ароматических углеводородов. В работе Sanchez-Guerra M. рассматривается влияние ПАУ на ДНК детей, живущих в непосредственной близости к нефтехимическому комплексу, расположенному в Мексиканском заливе. Исследование показало, что дети подвержены воздействию высоких уровней этих веществ, что отражается в повышенных концентрациях 1-гидроксипирена [80].

Вред, наносимый ПАУ в составе частиц выхлопных газов транспортных средств и других источников горения, описан в работах [81, 82]. В ходе исследований показано, что при длительном воздействии на человека

происходит нарушение функции сосудов, повышается риск развития рака легких.

Взаимосвязь ПАУ и развития астмы у детей дошкольного возраста рассмотрена в работе [83]. В статье особое внимание уделено последствиям влияния алкилированных полициклических ароматических углеводородов (метилфенантронов) на данное аллергическое заболевание детей, проживающих в городской среде и склонных к избыточной массе тела. Показано, что излишняя полнота может способствовать дополнительной уязвимости организма ребенка к воздействию ПАУ.

В другой работе [84] особое внимание было уделено метилпроизводным нафталина, фенантрена и антрацена. При исследовании влияния данных веществ на печень животных было установлено, что данные соединения способны быть ингибиторами межклеточных коммуникаций, то есть уменьшают способность подавлять рост опухолевых клеток.

В работе белорусских ученых [85] рассмотрено влияние фенантрена на метаболические процессы, происходящие в организме животного при его длительном поступлении. В результате экспериментальных исследований установлено, что хроническое воздействие фенантрена (10.0 мг/кг) в течение года способно влиять на проницаемость и конформационный статус мембранных структур и привести к нарушению нормального функционирования клетки.

Сильно подвержены воздействию ПАУ люди, имеющие такую вредную привычку, как курение. [86]. Работа американских ученых посвящена исследованию воздействия табачного дыма на здоровье человека путем добавления в сигареты дейтерированного стандарта [фенантрен-D₁₀]. Результаты этих исследований показали, что при попадании в кровь фенантрен всего через 15–30 минут превращается в токсичное вещество, разрушающее ДНК, поэтому вдыхание сигаретного дыма можно приравнять к прямому введению фенантрена в кровь [87].

Питание является одним из видов воздействия данных веществ на организм для людей некурящих и не имеющих профессиональный контакт с ПАУ. Обработка (сушка, копчение) и приготовление продуктов при высоких температурах является основным источником образования данного класса соединений. Некоторые культуры (рожь, пшеница, чечевица) могут синтезировать эти соединения или поглощать их из воды, воздуха, почвы. В работе польских ученых рассмотрены возможности формирования ПАУ в процессе выпечки хлеба [88]. Проведенные исследования показали, что содержание 19 ПАУ в зерне и отрубях составило 1.07 и 3.65 мкг/кг соответственно, а в хлебе их концентрация составила от 1.59 до 13.6 мкг/кг в зависимости от части хлеба и температуры выпечки. В России концентрация бенз[а]пирена в зерне, копченых мясных и рыбных продуктах регламентируется и составляет не более 1 мкг/кг. Следует отметить, что продукты домашнего копчения могут содержать ПАУ до 50 мкг/кг и более [89].

В работе польских ученых рассмотрено влияние этих соединений на женщин во время беременности. Показано, что плод может быть в 10 раз более чувствительным к повреждению ДНК полициклическими ароматическими углеводородами, чем мать [90].

1.2 Определение полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды

Ввиду выраженных канцерогенных, мутагенных и тератогенных свойств ПАУ определение и контроль этих соединений в объектах окружающей среды является актуальной задачей. Зарубежные стандартизированные методики (ЕРА и ЕС) рассчитаны на определение 16 приоритетных ПАУ в различных природных объектах (вода, воздух и почва). В России фоновое содержание полициклических ароматических углеводородов в различных природных средах оценивается по бен[а]пирену, относящемуся к веществам первого класса

опасности. Кроме данного соединения наибольшую канцерогенную активность из этой группы веществ проявляет еще дибензо[*a,h*]антрацен, но, так как наличие бенз[*a*]пирена подразумевает присутствие в объектах большинства других ПАУ, было принято считать его индикатором канцерогенной опасности. С другой стороны, использование бенз[*a*]пирена как показателя количественного содержания ПАУ в различных природных средах, может привести к необъективной оценке экологической ситуации [91].

В основу всех мероприятий по снижению уровня загрязнения положен контроль за содержанием вредных веществ, который регулируется санитарно-гигиеническими нормами – предельно допустимой концентрацией (ПДК) и ориентировочным безопасным уровнем воздействия (ОБУВ). В Российской Федерации нормативы по содержанию бенз[*a*]пирена и некоторым другим ПАУ в объектах окружающей среды представлены в таблица 4.

Таблица 4 – Нормативы Российской Федерации по содержанию бенз[*a*]пирена и другим ПАУ в объектах окружающей среды

ПАУ	ПДК			ОБУВ
	вода, мг/л	воздух	почва	
Бенз[<i>a</i>]пирен	0.00001 [92] 0.000005[93]	0.1 мкг/100м ³ [94]	20 мкг/кг [95]	–
Нафталин	0.01 [92], 0.01[93]	0.007мкг/м ³ [94]	–	–
Аценафтен	–	–	–	0.07 мг/м ³ [96]
Дифенил	0.001 [93]	–	–	–
Фенантрен	–	–	–	0.01мг/м ³ [96]
Дибенз[<i>a,h</i>] антрацен	–	5 нг/м ³ [94]	–	–
Антрацен	–	–	–	0.01 мг/м ³ [96]
Пирен	–	–	–	0.001 мг/м ³ [96]

1.2.1 Особенности пробоотбора и подготовки проб при определении ПАУ

Определение полициклических ароматических углеводородов в различных природных объектах, как и любое аналитическое определение, включает в себя пробоотбор, подготовку проб и последующий химический анализ.

Пробоподготовка является необходимой процедурой, от которой в значительной степени зависит правильность определения ПАУ в матрице объекта. Основные трудности анализа этих соединений относятся к операции отбора проб и извлечения ее из ловушки, а также селективного и высокочувствительного детектирования микроконцентраций ПАУ. В атмосфере ПАУ, состоящие из четырех или более колец, часто адсорбируются твердыми частицами, тогда как низкомолекулярные ПАУ находятся в газообразном состоянии [97, 98]. Во время отбора, хранения и подготовки проб могут произойти потери ПАУ, что повлияет на результаты. Эти потери могут быть обусловлены летучестью ПАУ, состоящих из двух и трех колец, физико-химической нестабильностью их на свету.

Методы отбора проб воздуха обычно включают последовательную комбинацию фильтров для сохранения частиц и сорбента, а также улавливания летучих фракций [99–102]. После отбора проб проводят процесс экстракции аналита дихлорметаном/гексаном, дихлорметаном/метанолом, циклогексаном с помощью аппарата Сокслета или ультразвуком. В качестве сорбентов применяют пенополиуретан [103], Carborack C [104], XAD-2 [105] и другие. В работе немецких ученых [106] доказана невозможность использования только фильтра из стекловолокна в качестве единственного этапа отбора проб воздуха для определения ПАУ.

Отбор проб, предусмотренный стандартизированными российскими методиками, заключается в прокачке воздуха через последовательно соединенные фильтр и ловушку с сорбентом с последующей экстракцией аналита в аппарате Сокслета [107] или аспирировании через сорбент Силохром

С-120 [108]. Для определения ПАУ в выбросах стационарных источников выбросов в атмосферу руководствуются ГОСТ Р ИСО 11338-2008 [109], в котором подробно описывается процесс отбора и анализа проб.

Известна стандартизированная методика определения бенз[а]пирена в воздухе [110], согласно которой отбор проб происходит аспиратором воздуха через аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХП-20 или фильтрующий материал ФПП-15 с последующей экстракцией ПАУ гексаном.

Особое внимание уделяется отбору проб выхлопных газов автотранспорта, как одному из основных источников загрязнения атмосферного воздуха. Определение полициклических ароматических углеводородов включает прокачивание выхлопных газов через пробоотборник, экстрагирование растворителем, концентрированием образца и анализом. Для количественной оценки содержания вредных веществ в выхлопных газах транспортного средства в движении измерения проводят с использованием динамометрического стенда, на котором имитируется движение автомобиля по дороге с различными циклами вождения. Выхлопные газы автомобиля перед поступлением на пробоотборник разбавляются воздухом для предотвращения конденсации.

Из водных проб полициклические ароматические углеводороды извлекаются жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракцией (ТФЭ). Полученные экстракты после стадии извлечения подвергаются очистке препаративной хроматографией на силикагеле или оксиде алюминия.

Жидкостно-жидкостная экстракция часто распространена при анализе вод, она может быть проведена как вручную, непосредственным встряхиванием пробы с экстрагентом, так и автоматически. В качестве экстрагента применяют органические растворители (н-гексан, дихлорметан, диэтиловый эфир).

В России определение ПАУ в воде сводится к определению бенз[а]пирена [111]. Проба воды экстрагируется с н-гексаном в присутствии хлористого натрия. После встряхивания в течение 10 мин повторяют экстракцию гексаном, но уже без хлористого натрия. Экстракты объединяют,

высушивают, упаривают. Остаток растворяют в 0.2–0.5мл ацетонитрила и анализируют.

В методике [112] 15 приоритетных ПАУ определяются в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Пробоподготовка для сточных вод заключается в смешивании 1 л пробы воды с 75 мл гексана с последующим встряхиванием в течение 10 мин. После отстаивания гексановый экстракт пропускают через безводный сульфат натрия и упаривают, после чего остаток растворяют в 0.5 мл ацетонитрила. Для природной и питьевой вод применяют микроэкстракцию.

Стандартизированные методики США рассчитаны для определения 16 приоритетных ПАУ [113], в которых пробоподготовка включает стадии экстрагирования аналита из пробы воды тремя порциями дихлорметана, объединение экстрактов и их высушивание безводным сульфатом натрия, упаривание и растворение в смеси ацетонитрил:вода (50:50). В случаях, когда проба воды сильно загрязнена, применяют дополнительную очистку на активированном силикагеле. В методике EPA 550.1 жидкостно-жидкостная экстракция была заменена на ТФЭ на C18 [114].

В работе эстонских и русских ученых были исследованы уровни содержания ПАУ в Ладожском, Онежском озерах и озере Байкал. Пробоподготовка при этом заключалась в двукратном экстрагировании аналитов гексаном, сушкой пробы Na_2SO_4 и последующем их концентрировании [115]. В работе [66] рассмотрена возможность использования дихлорметана в качестве экстрагента. Существенными недостатками данного вида пробоподготовки являются продолжительность экстрагирования и использование большого количества токсичных растворителей. Некоторыми исследователями данная проблема решается при использовании различных методов микроэкстракции. В работе [116] описано извлечение полициклических ароматических углеводородов из природных вод с применением микроэкстракции. Метод основан на высокой скорости перемешивания образца воды и небольшого количества растворителя.

В исследовании [116] для этого к 4.3 мл пробы воды добавляли 93 мкл толуола, которую затем перемешивали сначала на больших оборотах, затем снижали до 800 об/мин, после чего отделяли толуол от водной фазы и анализировали экстракт методом ГХ-МС.

В последние годы широкое применение имеет метод твердофазной экстракции, позволяющий совмещать пробоотбор и концентрирование одновременно за счет высокой степени извлечения, малого расхода экстрагента и быстроты извлечения аналита. Концентрирование аналита на сорбенте проводят в три этапа: пропускание образца воды через колонку, элюирование растворителем органических веществ и удаление растворителя из концентрата [97].

Выделение ПАУ из водных проб малого и большого объема с использованием сорбента XAD-2 рассмотрено авторами [117]. Колонку с сорбентом предварительно и последовательно промывали метанолом, диэтиловым эфиром и дистиллированной водой. Путем введения модельной смеси проводили элюирование ПАУ смесью диэтилового эфира и метанола. Степень извлечения ПАУ при этом колебалась в диапазоне от 56 до 100% для концентраций в пробах 10^{-7} – 10^{-8} г/л.

В работе [118] исследована твердофазная экстракция ПАУ из водных растворов с использованием полимерных сорбентов стирсорбов MN-100 и МТ-65. Нанесенные на сорбент модельные растворы нафталина, фенантрена, аценафтилена и хризена смывали н-гексаном, нагретым до 60°C. В ходе эксперимента варьировали навеску сорбента и объемы модельной смеси. Установлено, что сверхсшитые полистиролы MN-100 и МТ-65 являются подходящими адсорбентами для фенантрена и нафталина при соблюдении следующих условий концентрирования: масса стирсорба не менее 180 мг при объеме модельной смеси не более 100 мл.

Возможность применения фторопластовых сорбентов для количественного определения нафталина, бифенила и аценафтена показана в работе [119]. Снизить предел обнаружения ПАУ в водных средах возможно

при сорбции ПАУ на модифицированную целлюлозу [120]. В работе [121] исследованы условия концентрирования ПАУ из водных растворов на октадецилсиликагеле $\text{SiO}_2 - \text{C}_{18}$ Диасорб 130–С18Т. Исследована зависимость степени извлечения нафталина от объема пропущенной пробы и установлено, что для количественного извлечения ПАУ достаточно 15 мл раствора даже в диапазоне высоких концентраций.

Для проведения пробоподготовки перед анализом применяют специальные концентрирующие патроны Диапак, представляющие собой трубки из полимеров, заполненные высококачественными химически модифицированными сорбентами на основе силикагеля, оксида алюминия, активного угля [122]. Специальный аналитический комплекс «ПАУ-вода» позволяет проводить концентрирование ПАУ методом ТФЭ на патронах «Диапак». Через патрон Диапак С16М прокачивают отфильтрованную пробу воды, содержащую 1% ацетонитрила и 0,1% трифторуксусной кислоты. Первую целевую фракцию – нафталин и дифенил – элюируют смесью ацетонитрил:вода (80:20). Вторую фракцию, содержащую бенз[а]пирен, – последовательно элюируя ацетоном и дихлорметаном с последующим упариванием в ротационном испарителе и растворением в смеси ацетонитрил:вода (60:40) [122].

Известно также применение С18 Envi-Disk (Supelco) для твердофазной экстракции ПАУ из питьевой воды [123].

Использование двойного слоистого гидроксида Zn/Al интеркалированного сульфат додецилбензолом натрия описано в работе [124]. Адсорбент помещали в колонку и промывали метанолом и дистиллированной водой, затем через нее пропускали 250 мл пробы воды со скоростью 5 мл/мин. После элюирования колонку промывали водой для устранения совместно адсорбированных помех из картриджа, сушили в течение 10 мин и элюировали аналит *n*-гексаном.

Степень извлечения ПАУ из почвы зависит от природы растворителя и вида жидкостной экстракции, в качестве растворителя обычно используют ацетон, ацетонитрил, метанол, гексан, дихлорметан и хлористый метилен.

Использование аппарата Сокслета для извлечения ПАУ требует много времени и большого объема растворителя, поэтому применяют другие виды экстракции: сверхкритическая флюидная, микроволновая, ультразвуковая и другие виды экстракции. В работе [125] проведено сравнение ультразвуковой экстракции и экстракции под давлением при извлечении ПАУ из почвы. Показано, что при сравнении двух методов извлечения предпочтение было отдано жидкостной экстракции под давлением. Этот вид экстракции позволяет достаточно быстро и полно извлекать определяемые соединения из почвы.

Российские стандартизированные методики предполагают определение в почве лишь бенз[*a*]пирена. В МУК 4.1.1274-03 пробоподготовка образца проходит следующим образом: к измельченной и просушенной пробе почвы добавляют хлористый метилен и перемешивают в течение 30 мин. Затем полученный экстракт декантируют через бумажный фильтр и повторно проводят экстракцию, полученные экстракты упаривают досуха и затем растворяют в ацетонитриле [126].

Экстрагирование образца почвы смесью *n*-гексана и ацетона (1:1) в аппарате Сокслета с последующим осушением пробы безводным сульфатом натрия и упариванием до 1 мл описано в работе [127]. Для удаления примесей экстракт пропускали через колонку с силикагелем, затем проводили элюирование смесью гексана и дихлорметана. Аналогичная пробоподготовка была использована и авторами работ [128, 129]. Использование других растворителей и метода подготовки проб к анализу приводится в исследовании авторов [130]. Образцы проб почвы вымачивались в смеси ацетонитрил:метанол (2:3), затем встряхивались и фильтровались через целлюлозную мембрану из полипропилена, в качестве экстрагентов использовали смеси дихлорметан:ацетон (1:1) [131].

1.2.2 Идентификация ПАУ в различных природных объектах

Идентификацию и определение полициклических ароматических углеводородов в различных природных объектах проводят с учетом цели анализа, которая определяется необходимостью определения всех ПАУ, имеющихся в пробе, только приоритетных загрязнителей или определение одного бенз[*a*]пирена.

Низкие уровни ПДК определяемых веществ подразумевают под собой применение методов анализа, обладающих высокой селективностью, чувствительностью и разрешающей способностью. В настоящее время для идентификации полициклических ароматических углеводородов применяют спектральные, газохроматографические методы (с детекторами ПИД и МС), высокоэффективную жидкостную хроматографию с применением УФД и ФЛД.

При использовании ГХ/МС используется метод внутреннего стандарта. В качестве стандартов при идентификации ПАУ используются их дейтерированные аналоги. В работе [107] предлагается разбить определяемые полициклические ароматические углеводороды на пять групп и для каждой использовать свой внутренний стандарт. Разделение ПАУ на группы в соответствии с количеством бензольных колец в молекуле и последующим отношением к одному стандарту описано в работе [132].

1.2.2.1 Определение ПАУ в воздухе

Определение полициклических ароматических углеводородов в воздухе заключается в аспирировании воздуха через поглотительные сорбенты или фильтры с последующим анализом методами газовой хроматографии (ГХ) или высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ). Пробы перед анализом подвергают предварительной очистке от мешающих примесей с применением тонкослойной или жидкостной хроматографии [133].

Стандартизированная методика определения нафталина, антрацена, флуорантена, фенантрена, пирена и хризена в атмосферном воздухе с последующим анализом ГХ-МС в диапазоне концентраций 0.0005–0.015 мг/м³ описана в работе [108], предел обнаружения ПАУ в объеме экстракта составил 0.003 мкг.

Для измерения содержания ПАУ из большого объема воздуха применяют ГОСТ Р ИСО 12884-2007 [107], который позволяет обнаруживать ПАУ на уровне 0.05 нг/м³.

Методика определения концентраций бенз(а)пирена и некоторых представителей полициклических ароматических углеводородов описана в работе [110]. Их определение основано на улавливании определяемых веществ из атмосферного воздуха, экстракции, с последующим фракционированием и анализом методом ВЭЖХ с применением УФД и ФЛД. Диапазон определяемых концентраций для анализируемых веществ составляет 1.6–33 нг/м³.

Применение метода ГХ-МС при определении ПАУ описано в [134, 135]. Использование двухмерной газовой хроматографии для количественного определения ПАУ рассмотрено в работе [136].

Определение 16 приоритетных ПАУ с применением метода тандемной масс-спектрометрии в атмосферном воздухе в нескольких районах Бразилии рассмотрено в работе [137]. Анализ полученных данных показал, что средняя концентрация суммы ПАУ в воздухе составила 47 нг/м³, наибольшие содержания приходятся на нафталин, фенантрен, индено[1,2,3-*cd*]пирен, дибенз[*a,h*]антрацен.

1.2.2.2 Определение ПАУ в почве

Определение ПАУ в почвах сводится к экстракции, концентрированию определяемых соединений с последующим их детектированием методами ГХ/МС, ГХ/ПИД или ВЭЖХ/УФД (ФЛД).

В России действуют несколько методик определения ПАУ в образцах почв. Труднолетучие органические вещества в почве и отходах производства методом ГХ-МС определяются согласно исследованию [138]. Методика позволяет определять 6 ПАУ (нафталин, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен) в диапазоне концентраций 0.01–1 мг/кг. Недорогой и экспрессный скрининг-метод определения ПАУ в почве разработан авторами работы [139].

ВЭЖХ (ФЛД) применяется для определения бенз[*a*]пирена в почве и других твердых отходах [126], диапазон определяемых концентраций ПАУ при этом составляет 0.005–2.0 мг/кг. Этот метод применяется и в другой стандартной методике, разработанной сотрудниками фирмы ЗАО «БиоХимМак СТ». Эта методика рассчитана на определение только бенз[*a*]пирена в продовольственном сырье, пищевых продуктах и почве. Нижняя граница диапазона концентрации бенз[*a*]пирена для почвы составляет 0.01 мг/кг, верхняя – 0.1 мг/кг [140]. Методика измерения 14 ПАУ в твердых отходах методом высокоэффективной жидкостной хроматографией, разработанная аналитическим центром ЗАО «РОСА», позволяет определять соединения в широком диапазоне их концентраций [141].

Экстрагирование ПАУ из почвы с последующим очищением экстракта методом ТФЭ последовательно на трех патронах Диапак и проведением анализа на хроматографе «Милихром-5» описано в работе [142]. Степень извлечения аналитов при этом составляет 85%, а нижний предел обнаружения бенз[*a*]пирена – 0.01 мг/кг. Разработана методика, сочетающая жидкостно-жидкостную экстракцию ПАУ, ВЭЖХ (УФД или ФЛД) на анализаторе «Флюорат 02» с приставкой ВЭЖХ-3, которая позволяет определять

бенз[*a*]пирен, хризен и пирен в диапазоне 0.005–2 мг/кг. Применение ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием («Флюорат-02-Панорама») рассмотрено в работе [49] при исследовании почв промышленно-урбанизированных территорий Санкт-Петербурга. Определено, что концентрация бенз(а)пирена в различных точках отбора превышает ПДК в несколько раз. Фоновое содержание остальных определяемых ПАУ также повышено и представлено такими полициклическими ароматическими углеводородами, как флуорантен, пирен, бенз[*b*]флуорантен и бенз[*g,h,i*]перилен.

Применение метода ГХ-МС для идентификации полициклических ароматических углеводородов в образце почвы, отобранном с берега реки, описано в работе [143]. Содержания ПАУ в образцах варьировались в диапазоне от 0.2 до 128 мг/кг в зависимости от глубины отбора.

Исследование содержания приоритетных ПАУ в почвах равнины Huanghuai (Китай) проведено в работе [131], которая показала, что доля высокомолекулярных полициклических ароматических углеводородов в них составила 57.5% от общей суммы ПАУ.

В статье авторов [130] изучалось загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами почв Вильнюса, Хельсинки, Лондона, Вильнюса, Чикаго. Определение проводили методом ВЭЖХ с УФ- и ФЛ-детекторами. Анализ показал, что не все искомые ПАУ были обнаружены в испытуемых образцах. Низкомолекулярных ПАУ было обнаружено мало, что, по-видимому, связано с их улетучиванием из почвы до отбора проб; во всех образцах были найдены фенантрен, пирен и бензо[*g,h,i*]перилен.

В работе [144] описываются результаты исследования почв с использованием метода ВЭЖХ с ФЛД и ДМД.

1.2.2.3 Определение ПАУ в воде

Анализ воды на содержание полициклических ароматических углеводородов сводится к экстрагированию пробы и последующему их определению методом ГХ и ВЖЭХ с применением различных детекторов.

В Российской Федерации ПАУ (бенз[*a*]пирен) в питьевой воде определяют по ГОСТ Р 31860-2012 [111] методом ВЭЖХ с ФЛД. Применение метода позволяет определять концентрации бенз[*a*]пирена на уровне 0.002 мкг/мл. Определение 15 приоритетных полициклических ароматических углеводородов методом ВЭЖХ описано в методике [112].

Применение люминесцентного метода с использованием тонкослойной хроматографии для определения содержания полициклических ароматических углеводородов, содержащих 4–7 бензольных кольца, описано в работе [145]. Методика позволяет анализировать природные и очищенные сточные воды на содержание ПАУ в диапазоне 30–300 мг/л в пересчете на бенз[*a*]пирен.

В работе [146] методом ВЭЖХ с ФЛД исследовались ПАУ в образцах морской воды Великобритании за период 1993–1995 годы. Анализ показал, что определяемые соединения присутствуют в образцах воды с концентрациями от 126 нг/л для дибенз[*a,h*]антрацена и до 6.85 мкг/л – для нафталина. Этим методом с применением двух детекторов (УФД, ФЛД) определяли ПАУ в водах крупных озер России [147], средняя концентрация бенз[*a*]пирена в пробах воды составила 0.6 ± 0.2 нг/л.

Применение метода газовой хроматографии с различным детектированием проб при определении ПАУ описано в работах [148, 149, 57]. Определение приоритетных полициклических ароматических углеводородов в подземных водах описано в работе [130]. Скрининг-методика определения ПАУ в воде описана в исследовании [150]. Методика основана на микроэкстракции пробы воды толуолом и последующим анализом на спектрофлуориметре NanoDrom 3300. Анализ проводился на водопроводной,

минеральной и речной водах с использованием бенз[*a*]пирена в качестве маркера.

Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Анализ литературных данных показывает, что полициклические ароматические углеводороды присутствуют в окружающей среде в значительных количествах. Эти соединения обладают выраженными канцерогенными, тератогенными и мутагенными свойствами. ПАУ поступают в окружающую среду от различных источников и в результате процесса горения. В связи с устойчивостью полициклических ароматических углеводородов в любой среде существует опасность их накопления в природе.

Важным показателем при идентификации нефтепродуктов является содержание в них полиароматических конденсированных углеводородов. В методиках, применяемых при исследовании нефтепродуктов в объектах окружающей среды, приоритетное место имеет газохроматографический анализ с использованием различных типов детектирования ввиду их наибольшей селективности, чувствительности и доступности.

С другой стороны, при определении ПАУ в нефтях и средних дистиллятах аналит на хроматограммах выходит на фоне «нафтенового горба» и парафинов, которые в условиях электронного удара образуют фрагменты молекул, некоторые из которых совпадают с фрагментами молекул определяемых веществ по массе ионов, накладываются на них и искажают их масс-спектры. При проведении таких анализов практически невозможно провести идентификацию, количественное определение веществ и правильно оценить интенсивность сигнала пиков, относящихся к полициклическим конденсированным аренам.

Введенные в России с 2008 года европейские стандарты качества моторных топлив призваны, в первую очередь, улучшить экологическую ситуацию воздушных сред населенных пунктов и территорий за счет снижения

выбросов в атмосферу вредных веществ (неотработанных углеводородов), а выпускаемые российскими НПЗ марки бензинов должны соответствовать требованиям стандартов Евро-3 – Евро-5.

Базовой составляющей автомобильных бензинов в России являются компоненты каталитического риформинга и, иногда, каталитического крекинга нефти. При исследовании бензинов для двигателей внутреннего сгорания различных производителей установлено, что в них присутствует комплекс трициклических конденсированных аренов, в состав которого входят фенантрен, антрацен, а также их моно-, ди- и тризамещенные метильные изомеры.

Одним из нормируемых показателей стандартов Евро-3 – Евро-5 является содержание в выхлопных автомобильных газах ароматических углеводородов. С другой стороны, в эту группу веществ не входят полициклические ароматические углеводороды, которые могут входить в состав автомобильных бензинов и являясь сильными канцерогенами и мутагенами. При получении высокооктановых бензинов, соответствующих вышеперечисленным стандартам, используются технологии и различные присадки, следствием которых является появление в их составах ПАУ, которые, в основном, образуются при каталитическом риформинге нефти в процессе термических превращений ароматических углеводородов в полициклические арены, которые, вследствие их термической стабильности, накапливаются и обнаруживаются в составах бензинов. Присутствие следов полициклических ароматических углеводородов в бензине каталитического крекинга объясняется использованием в качестве исходного сырья тяжелых дистиллятов нефти (300–550°C), компонентами которых являются фенантрен и его производные, устойчивые к термическому воздействию.

Несмотря на присутствие этих компонентов, в нормативных документах на методы испытаний бензинов для двигателя внутреннего сгорания отсутствуют данные о наличии и нормировании в них полициклических конденсированных аренов. Фактические содержания смол в автомобильных

и авиационных бензинах, легких дистиллятах, определяемые по межгосударственному стандарту ГОСТ 1567-97 (ИСО 6246-95), могут позволить лишь косвенно оценить склонность товарного бензина к смоло- и нагарообразованию, что важно при оценке эксплуатационных характеристик ДВС с использованием данной марки бензина. В ГОСТ Р 52714-2007 предусматривается контроль содержания ароматических углеводородов, но при этом не учитываются содержания ПАУ в испытуемых образцах. С другой стороны, ПАУ являются вредными веществами и загрязнителями, обладающими сильными канцерогенными и мутагенными свойствами. Как показывают литературные данные, существует однозначная зависимость между наличием этих соединений в выхлопных газах с их количеством в автомобильных бензинах.

Целью настоящей работы являются исследование происхождения и оценка содержания ПАУ в нефтепродуктах различного происхождения, изучение их поведения в процессах их взаимодействия с окружающей средой и неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

В соответствии с указанной целью решались следующие задачи:

1. Анализ нефтей различных месторождений и нефтепродуктов для установления наличия и содержания в них ПАУ.
2. Исследование происхождения и оценка содержания ПАУ в бензинах различных производителей как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия.
3. Разработка идентификационного признака для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.
4. Оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессе неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.
5. Оценка содержания ПАУ в окружающей среде в процессах термического воздействия на углеводороды.

2 Экспериментальная часть и обсуждение результатов

2.1 Оборудование и материалы, использованные в работе

При проведении исследований использовалось следующее основное и вспомогательное оборудование:

- газовый хроматограф «Shimadzu GC-2010» с хромато-масс-спектрометрическим детектором «GCMS-QP2010 Plus» (Япония);
- газовый хроматограф «Shimadzu GC-2010» с пламенно-ионизационным детектором, оснащенный комбинированным автоматическим дозатором АОС-5000 (Япония);
- кварцевая капиллярная колонка для газовой хроматографии HP-ULTRA-1, длина 50 м, диаметр 0.20 мм, толщина фазы 0.33 мкм;
- кварцевая капиллярная колонка для газовой хроматографии QUADREX 5MS, длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.5 мкм;
- кварцевая капиллярная колонка для газовой хроматографии QUADREX 007-1, длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм;
- электронные аналитические весы OHAUS AP 250 D;
- вата гигроскопическая;
- эксикатор, ГОСТ 6371-73;
- универсальный аспиратор ПУ-4Э ЗАО «Химко» (Россия),
- шкаф сушильный, ТУ 64-1-909-80;
- посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-73;
- фильтры бумажные «синяя лента», ТУ 6-09-1678-77;
- печь муфельная;
- пипетки, ГОСТ 20292-74.

В работе использовались следующие материалы и реактивы:

- силикагель «Sorbfil» ООО «Имид» (Россия), фракция 4–50 мкм;
- аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХА-20 ОАО «Кимрская фабрика им.Горького», ТУ 951892-89;

- оксид алюминия Al_2O_3 для хроматографии ч., ОСТ 6-09-3916-75;
- гексан для хроматографии х.ч., ТУ 6-09-3375-78;
- ацетон для хроматографии х.ч., ТУ 2633-012-44493179-98;
- дихлорметан о.с.ч., ТУ 2631-013-44493179-98;
- трихлорметан х.ч., ТУ 2631-054-44493179-2000;
- гелий газообразный марки «А», ГОСТ 949-73;
- нефть товарная Троицко-Анастасиевского месторождения, ОАО «НК «Краснодарнефтегаз»»;
- нефть товарная Западно-Сибирского месторождения;
- нефть товарная станции «Новая жизнь»;
- нефть товарная Южно-Хыльчуйского месторождения (участок «Варандей» – место отбора №№ 1216 и 818, участок «Южное Хыльчую» – № 817), ГОСТ Р 51858-2002;
- мазут АНПЗ, ГОСТ 10585-99;
- дизельное топливо ОАО «НК «Роснефть»», ГОСТ 305-82;
- дизельное топливо АНПЗ, ГОСТ 305-82;
- риформат с установки каталитического риформинга Л35/5 РНПЗ;
- риформат с установки каталитического риформинга Л35/11-30 РНПЗ;
- сырье риформинга НК-105–180°С РНПЗ;
- бензин прямой перегонки нефти АНПЗ;
- бензины АИ-92 (ГОСТ Р 51105-97), АИ-95 (ГОСТ Р 51866-2002) производства ОАО «НК «Роснефть»»;
- бензины АИ-92 (ГОСТ Р 51105-97), АИ-95 (ГОСТ Р 51866-2002) производства ОАО «Газпромнефть»»;
- бензины АИ-92 (ГОСТ Р 51105-97), АИ-95 (ГОСТ Р 51866-2002) производства ОАО «Лукойл»»;
- бензины АИ-92 (ГОСТ Р 51105-97), АИ-95 (ГОСТ Р 51866-2002) производства ОАО «ТНК»»;
- бензины АИ-92 (ГОСТ Р 51105-97), АИ-95 (ГОСТ Р 51866-2002), АИ-98 (ГОСТ Р 51866-2002) производства ОАО АНК «Башнефть»»;

- бензины АИ-92 (ГОСТ Р 51105-97), АИ-95 (ГОСТ Р 51866-2002) производства ОАО «Газпром»;
- СОП 0111-03 ER-PAH 7 Фенантрен ООО «Экохим»;
- СОП 0102-03 ER-PAH 2 Антрацен ООО «Экохим»;
- DRE-L20900000AL 1-Methylphenanthrene 10 µg/mL in Acetonitrile, «Dr. Ehrenstorfer GmbH»;
- DRE-L20900100CY 2-Methylphenanthrene 10 µg/mL in Cyclohexane, «Dr. Ehrenstorfer GmbH»;
- DRE-C20900200 3- Methylphenanthrene (99.8%), «Dr. Ehrenstorfer GmbH»;
- DRE-E20900400 9-Methylphenanthrene (99.9%), «Dr. Ehrenstorfer GmbH»;
- DRE-C20834900 1-Methylantracene (99.5%), «Dr. Ehrenstorfer GmbH»;
- DRE-C20835000 2-Methylantracene (99.0%), «Dr. Ehrenstorfer GmbH»;
- 45793 9-Methylantracene (99.5%), «Sigma-Aldrich»;
- DRE-C20785000 3,6-Dimethylphenanthrene (98.5%), «Dr. Ehrenstorfer GmbH».

2.2 Определение ПАУ в нефтях и нефтепродуктах

Введенные в России с 2008 года европейские стандарты качества моторных топлив призваны, в первую очередь, улучшить экологическую ситуацию воздушных сред населенных пунктов и территорий за счет снижения выбросов в атмосферу неотработанных углеводородов. Выпускаемые российскими НПЗ марки бензинов должны соответствовать стандартам Евро-3 – Евро-5, в которых содержания ароматических углеводородов являются одним из нормируемых показателей в выхлопных автомобильных газах. В эту группу веществ не входят полициклические ароматические углеводороды, которые могут находиться в составе автомобильных бензинов и являются сильными канцерогенами и мутагенами. С другой стороны, как это указывалось выше, при получении высокооктановых бензинов, соответствующих

вышеперечисленным стандартам, часто используются технологии и различные присадки, в результате чего в их составах появляются ПАУ.

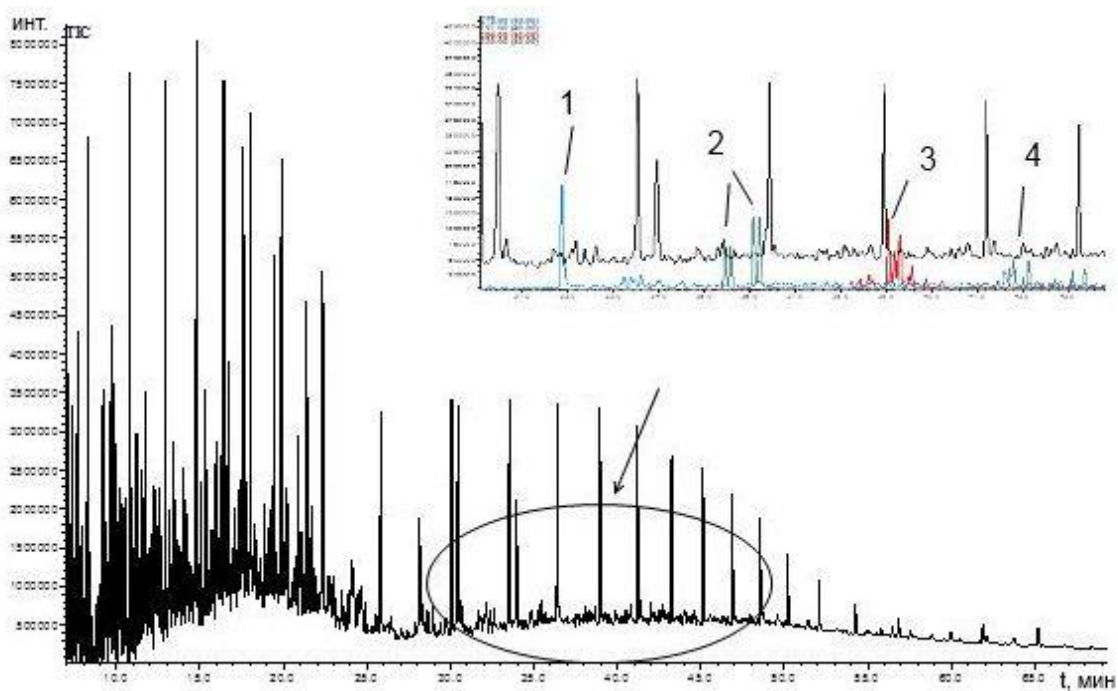
С учетом уровня токсичности важным показателем при идентификации нефти и нефтепродуктов является содержание в них полиароматических конденсированных углеводородов. С другой стороны, соотношения концентраций отдельных полиядерных конденсированных аренов в углеводородах (УВ) биогенного генезиса могут свидетельствовать об их происхождении. Распределение по составу ПАУ, соответствующее низкой температуре процесса их образования, характеризуется доминированием более низкомолекулярных ПАУ и преобладанием фенантрена. Соотношение фенантрен/антрацен в ПАУ нефтяного происхождения составляет около 50, а флуорантен/пирен – около 0.3, причем характерно преобладание монометил-, диметил- и других алкилзамещенных аренов по сравнению с незамещенными. Для изучения особенностей происхождения и оценки содержания ПАУ в различных нефтепродуктах требуются обоснованные схемы подготовки и анализа этих продуктов.

Анализ нефтепродуктов обычно осуществляется в трех основных направлениях: технологическом, экологическом и криминалистическом. Зачастую задачи, которые решаются при проведении этих анализов, отличаются друг от друга. Однако на промежуточных этапах исследования при выявлении признаков, свойственных тем или иным нефтепродуктам, имеются совпадения, которые объясняются применением одних и тех же методов исследования.

2.2.1 Подготовка проб нефти и нефтепродуктов для анализа

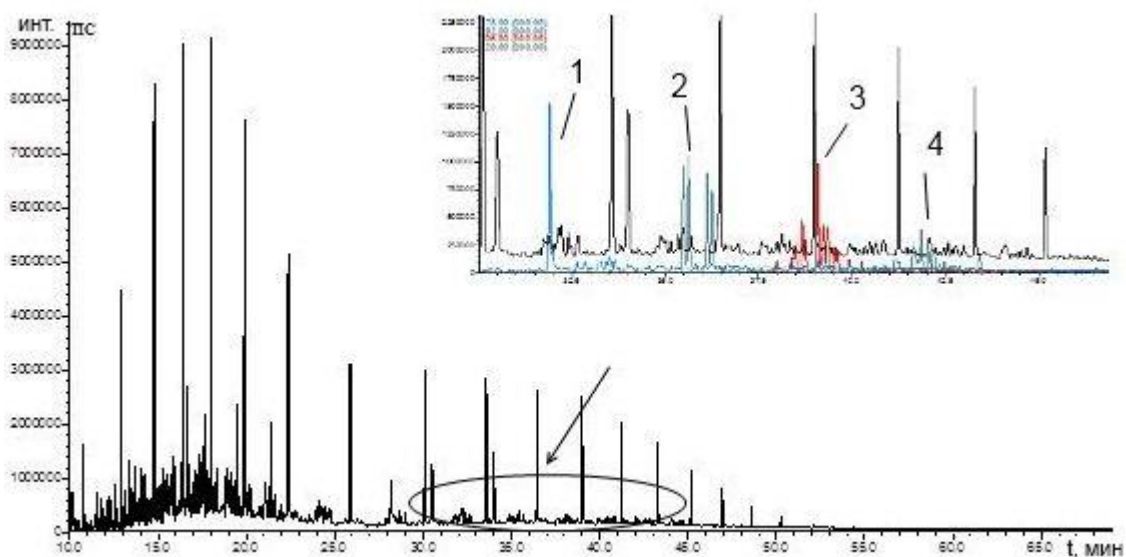
Анализ литературных и наших экспериментальных данных [151] показывает, что при газохроматографическом определении ПАУ в нефтях и средних дистиллятах аналит на хроматограммах выходит на фоне «нафтенного горба» и парафинов, которые в условиях электронного удара образуют фрагменты молекул, некоторые из которых совпадают с фрагментами молекул определяемых веществ по массе ионов, накладываются на них и искажают их масс-спектры. При проведении таких анализов практически невозможно провести идентификацию, количественное определение веществ и правильно оценить интенсивность сигнала пиков, относящихся к полициклическим конденсированным аренам. Поэтому при отделении фракции, содержащей ПАУ, от остальных фоновых компонентов появляется возможность изучения содержания определяемых веществ с целью установления идентификационных признаков нефти и среднедистиллятных фракций.

На рисунках 2, 3 представлены полученные нами хроматограммы образцов нефти Троицко-Анастасиевского месторождения и дизельного топлива Афипского НПЗ. Как видно, трициклические конденсированные арены выходят на фоне большого количества парафинов, что существенно затрудняет их идентификацию.



1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 2 – Хроматограмма нефти Троицко-Анастасиевского месторождения
ОАО «НК «Роснефть-Краснодарнефтегаз»»



1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 3 – Хроматограмма дизельного топлива Афипского НПЗ

Для устранения мешающего влияния матрицы требуется изменение условий анализа или пробоподготовки испытуемого образца. Известны процедуры фракционирования нефти и продуктов ее переработки с использованием метода твердофазной экстракции (ТФЭ) [152–154], основанные на разделении на твердофазном сорбенте фракций алифатических, моно-, ди- и полиароматических, гетероциклических углеводородов, и позволяющие сочетать экспрессность, избирательность, минимальный расход растворителя. В этих работах для фракционирования нефтепродуктов используются силикагель или оксид алюминия. Наиболее универсальным адсорбентом является силикагель, высокая селективность которого к полярным и ароматическим соединениям связана с наличием на поверхности адсорбента гидроксильных групп. Адсорбционная способность сухого силикагеля низка из-за малого количества свободных ОН-групп. Это связано со значительным количеством воды, которая сорбируется на гидроксильных группах силикагеля. Для увеличения адсорбционной способности силикагеля его нагревают до температуры 150°C, что приводит к удалению всех компонентов, адсорбированных на связанных гидроксильных группах, в том числе и воды. Дальнейшее повышение температуры нагревания (до 400°C) способствует снижению адсорбционной способности и ведет к образованию силоксановых связей (Si–O–Si) [155, 156]. Нагревание свыше 400°C приводит к спеканию частиц [157]. Учитывая вышеизложенные обстоятельства, силикагель предварительно активировали нагреванием при 130°C в течение 2 часов, затем помещали в эксикатор.

Оксид алюминия, по сравнению с силикагелем, имеет более неоднородную поверхность и повышенную каталитическую активность поверхности, которая зависит от содержания воды. Добавление воды к высушенному оксиду алюминия позволяет сократить «хвосты» на хроматограммах и снизить время удерживания [158]. В зависимости от содержания воды (0–15%) различают пять степеней активности оксида алюминия. Для фракционирования использовался оксид алюминия II степени

активности. Для этого он прокаливался при 600°C в течение 3 часов, охлаждался до 150°C и помещался в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры. Перед применением необходимое количество прокаленного оксида алюминия взвешивали и добавляли дистиллированную воду в количестве 3% от массы сорбента, встряхивали и выдерживали в течение 1 суток [97].

В качестве элюентов при групповом разделении алифатических и ароматических углеводородов из нефти и нефтепродуктов используют пентан, гексан, дихлорметан (ДХМ), бензол и другие растворители.

Объектами исследования были выбраны образцы нефти Троицко-Анастасиевского, Южно-Хыльчуйского, Западно-Сибирского месторождений, нефть станции «Новая жизнь», мазут АНПЗ, дизельные топлива АНПЗ и компании ОАО «Роснефть»; риформаты установок каталитического риформинга Л35/5 и Л35/11-30 (г. Рязань); бензины различных производителей.

Образцы дизельного топлива очищали методом твердофазной экстракции на силикагеле с использованием в качестве элюентов гексана и дихлорметана (ДХМ). Для этого 25 мкл дизельного топлива предварительно растворяли в 100 мкл гексана. Твердофазную экстракцию проводили с использованием колонки с силикагелем фракции 4–50 мкм ($m = 0.3$ г), которая представляла собой стеклянную трубку длиной 7 см и диаметром 0.5 см с оттянутым нижним концом. Силикагель предварительно смачивали гексаном, после чего через трубку пропускали раствор анализируемого дизельного топлива и фракционировали согласно схеме [152] (рисунок 4). Первая фракция элюата состоит из алифатических УВ, вторая – из моно- и диароматических УВ (их отбрасывали). Третью фракцию – полиароматические УВ – упаривали, растворяли в 500 мкл гексана и анализировали. Полноту выхода ПАУ обеспечивали пропуском смеси гексан–ацетон в соотношении 9:2.

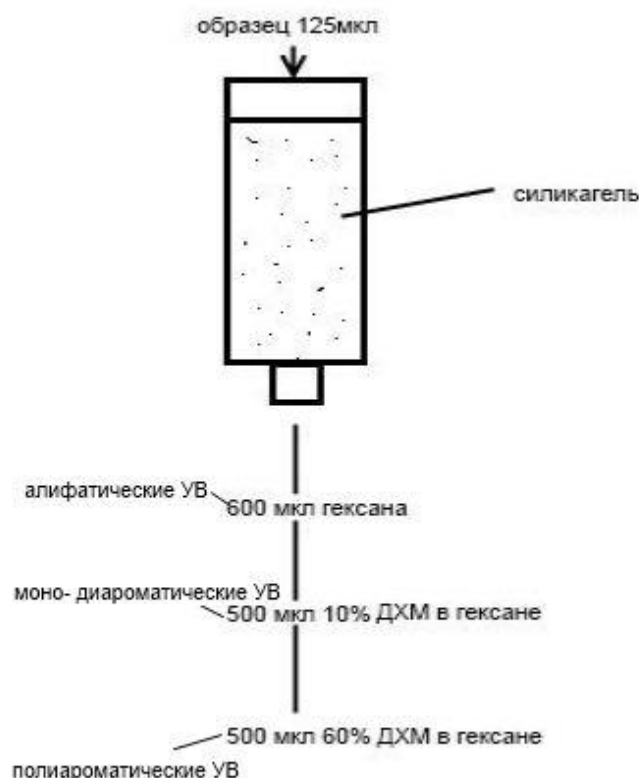


Рисунок 4 – Схема разделения дизельного топлива на силикагеле Sorbfil [151]

Образцы нефти и мазута также подвергали фракционированию с применением градиентного элюирования на колонке с двухслойным заполнением: первая половина по потоку элюента заполнялась силикагелем Sorbfil ($m = 0.1$ г), вторая – окисью алюминия ($m = 0.3$ г). Для этого 25 мкл нефти (мазута) растворяли в 100 мкл гексана и вносили в колонку. Фракционировали 500 мкл гексана (1 фракция), 1000 мкл 10% ДХМ в гексане (2 фракция). Вторую фракцию упаривали и растворяли в 500 мкл гексана и анализировали (рисунок 5). Полноту выхода ПАУ обеспечивали пропусканием через колонку смеси гексан–ацетон в соотношении 9:2.

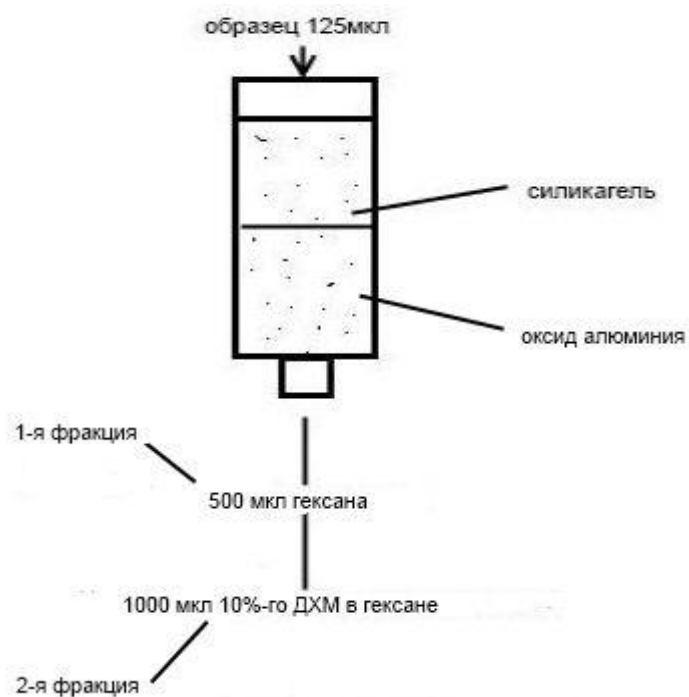


Рисунок 5 – Схема разделения нефти и мазута с применением градиентного элюирования

Анализ риформатов и бензина в оптимизированных условиях хроматографирования проводили напрямую.

2.2.2 Определения ПАУ в нефти и нефтепродуктах методом газовой хромато-масс-спектрометрии

В методиках, применяемых при исследовании содержания ПАУ в нефтепродуктах, предпочтение отдается газохроматографическому исследованию с использованием пламенно-ионизационного и масс-спектрометрического детектирования ввиду их наибольшей селективности, чувствительности и доступности [160, 161].

Фракции ПАУ после проведения процедуры пробоподготовки анализировали на газовом хромато-масс-спектрометре «Shimadzu GC-2010» с детектором «GCMS-QP2010 Plus». Расшифровку спектров осуществляли по электронным библиотекам «Wiley8 mass spectral library» и «NIST-05», интегрированным в программно-аппаратный комплекс прибора, и временам удерживания стандартных веществ: фенантрена, антрацена, 1-метилфенантрена, 2-метилфенантрена, 3-метилфенантрена, 9-метилфенантрена, 1-метилантрацена, 2-метилантрацена, 9-метилантрацена, 3,6-диметилфенантрена.

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить оптимальные условия газохроматографического анализа:

- кварцевая капиллярная колонка HP-ULTRA-1 (50м×0.2мм, толщина слоя 0.33 мм);
- газ-носитель – гелий, поток в колонке 0.60 мл/мин;
- объем пробы – 1.0 мкл;
- детектирование по полному ионному току (в диапазоне масс ионов 33–300), а также по селективно заданным ионам, значения m/z которых равны: 178, 192, 206, 220;
- температура ионного источника – 200°C;
- температура интерфейса – 280°C;
- задержка на время выхода растворителя – 15 мин;
- температура испарителя – 280°C;

– температурная программа анализа: (50°C) – 5 мин; повышение температуры 10 град/мин до 170°C; выдержка 10 мин; подъем температуры до 280°C со скоростью 5°C/мин

– время анализа 70 мин.

Растворы 3-метилфенантрена, 9-метилфенантрена, 1-метилантрацена, 2-метилантрацена, 9-метилантрацена и 3,6-диметилфенантрена с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точных навесок индивидуальных веществ в ацетонитриле. Растворы с концентрацией 50 мкг/мл готовили разбавлением полученных растворов. Для приготовления растворов 1-метилфенантрена и 2-метилфенантрена 5 мл соответствующего раствора (C=10 мкг/мл) переносили в виалу, испаряли и добавляли 1 мл раствора фенантрена в ацетонитриле (C_{фен}= 50 мкг/мл). Масс-спектры стандартных веществ представлены на рисунках 6–15.

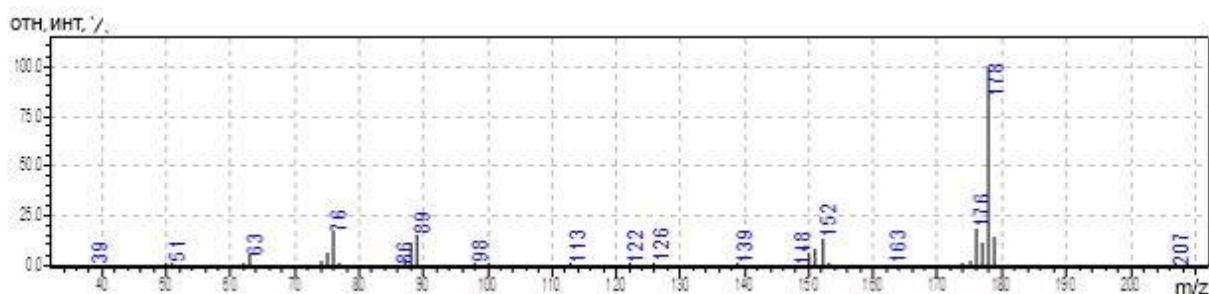


Рисунок 6 – Масс-спектр фенантрена

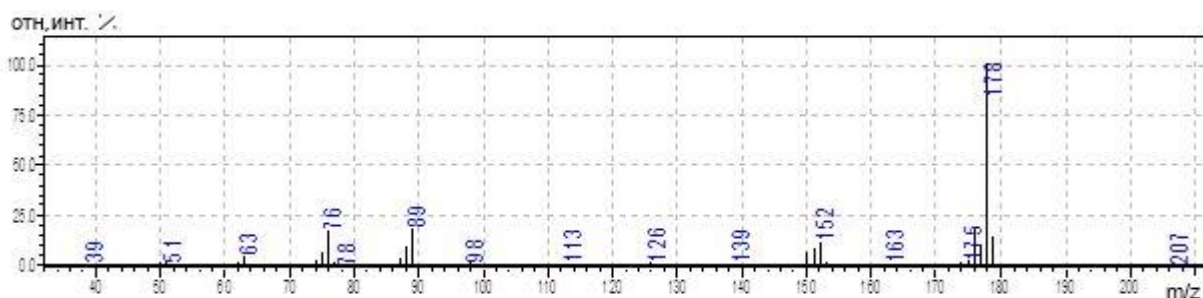


Рисунок 7 – Масс-спектр антрацена

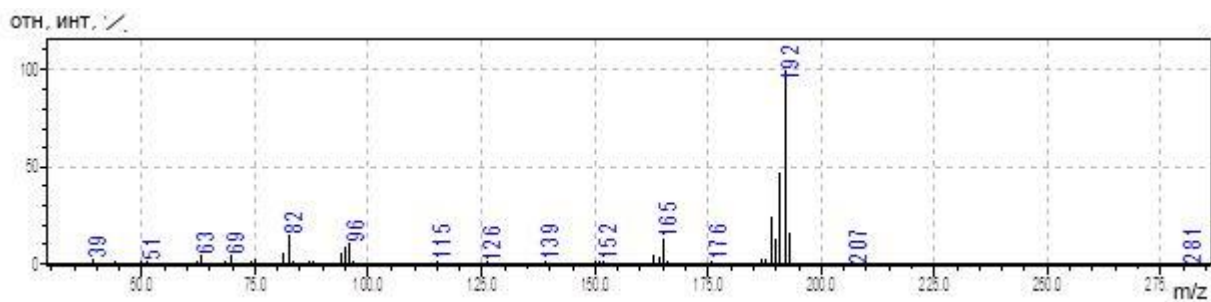


Рисунок 8 – Масс-спектр 1-метилфенантрена

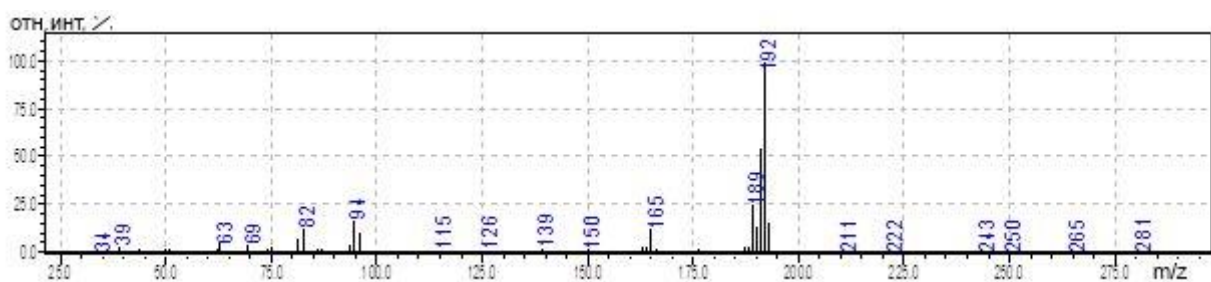


Рисунок 9 – Масс-спектр 2-метилфенантрена

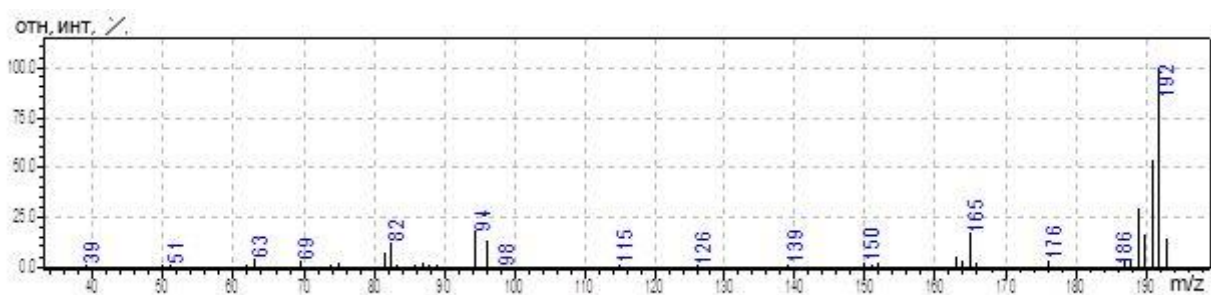


Рисунок 10 – Масс-спектр 3-метилфенантрена

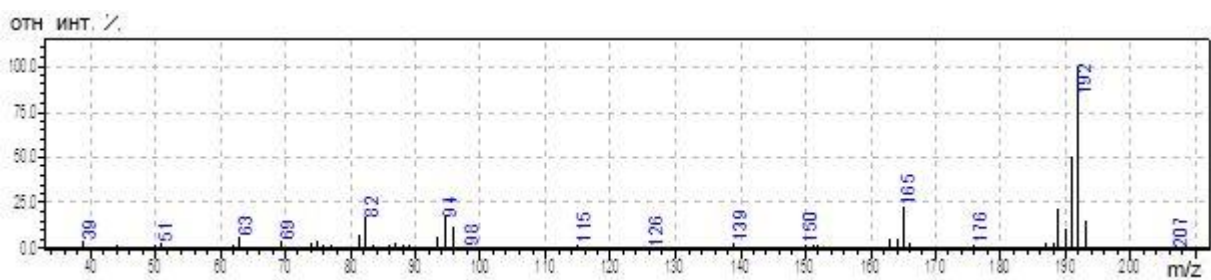


Рисунок 11 – Масс-спектр 9-метилфенантрена

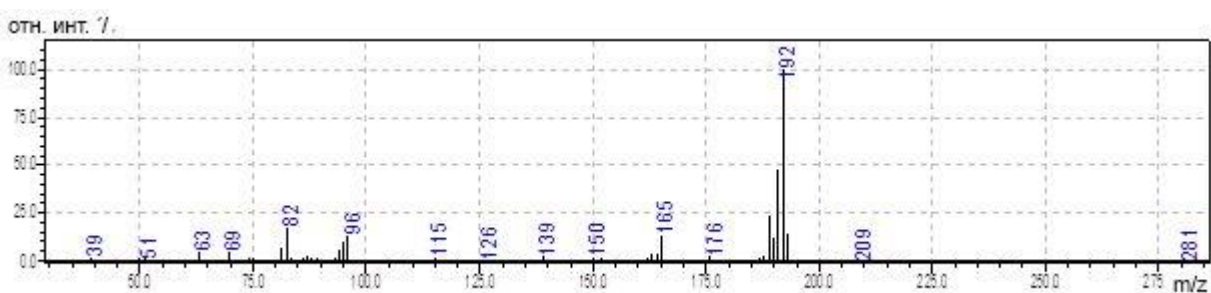


Рисунок 12 – Масс-спектр 1-метилантрацен

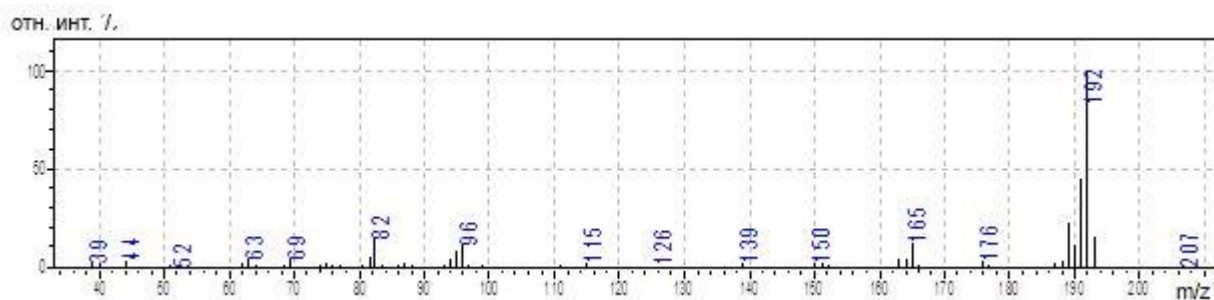


Рисунок 13 – Масс-спектр 2-метилантрацен

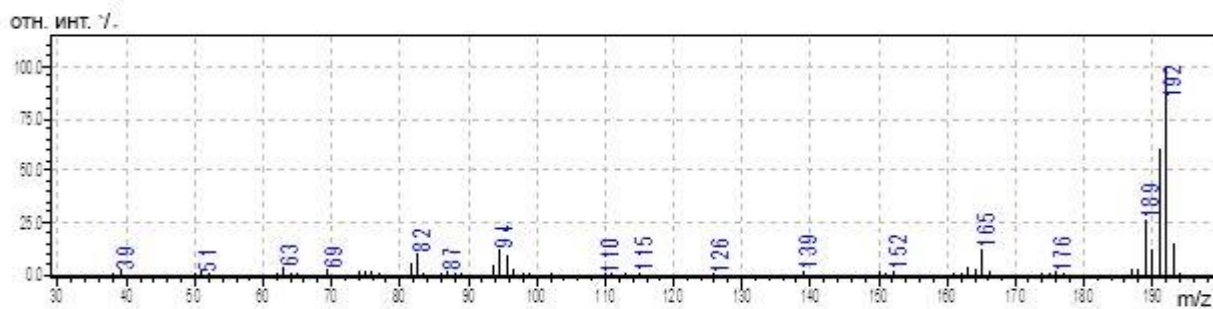


Рисунок 14 – Масс-спектр 9-метилантрацен

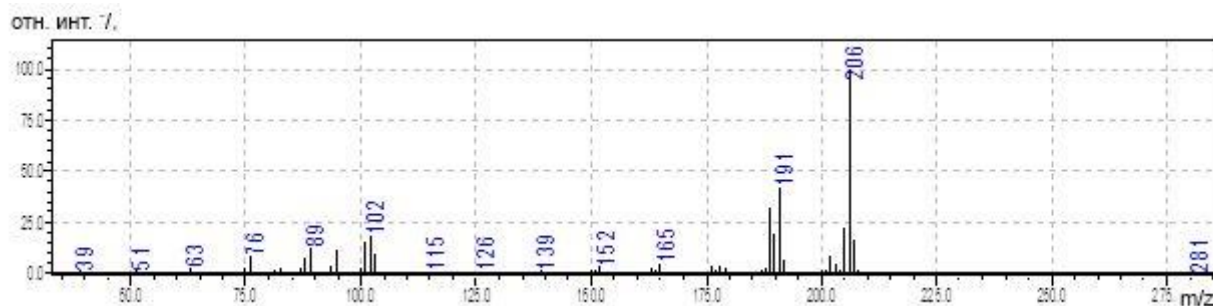


Рисунок 15 – Масс-спектр 3,6-диметилфенантрена

Для определения антрацена, метилпроизводных фенантрена и антрацена в нефтепродуктах использована схема определения содержания ПАУ, описанная в работе [54]. Для интерпретации полученных результатов определяли коэффициенты пересчета концентраций трициклических конденсированных аренов по фенантрону (Ф), которые устанавливали методом градуировочного графика по стандартным образцам ПАУ (таблица 5).

Расчет коэффициентов пересчета проводился по соотношению

$$\frac{C_{\text{ПАУ}}}{C_{\text{Фенантр}}} = \frac{S_{\text{ПАУ}}}{S_{\text{Фенантр}}} \times k_s ;$$

где $C_{\text{ПАУ}}$ и $C_{\text{фенантр}}$ – концентрации ПАУ и фенантрена (мкг/мл);
 $S_{\text{ПАУ}}$ и $S_{\text{фенантр}}$ – аналитические сигналы ПАУ и фенантрена;
 k_s – коэффициент пересчета.

Детектирование аналитов осуществляли с использованием селективно заданных масс ионов (таблица 5). Для всех определяемых веществ в диапазонах их концентраций 0.00002–0.05 мг/мл наблюдались линейные зависимости с коэффициентами корреляции 0.998–0.999 (рисунки 16–24).

Таблица 5 – Коэффициенты пересчета концентраций трициклических конденсированных аренов по фенантрону

№ п/п	ПАУ	m/z	Коэффициент пересчета k_s
1	Антрацен (А)	178	1.1
2	1-метилфенантрен (1МФ)	192	1.3
3	2-метилфенантрен (2МФ)	192	1.3
4	3-метилфенантрен (3ФМ)	192	1.5
5	9-метилфенантрен (9МФ)	192	1.2
6	1-метилантрацен (1МА)	192	1.3
7	2-метилантрацен (2МА)	192	1.1
8	9-метилантрацен (9МА)	192	1.2
9	3.6-диметилфенантрен (3.6ДМФ)	206	1.4

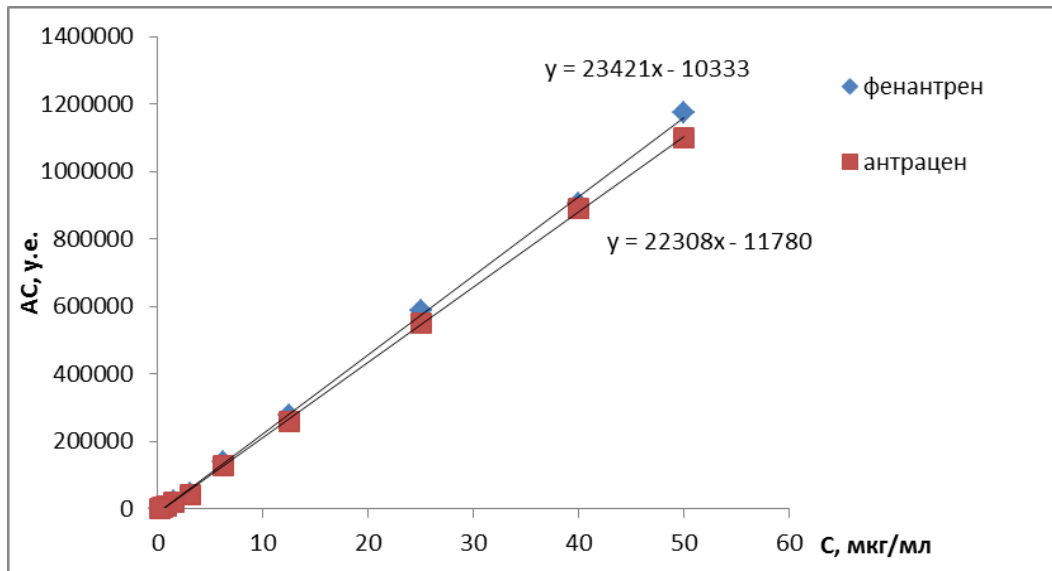


Рисунок 16 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и антрацена

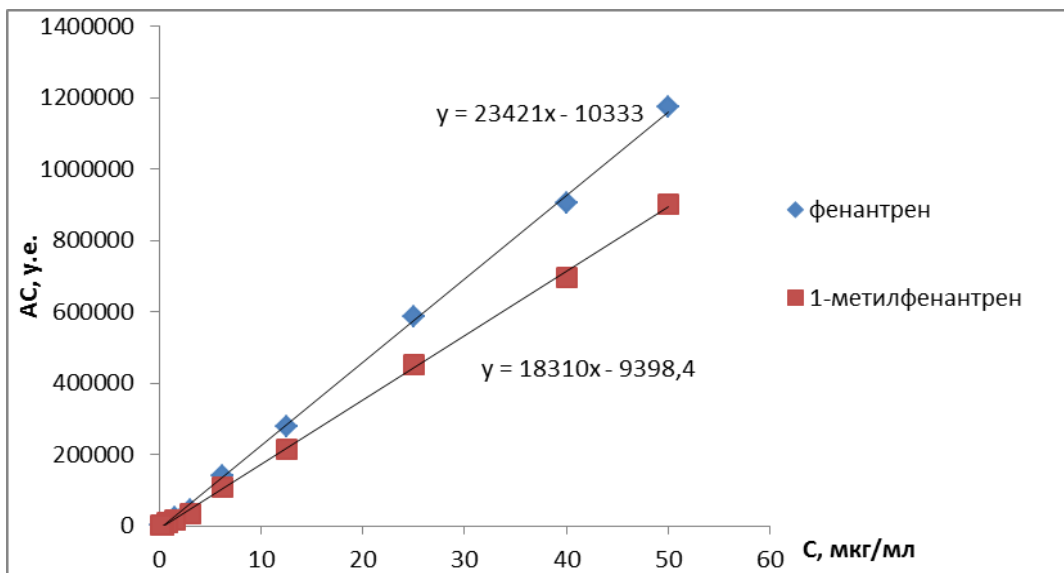


Рисунок 17 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и 1-метилфенантрена

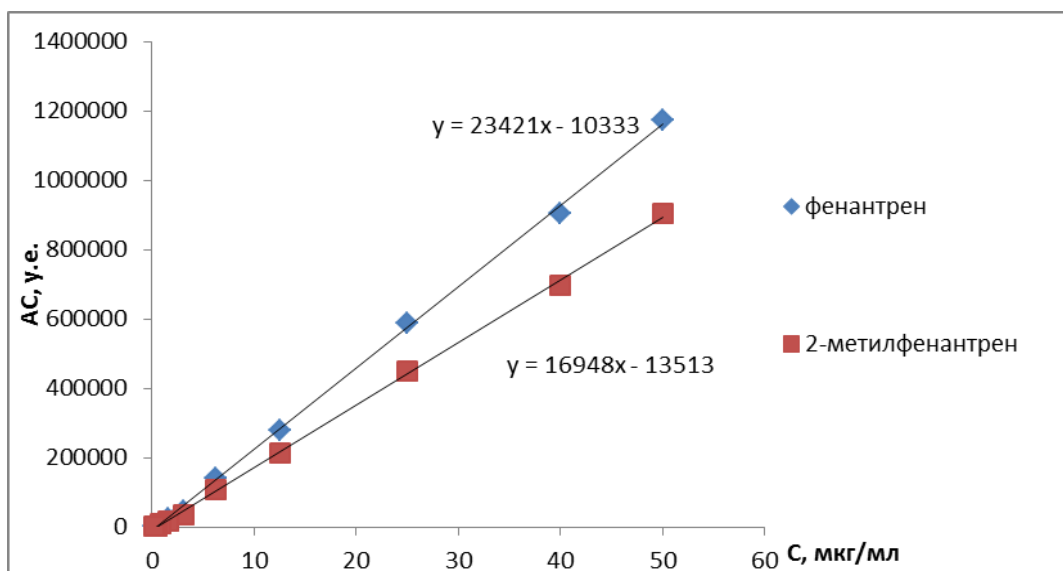


Рисунок 18 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и 2-метилфенантрена

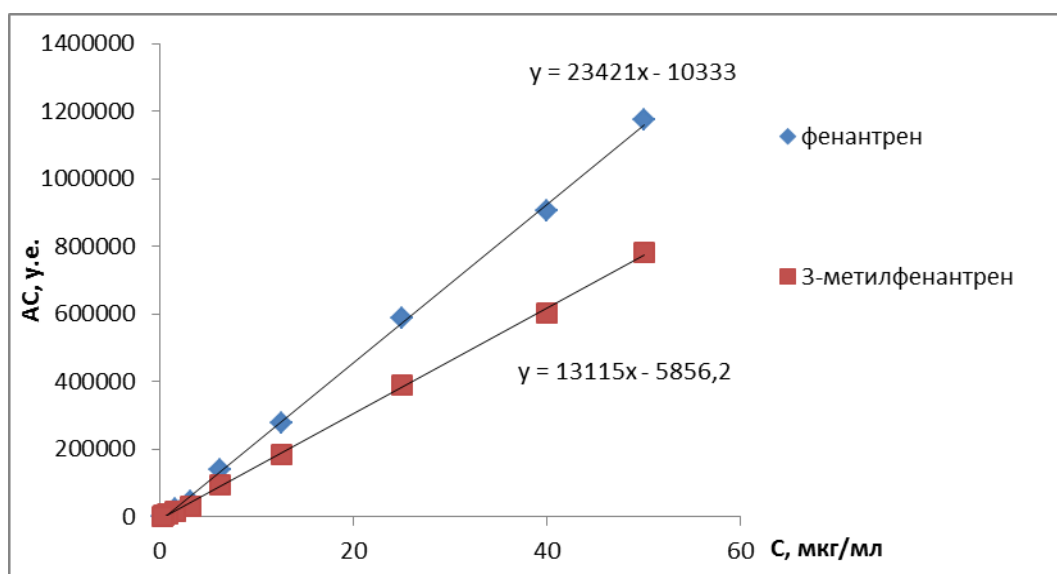


Рисунок 19 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и 3-метилфенантрена

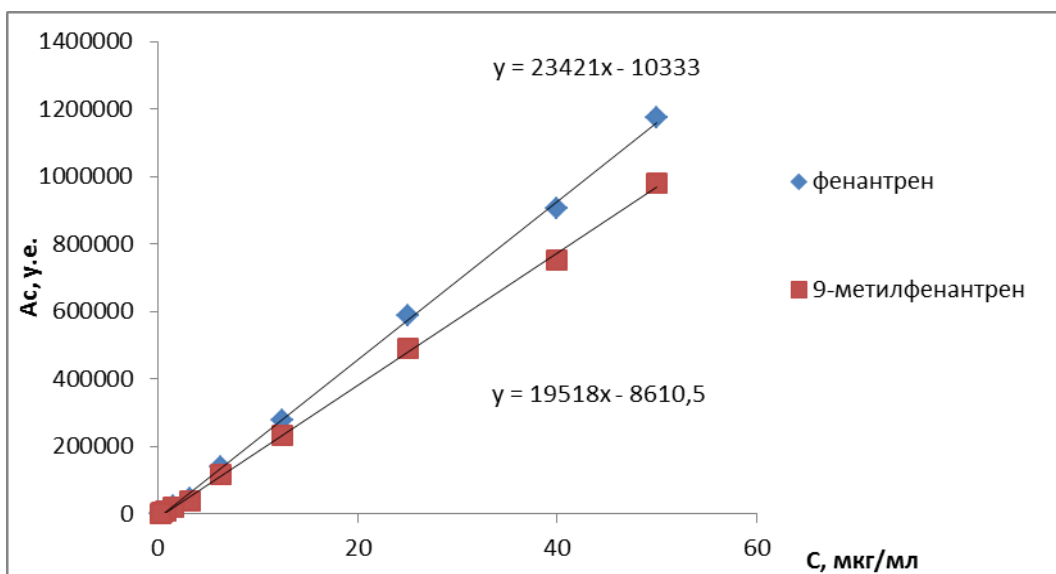


Рисунок 20 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и 9-метилфенантрена

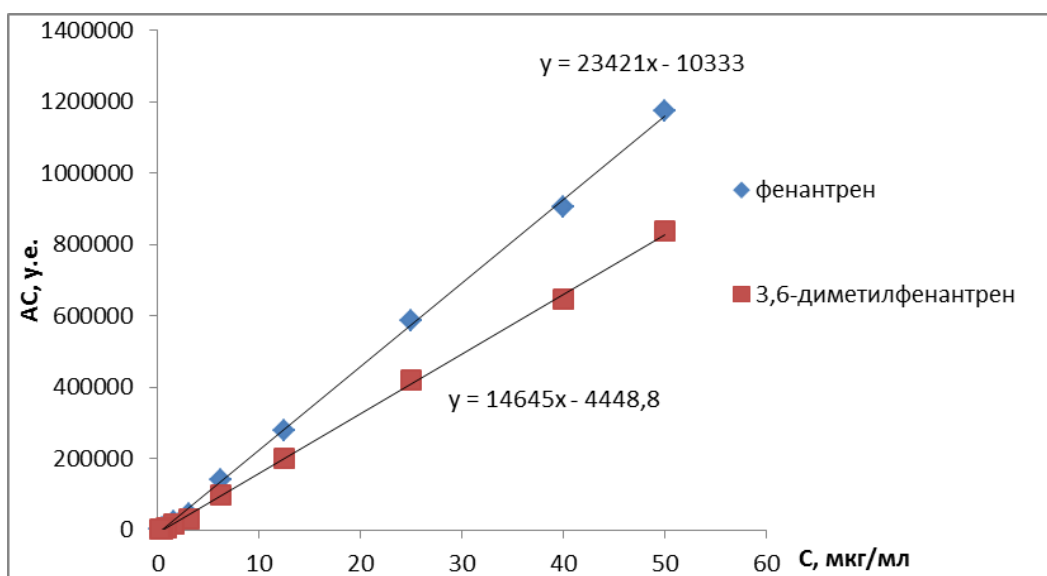


Рисунок 21 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и 3.6-метилфенантрена

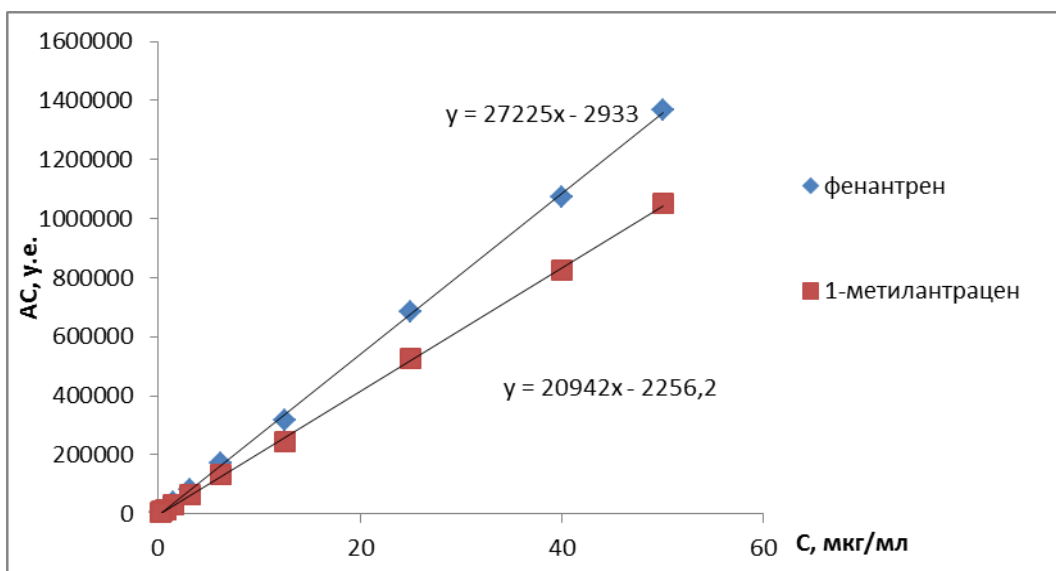


Рисунок 22 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и 1-метилантрацена

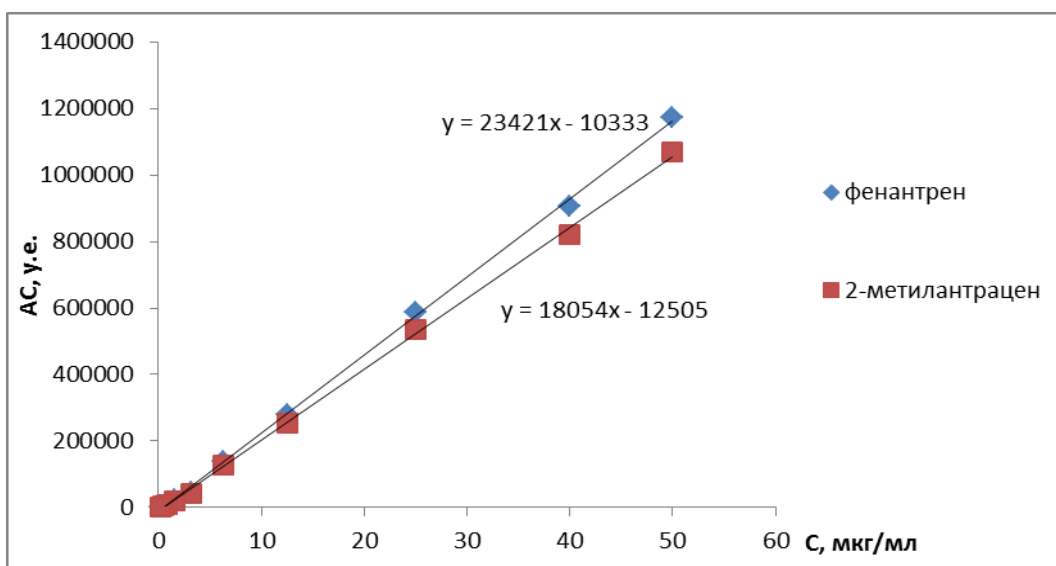


Рисунок 23 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и 2-метилантрацена

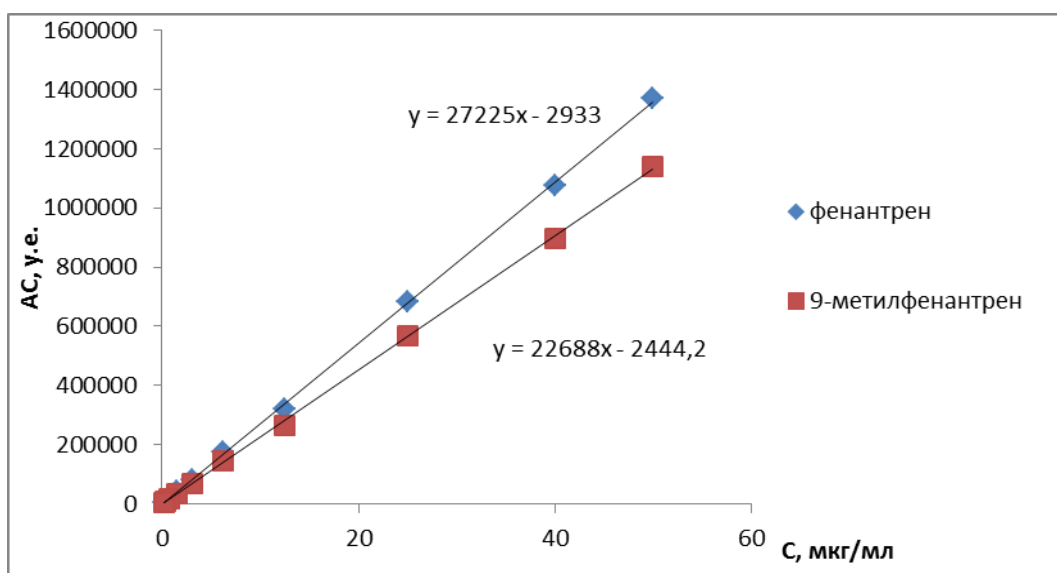


Рисунок 24 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации фенантрена и 9-метилантрацена

Коэффициенты пересчета концентраций трициклических ароматических углеводородов по фенантрону были определены методом газовой хроматографии на приборе «Shimadzu GC-2010» с пламенно-ионизационным детектором (таблица 6). Условия хроматографирования:

- кварцевая капиллярная колонка QUADREX 007-1 (длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.5 мкм);
- газ-носитель – азот, поток в колонке 0.78 мл/мин;
- температура детектора – 290°C;
- температура испарителя – 275°C;
- объем пробы – 1 мкл;
- температурная программа анализа: (60°C) – 1 мин; повышение температуры 10 град/мин до 280°C;
- время анализа – 28 мин.

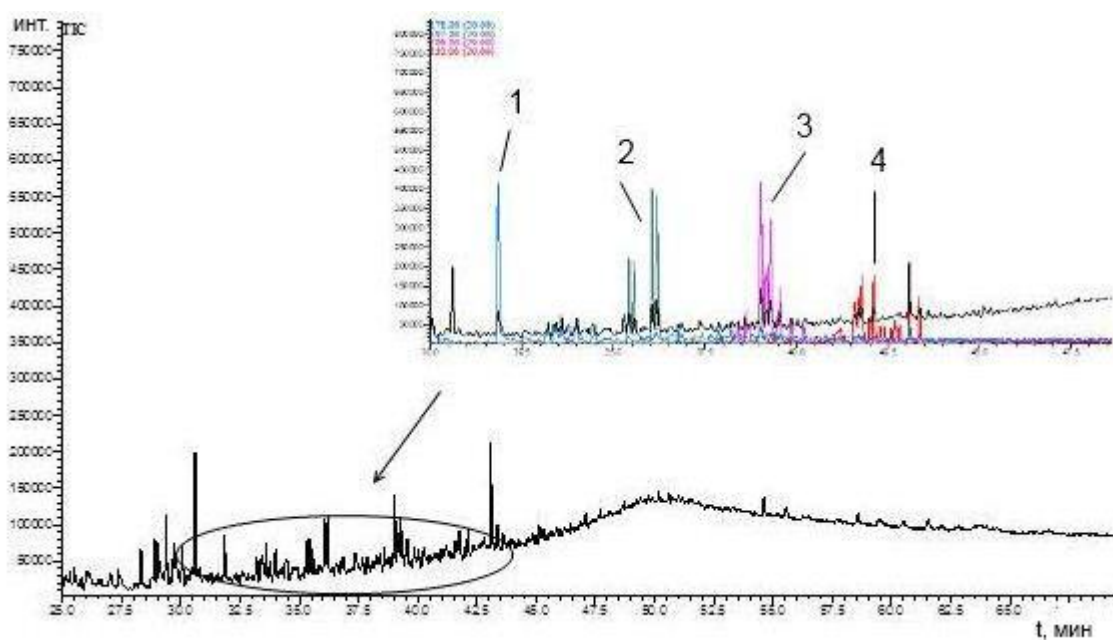
Для всех определяемых веществ в диапазонах их концентраций 0.0004–0.05 мг/мл наблюдались линейные зависимости с коэффициентами корреляции 0.998–0.999.

Таблица 6 – Коэффициенты пересчета концентраций трициклических конденсированных аренов по фенантрону

№ п/п	ПАУ	Коэффициент пересчета k_s
1	Антрацен (А)	1.0
2	1-метилфенантрен (1МФ)	0.8
3	2-метилфенантрен (2МФ)	1.1
4	3-метилфенантрен (3ФМ)	1.0
5	9-метилфенантрен (9МФ)	0.8
6	3.6-диметилфенантрен (3.6ДМФ)	0.9

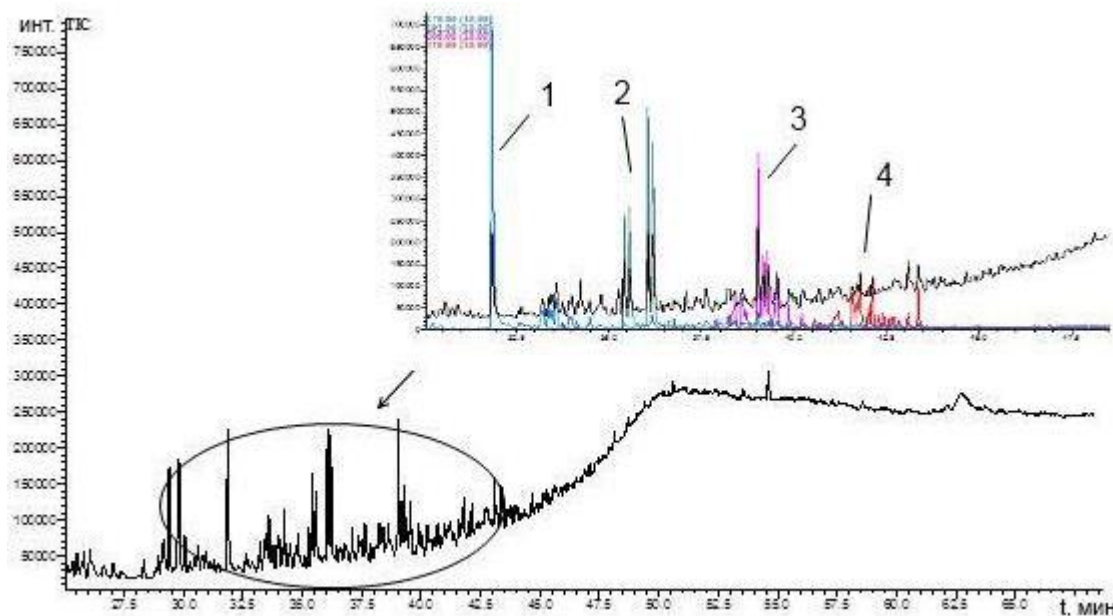
2.3 Происхождение и содержание ПАУ в нефтепродуктах и нефтях различных месторождений

В оптимизированных условиях пробоподготовки нефтепродуктов и нефтей различных месторождений были сняты хроматограммы фракций ПАУ без влияния мешающих ионов (рисунки 25–30).



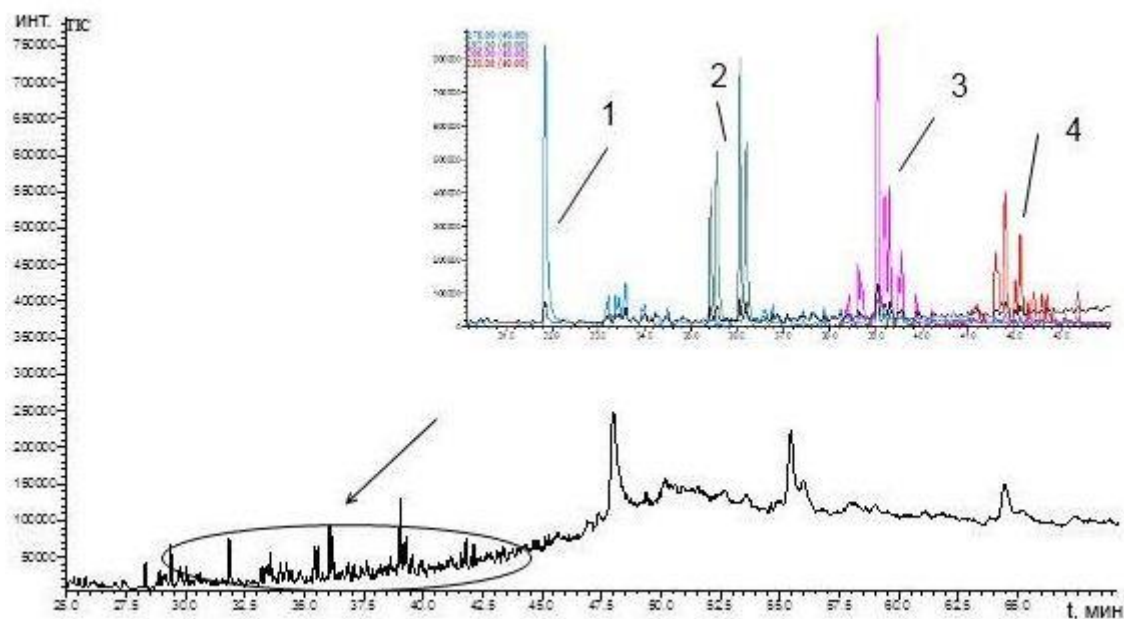
1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 25 – Хроматограмма фракции ПАУ нефти Троицко-Анастасиевского месторождения ОАО «НК «Роснефть-Краснодарнефтегаз» в оптимизированных условиях пробоподготовки



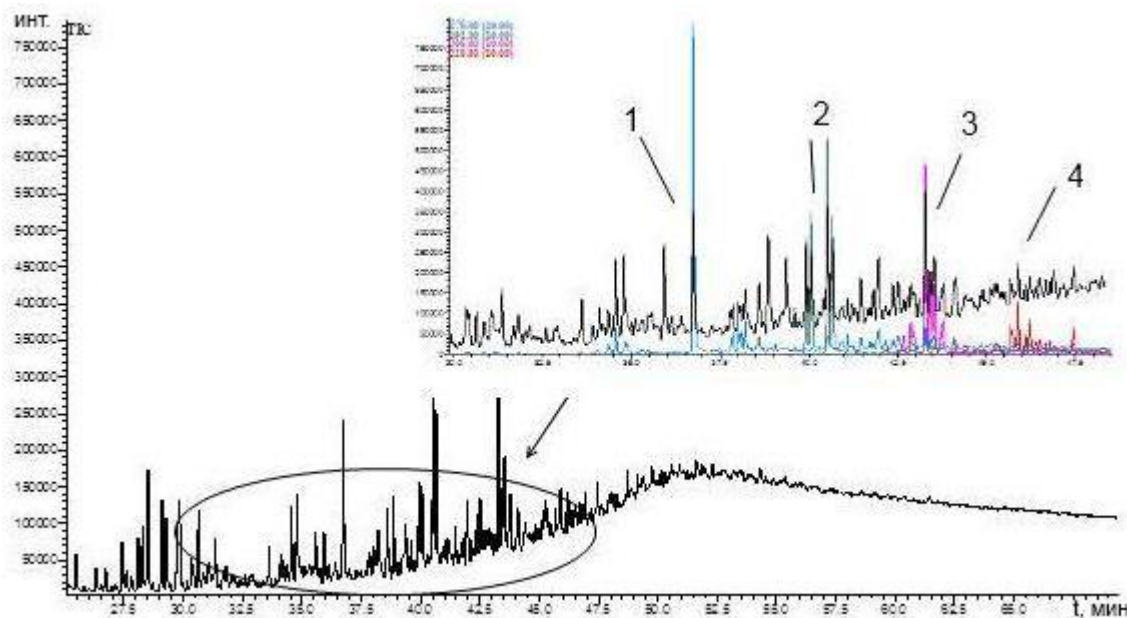
1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 26 – Хроматограмма фракции ПАУ нефти Западно-Сибирского месторождения в оптимизированных условиях пробоподготовки



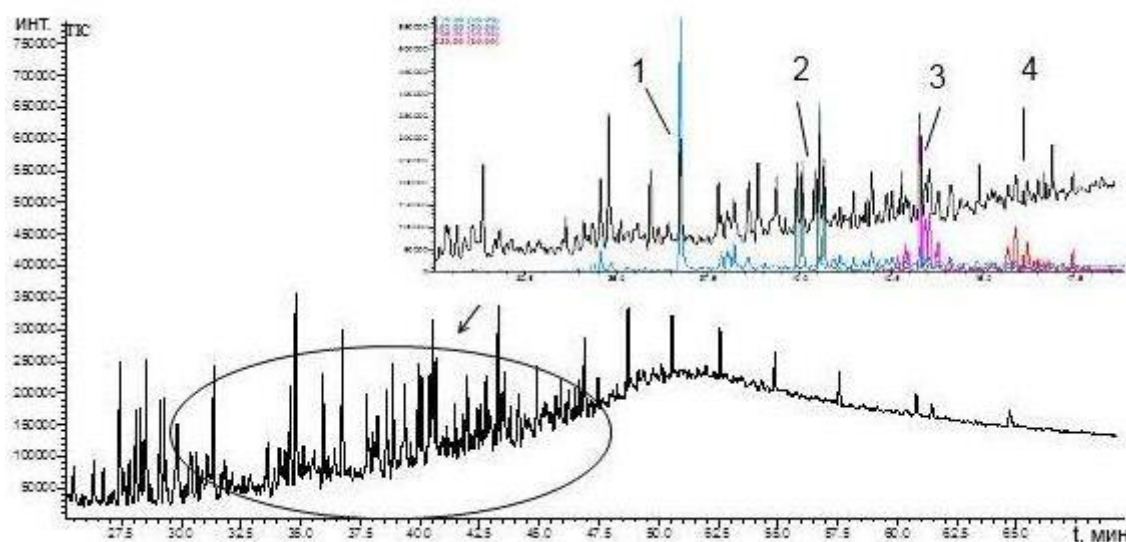
1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 27 – Хроматограмма фракции ПАУ нефти станции «Новая жизнь»
в оптимизированных условиях пробоподготовки



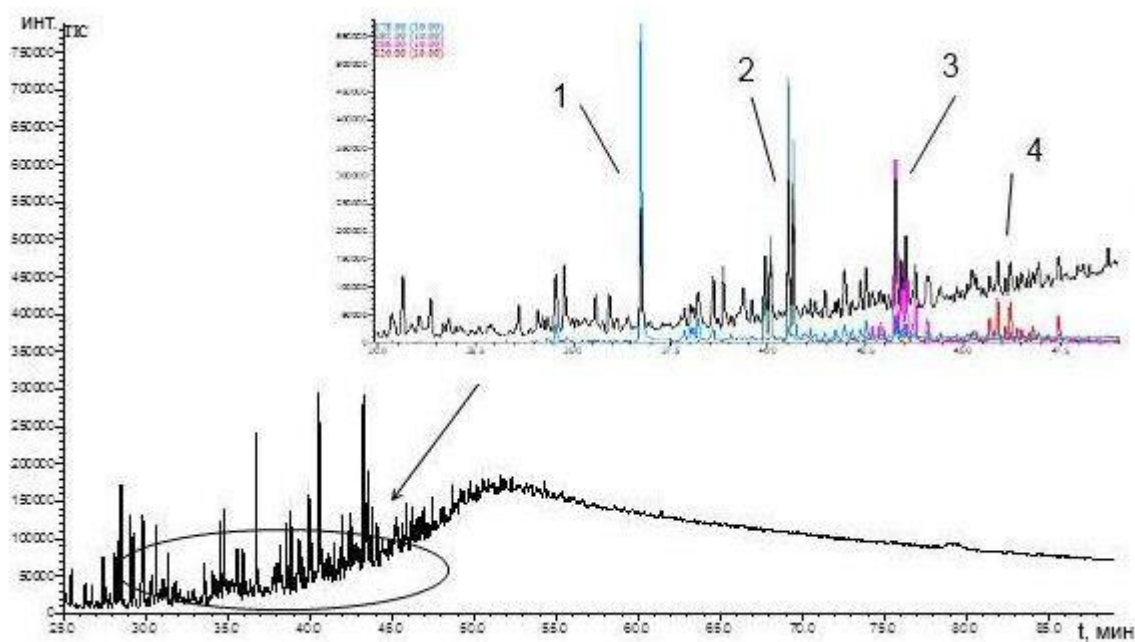
1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 28 – Хроматограмма фракции ПАУ нефти участка «Южное Хыльчуй»
(№ 817) в оптимизированных условиях пробоподготовки



1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 29 – Хроматограмма фракции ПАУ нефти участка «Варандей» (№ 818)
в оптимизированных условиях пробоподготовки

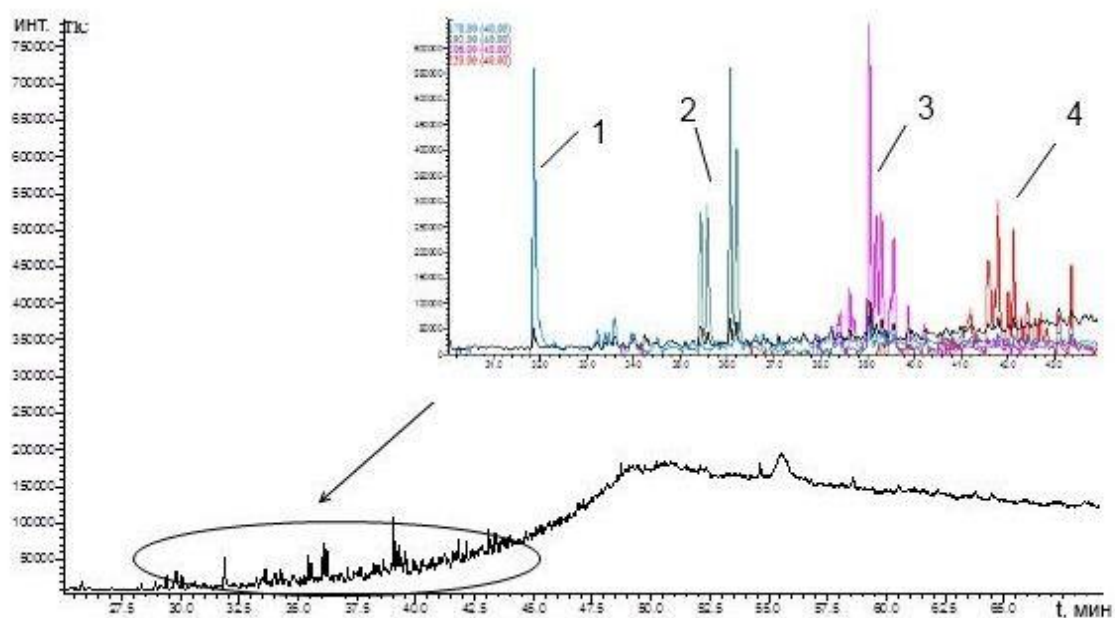


1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 30 – Хроматограмма фракции ПАУ нефти участка «Варандей»
(№ 1216) в оптимизированных условиях пробоподготовки

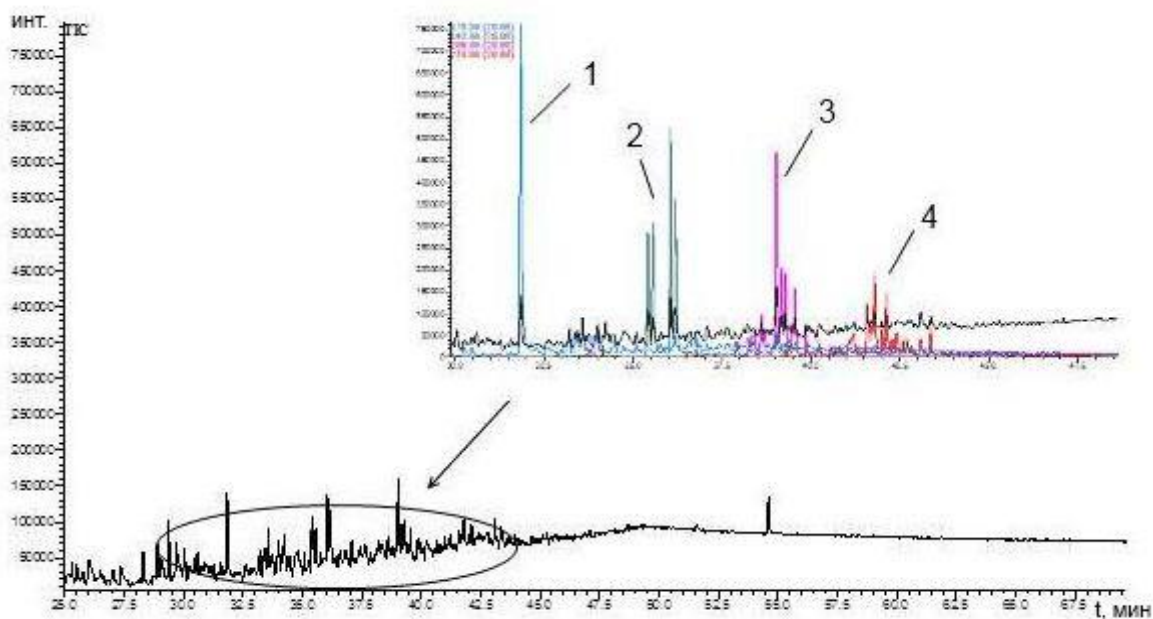
Как видно, трициклические конденсированные арены представлены в образцах нефти фенантrenom и его моно-, ди- и три метилпроизводными. В группе монометилпроизводных фенантрена идентифицированы 3-метилфенантрен, 2-метилфенантрен, 9-метилфенантрен и 1-метилфенантрен. Отсутствие метильных групп в других положениях объясняется отсутствием таковых в стероидах – природных источниках углеводородного ряда фенантрена при происхождении нефти [10].

В аналогичных условиях проводили определения ПАУ в продуктах переработки нефти – мазуте, дизельном топливе, риформатах, бензине (рисунки 31–32).



1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 31 – Хроматограмма фракции ПАУ мазута
Афипского нефтеперерабатывающего завода
в оптимизированных условиях пробоподготовки



1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

Рисунок 32 – Хроматограмма фракции ПАУ дизельного топлива
Афипского нефтеперерабатывающего завода
в оптимизированных условиях пробоподготовки

Как и в образцах нефтей, трициклические конденсированные арены в полученных образцах представлены в основном фенантrenom и его метилпроизводными.

Сырьем для получения риформатов являются легкие дистилляты, получаемые при первичной переработке нефти, в составе которых отсутствуют трициклические конденсированные арены (рисунок 33). При анализе риформатов и товарного бензина были обнаружены фенантрен, антрацен и их производные (рисунки 34–36), которые образуются на стадии технологического процесса каталитического риформинга и являются ПАУ не нефтяного происхождения.

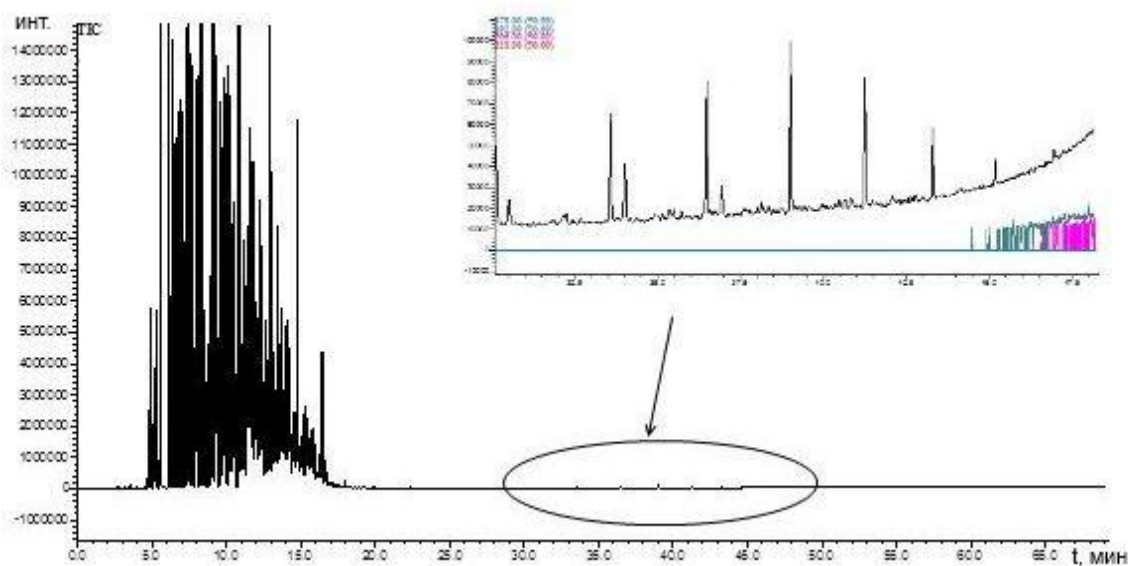
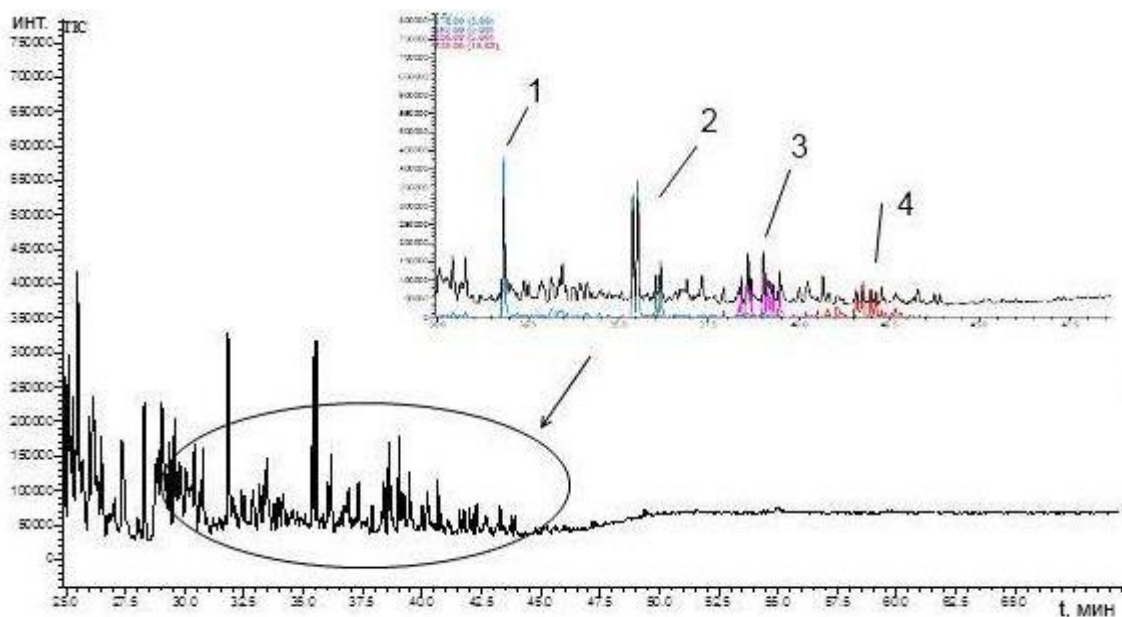
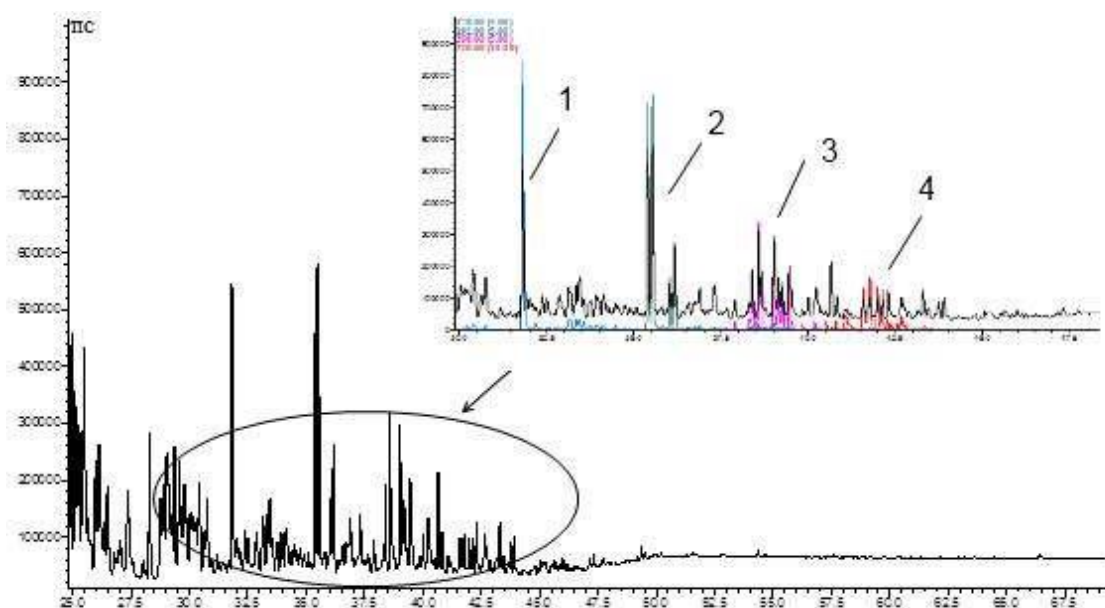


Рисунок 33 – Хроматограмма сырья риформинга НК 105–180°C



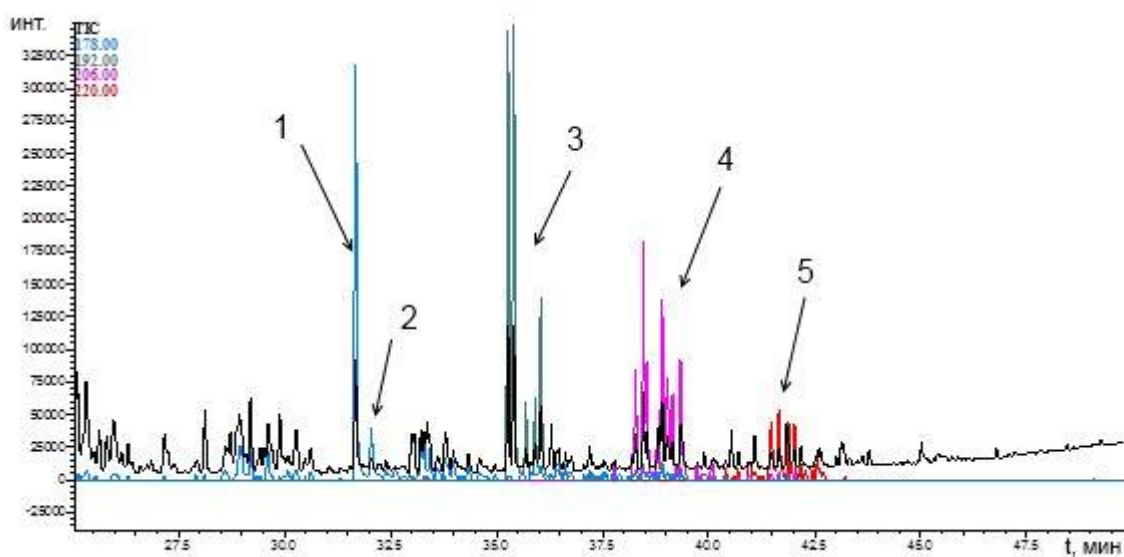
1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 34 – Хроматограмма фракции ПАУ риформата установки каталитического риформинга Л35/11-300 РНПЗ



1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 35 – Хроматограмма фракции ПАУ риформата установки каталитического риформинга Л35/5 РНПЗ



1 – фенантрен, 2– антрацен, 3–5 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 36 – Хроматограмма фракции ПАУ товарного бензина АИ-92 (ОАО «Роснефть»)

При сравнении хроматограмм различных образцов нефти видно, что в группе монометилпроизводных фенантрена интенсивность пиков 3МФ и 9МФ гораздо выше, чем 2МФ и 1МФ, и для всех образцов нефти наибольшей интенсивностью в группе диметилпроизводных обладает пик 2,5-диметилфенантрен, идентифицированный по библиотечному масс-спектру.

Анализ профилей хроматограмм мазута, дизельных топлив и нефтей показывает, что они идентичны.

Для образцов бензина и риформатов, полученных на разных установках каталитического риформинга, наблюдается значительное увеличение интенсивности 3МФ и 2МФ по отношению к остальными монометилпроизводным.

По результатам обработки полученных хроматограмм испытуемых образцов нефти и нефтепродуктов рассчитывалось содержание в них ПАУ – антрацена, фенантрена и его монометилпроизводных (таблица 6).

В ходе дальнейших исследований были проанализированы образцы нефтепродуктов, отобранные на разных стадиях технологического процесса переработки нефти Афипского НПЗ. Анализу подвергали исходное сырье, прямогонный бензин, бензин каталитического риформинга и товарный бензин АИ-92. На хроматограммах всех представленных образцов (рисунки 37–40), кроме бензина прямой перегонки, были идентифицированы фенантрен (m/z 178), антрацен (m/z 178) и их моно (m/z 192) -, ди (m/z 206) - и триметилпроизводные (m/z 220) фенантрена и антрацена.

Таблица 6 – Содержание ПАУ в образцах нефти и нефтепродуктов (n = 3, P = 0.95)

Образец	А, мг/л	Ф, мг/л	3МФ, мг/л	2МФ, мг/л	9МФ, мг/л	1МФ, мг/л
Нефть Западно- Сибирская	–	32.8±3.1	61.8±5.9	25.0±2.4	49.2±4.4	39.4±3.8
Нефть Троицко- Анастасиев- ская	–	37.9±3.7	58.1±5.7	30.1±2.9	45.2±4.5	50.2±4.8
Нефть станции «Новая жизнь»	–	39.2±1.2	50.4±1.2	36.5±1.3	46.1±1.2	42.3±1.3
Нефть образец № 818	–	220±12	142±9	110±10	184±11	139±11
Нефть образец № 817	–	270±12	213±13	180±11	247±11	189±12
Нефть образец № 1216	–	196±12	130±11	195±10	228±12	196±14
Мазут (АНПЗ)	–	31.2±2.6	50.7±2.2	26.4±2.1	45.1±1.2	37.4±2.5
Дизельное топливо (АНПЗ)	–	54.5±2.3	86±5	46±3.5	36.8±4.1	39.4±5.7
Дизельное топливо ОАО «НК “Роснефть”»	–	200±13	156±10	160±10	124±10	96.2±7.1
Риформат 35/5	2.9±0.8	91.8±3	132±2	124±2	23.1±2.5	48.8±1.2
Риформат 35/11-300	2.3±0.5	63.1±2.3	71.5±2.5	71.7±2.0	14.6±1.9	29.2±2.1
Бензин АИ-92	2.7±0.9	40±5	70±7	60±7	6.2±0.7	10±5.8

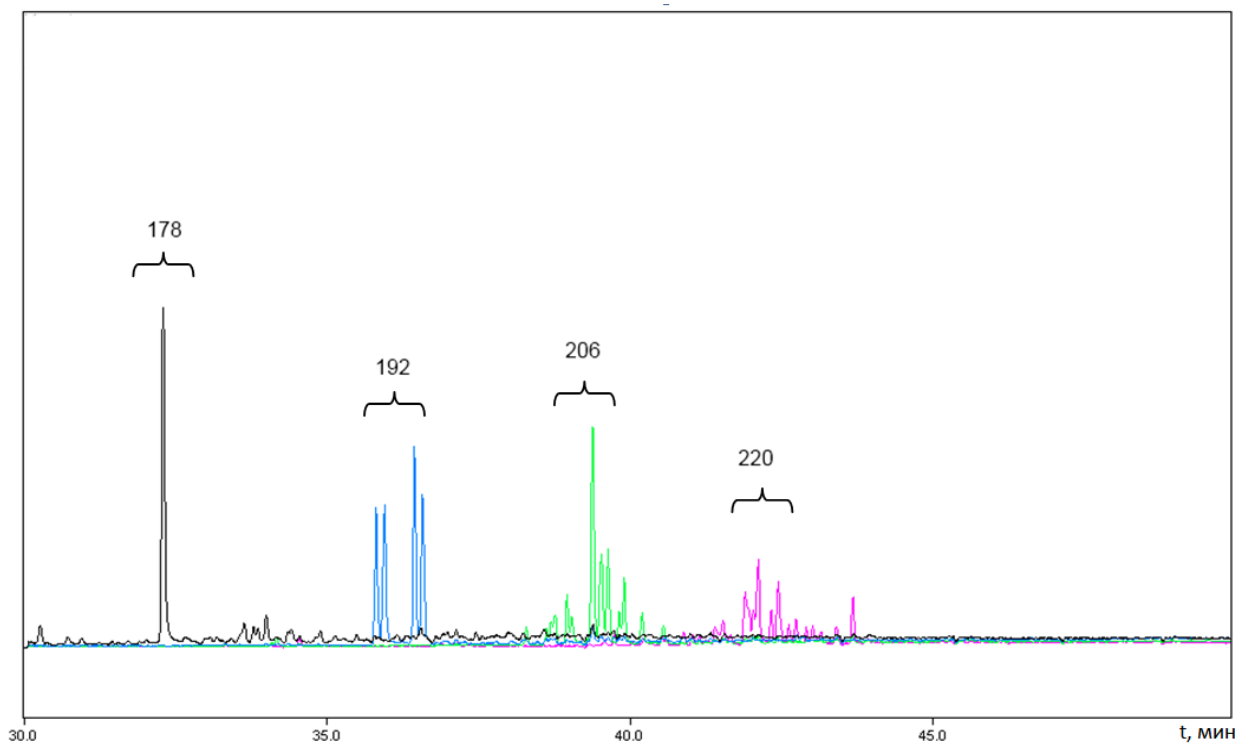


Рисунок 37 – Хроматограмма исходного образца нефти по характеристичным ионам определяемых веществ

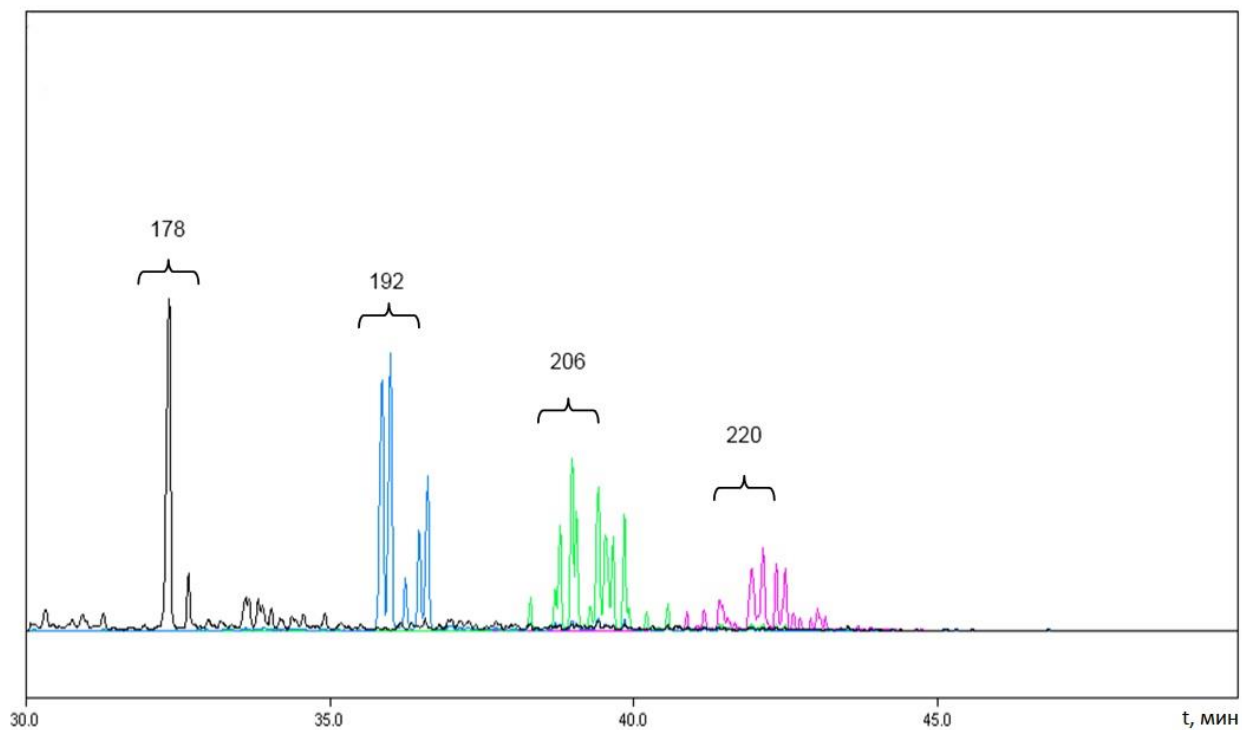


Рисунок 38 – Хроматограмма образца бензина каталитического риформинга по характеристичным ионам определяемых веществ

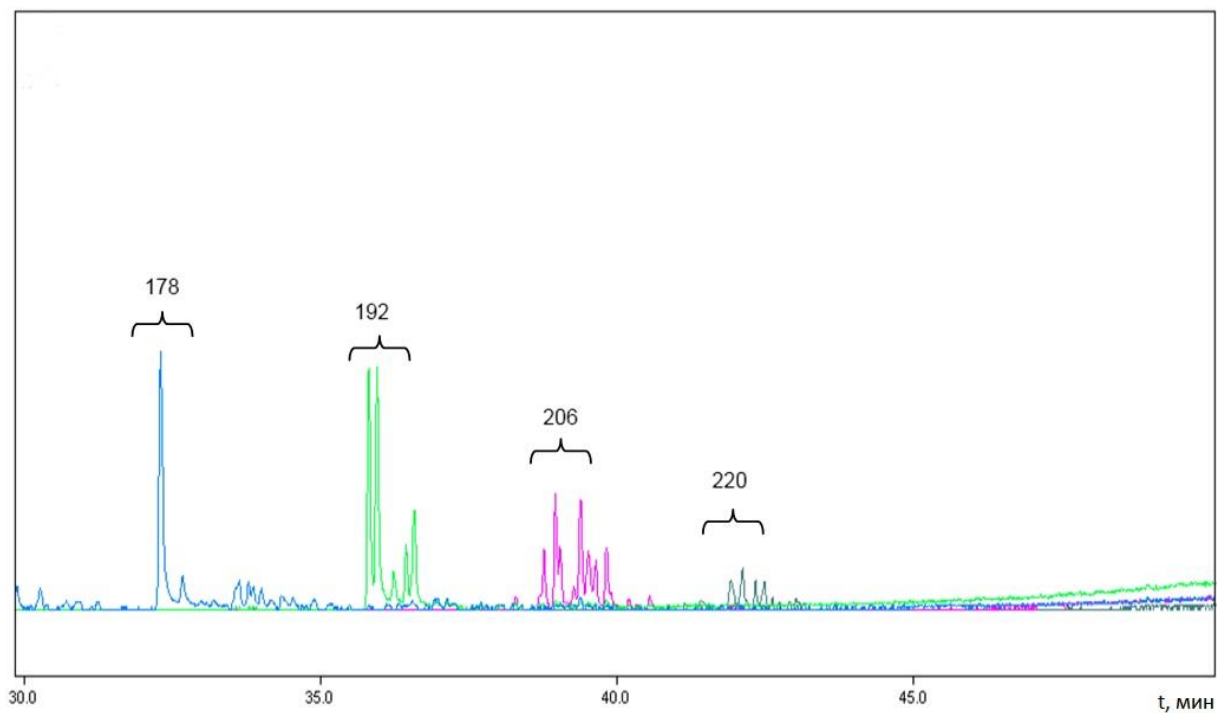


Рисунок 39 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 по характеристичным ионам определяемых веществ

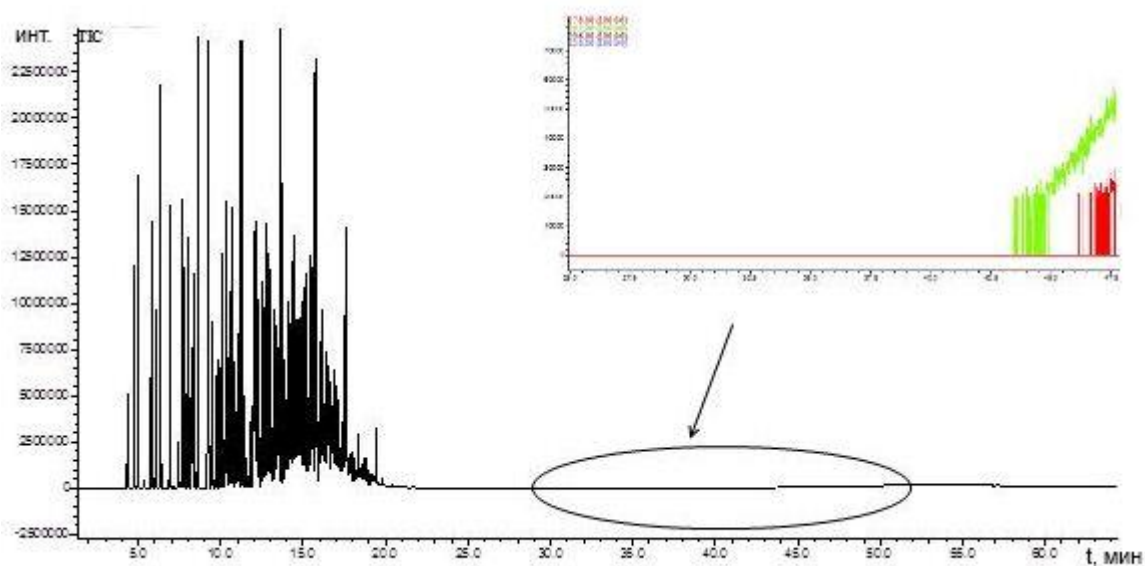


Рисунок 40 – Хроматограмма бензина прямой перегонки нефти по характеристичным ионам определяемых веществ

По результатам обработки полученных хроматограмм испытуемых образцов нефтепродуктов рассчитывали данные о содержании в них ПАУ – антрацена и фенантрена (таблица 7).

Таблица 7 – Содержание ПАУ в образцах нефтепродуктов, отобранных на разных стадиях технологического процесса переработки нефти Афипского НПЗ (n = 3, P = 0.95)

Название образца	Антрацен, мг/мл	Фенантрен, мг/мл
Нефть	–	0.037 ± 0.004
Бензин прямой перегонки нефти	–	–
Бензин каталитического риформинга	0.010 ± 0.001	0.061 ± 0.006
Бензин АИ-92	0.008 ± 0.001	0.045 ± 0.005

Как видно из таблицы, подавляющее количество ПАУ, содержащихся в бензине, образуется на стадии каталитического риформинга.

2.3.1 Определение ПАУ в нефтепродуктах, измененных в процессе их взаимодействия с окружающей средой

Нормативным требованием к товарным автомобильным бензинам является температура выкипания их в диапазоне температур 30–205°C [161]. Выполнение данного условия, по-видимому, подразумевает отсутствие в бензинах ПАУ, так как они имеют температуру кипения выше 340°C и не попадают в бензиновые фракции при ее перегонке. Очевиден факт образования полициклических ароматических углеводородов в процессах вторичной переработки нефтепродуктов, таких как каталитический риформинг и каталитический крекинг.

Содержания ароматических углеводородов в бензинах каталитического риформинга составляют 60–70%, из-за чего они имеют утяжеленный состав и не применяются в чистом виде. При производстве бензина этот компонент смешивают с легкими бензиновыми фракциями (прямогонными фракциями нефти), изомеризатами, алкилатами. Преимущественно полициклические арены образуются при каталитическом риформинге нефти в процессе термических превращений ароматических углеводородов в полициклические арены, которые, вследствие их термической стабильности, накапливаются и обнаруживаются в составе измененного бензина. Присутствие следов полициклических ароматических углеводородов в бензине каталитического крекинга объясняется использованием в качестве исходного сырья тяжелых дистиллятов нефти.

Несмотря на присутствие этих компонентов в бензинах для двигателя внутреннего сгорания, данные о наличии и нормировании в них полициклических конденсированных аренов в нормативных документах на методы испытаний отсутствуют. Как показывают наши экспериментальные и литературные данные [7, 8], существует однозначная зависимость между наличием этих соединений в выхлопных газах и их количеством в автомобильных бензинах. Для установления данного факта нами проводились исследования по определению ПАУ в нефтепродуктах, измененных в процессе их взаимодействия с окружающей средой.

Исследования проводили на газовом хромато-масс-спектрометре «ShimadzuGC-2010» с детектором «GCMS-QP2010 Plus» в следующих условиях:

- кварцевая капиллярная колонка Quadrex 5MS (30м×0.25мм, толщина фазы 0.25 мкм);
- газ-носитель – гелий, поток в колонке 0.65 мл/мин;
- объем пробы – 0.5 мкл;

– детектирование по полному ионному току (в диапазоне масс ионов 33–300), а также по селективно заданным ионам, значения m/z которых равны: 128, 142, 156, 178, 192, 206, 220;

– температура ионного источника 250°C, температура интерфейса – 280°C;

– задержка на время выхода растворителя 4 мин;

– температура испарителя – 270°C;

– температурная программа анализа: (50°C) – 5 мин; повышение температуры 10 град/мин до 285°C;

– время анализа – 70 мин.

Расшифровку полученных масс-спектров веществ проводили по электронным библиотекам «Wiley 8 mass spectral library» и «NIST-05», интегрированным в программно-аппаратный комплекс прибора.

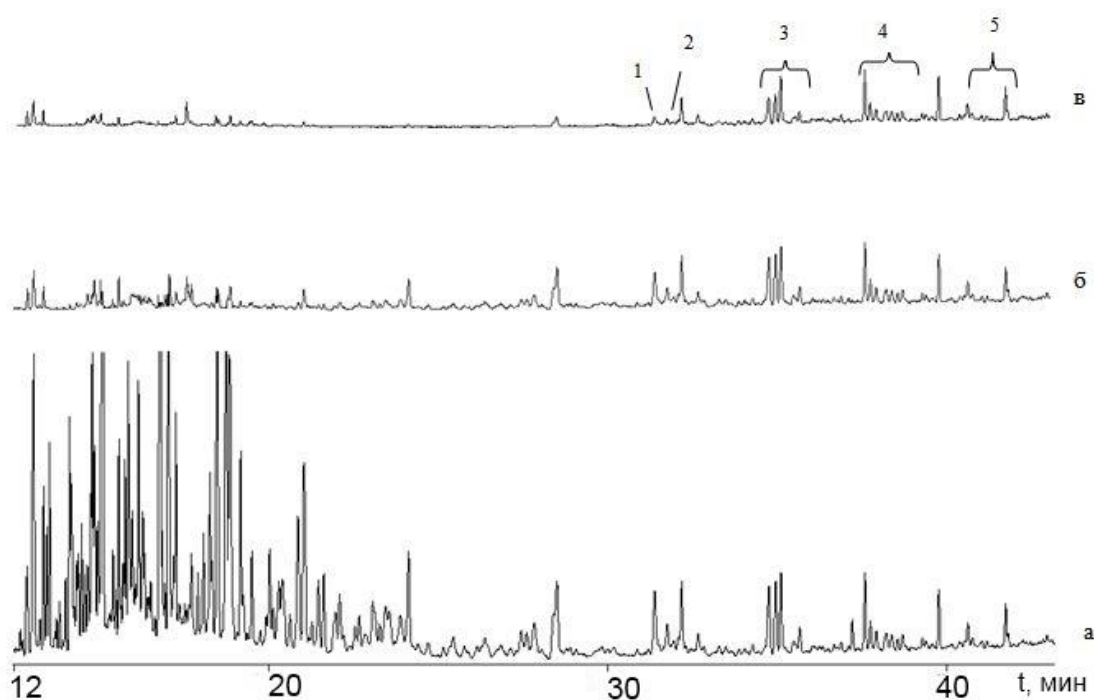
Для идентификации конденсированных аренов в испаренных автомобильных бензинах фильтровальную бумагу смачивали образцами бензинов, закрепляли в зажиме и оставляли в вытяжном шкафу на 20 минут. По истечении времени отрезали тонкую полоску бумаги и экстрагировали бензин хлороформом.

Пробы получали выдерживанием образцов при следующих условиях [162]:

- 1) 20 мин на воздухе;
- 2) 40 мин на воздухе;
- 3) 20 мин при 40°C;
- 4) 40 мин при 40°C ;
- 5) 70 мин при 40°C;
- 6) 20 мин при 50°C;
- 7) 40 мин при 80°C;
- 8) 20 мин при 110°C.

Основным процессом, определяющим изменения качественного состава нефтепродуктов в результате обычного термического воздействия в интервале

температур до 300°C, является испарение более легких и концентрирование тяжелых компонентов [163]. На рисунке 41 приведены хроматограммы исходного и измененного в процессе испарения (40 и 80°C) автомобильного бензина АИ-95. В отличие от исходного (а), на хроматограммах образцов испаренного бензина (б и в) отсутствуют ярко выраженные пики моно- и бициклических ароматических углеводородов, но при этом увеличивается относительное содержание трициклических конденсированных аренов.

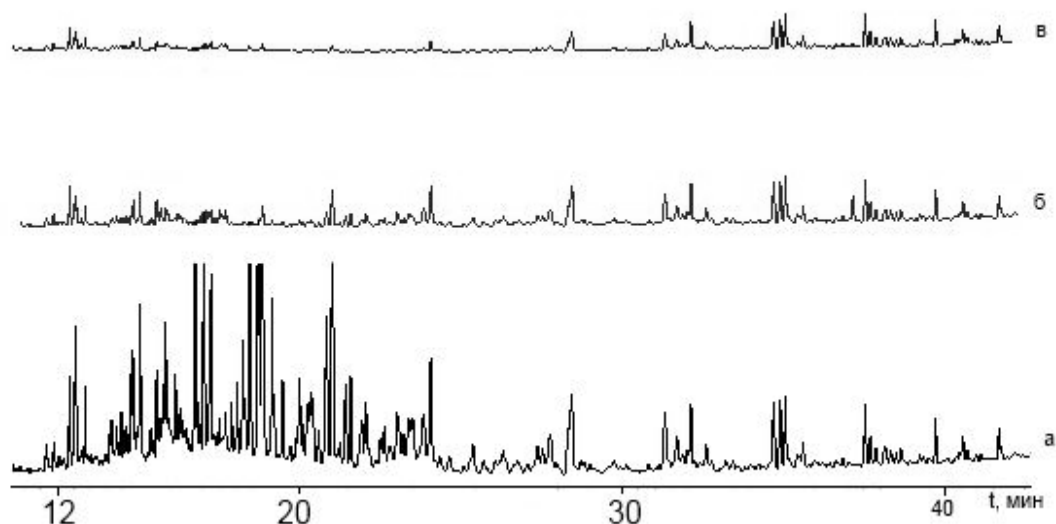


1 – фенантрен, 2 – антрацен, 3–5 – пики, соответствующие моно-, ди- и триметилпроизводным фенатрена и антрацена

Рисунок 41 – Хроматограммы образцов бензина АИ-95
(а – исходного, б – измененного в течение 20 мин при 40°C,
в – измененного в течение 20 мин при 80°C)

Аналогичная картина наблюдается при анализе хроматограмм исходного и измененного в процессе испарения образцов автомобильного бензина АИ-92 (рисунке 42). Это объясняется тем, что происходит испарение более летучих

компонентов бензинов, а полициклические ароматические углеводороды, входящие в их состав и менее подверженные качественным и количественным изменениям, накапливаются в этих условиях.



1 – фенантрен, 2 – антрацен, 3–5 – пики, соответствующие моно-, ди- и триметилпроизводным фенатрена и антрацена

Рисунок 42 – Хроматограммы образцов бензина АИ-92
(а – исходного, б – измененного в течение 20 мин при 40°С,
в – измененного в течение 20 мин при 80°С)

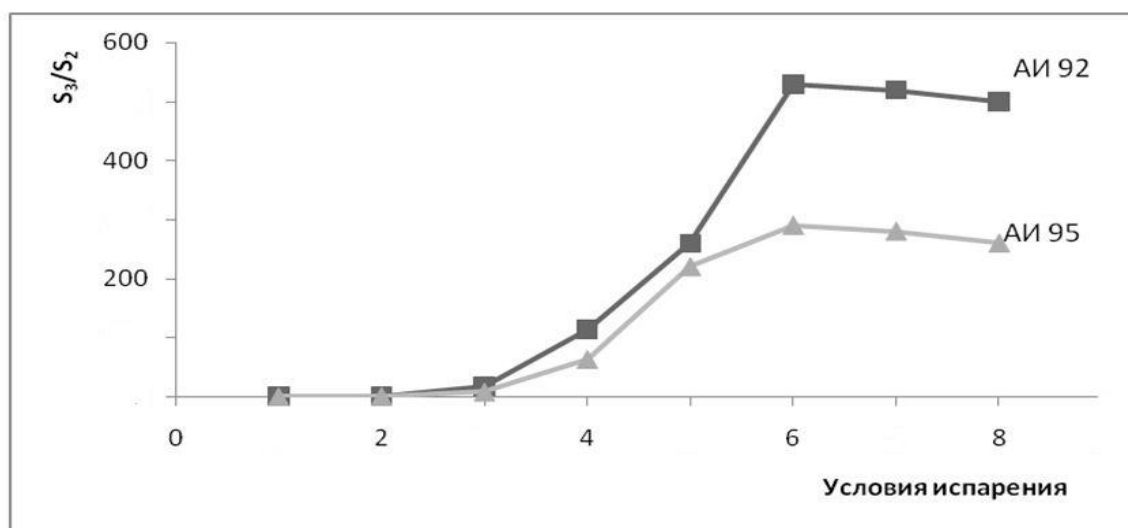
Высокая устойчивость ПАУ в измененных автомобильных бензинах объясняется, в первую очередь, высокой температурой кипения и стойкостью к окислению кислородом воздуха относительно других углеводородов, входящих в состав нефтепродуктов.

В дальнейшем, с учетом полученных данных, для каждой стадии испарения образца бензина проводили количественную оценку содержания в них комплекса ПАУ методом ГХ-МС в режиме полного ионного тока. Были рассчитаны суммарные площади пиков три- и бициклических конденсированных аренов (S_3 и S_2 соответственно) (таблица 8).

Таблица 8 – Соотношение S_3/S_2 для бензинов в зависимости от степени испарения

№ п/п	Условия испарения образца бензина		Марка бензина	
	время, мин	температура, °С	АИ-92	АИ-95
1	20	на воздухе	0.3 ± 0.03	0.13 ± 0.01
2	40	на воздухе	1.2 ± 0.1	0.42 ± 0.04
3	20	40	18 ± 2	7.7 ± 0.8
4	40	40	114 ± 11	63 ± 6
5	70	40	260 ± 15	220 ± 12
6	20	50	530 ± 45	290 ± 20
7	40	80	520 ± 40	280 ± 18
8	20	110	510 ± 35	260 ± 16

Для автомобильных бензинов марок АИ-92 и АИ-95 были построены графики зависимостей параметра S_3/S_2 от условий испарения бензина (рисунок 43).



1 – 20 мин на воздухе; 2 – 40 мин на воздухе; 3 – 20 мин при 40°С;
 4 – 40 мин при 40°С; 5 – 70 мин при 40°С; 6 – 20 мин при 50°С;
 7 – 40 мин при 80°С; 8 – 20 мин при 110°С

Рисунок 43 – Зависимость величины S_3/S_2 от условий испарения бензинов

Как видно из рисунка, присутствие в образцах бензинов высококипящих соединений приводит к тому, что при испарении более легких алкилнафталинов отношение S_3/S_2 сначала возрастает до максимального значения (точка б), а затем начинает уменьшаться по причине испарения метилпроизводных трициклических конденсированных аренов.

Результаты проведенных нами анализов образцов подтверждают наличие в них би- и трициклических конденсированных аренов, причем характер изменения отношения площадей их пиков в бензинах разных марок является индивидуальной характеристикой технологии переработки исходного сырья. Данный факт обусловлен тем, что трициклические ароматические углеводороды в нефти представлены главным образом фенантеном и его многочисленными метильными производными, тогда как антрацен образуется на этапе вторичной переработки нефти [3, 4]. Поэтому, по отношению концентраций фенантена и антрацена можно судить о технологии переработки исходного сырья.

Известны работы [2, 7, 63, 164], в которых, с учетом термической стабильности ПАУ, предлагаются варианты возможных идентификационных признаков термически измененных нефтепродуктов на основе анализа их количественных соотношений. Так, в работе [7] показано, что максимальные значения отношения высоты мультиплета, соответствующего преимущественно алкилпроизводным фенантена и антрацена к высоте мультиплета, соответствующего алкилпроизводным нафталина для среднестиллятных нефтепродуктов (дизельных и печных топлив, керосинов) не превышает 0.45. Нами оценивались изменения отношений площадей пиков фенантена и антрацена в различных образцах бензинов, претерпевших изменения во времени и при различных температурах (таблица 8). Установлено, что, независимо от степени испарения для каждой партии бензина отношение площадей пиков фенантена и антрацена в них остается практически постоянным: 5.2 ± 0.5 для образца бензина марки АИ-92 и 7.5 ± 0.5 – для образца АИ-95.

Таблица 8 – Отношение аналитических сигналов фенантрена и антрацена в образцах бензинов (n = 3, P = 0.95)

N п/п	Условия испарения образца бензина		Марка бензина	
	время, мин	температура, °С	АИ-92	АИ-95
1	20	на воздухе	5.6 ± 0.6	7.2 ± 0.7
2	40	на воздухе	5.0 ± 0.5	7.5 ± 0.8
3	20	40	5.4 ± 0.5	7.6 ± 0.8
4	40	40	5.1 ± 0.5	7.7 ± 0.8
5	70	40	5.1 ± 0.5	7.6 ± 0.8
6	20	50	5.1 ± 0.5	7.5 ± 0.7
7	40	80	5.2 ± 0.5	7.4 ± 0.7
8	20	110	5.3 ± 0.5	7.5 ± 0.8

2.3.2 Оценка содержаний ПАУ в продуктах сгорания автомобильных бензинов

Введенные в России с 2008 года европейские стандарты качества моторных топлив призваны, в первую очередь, улучшить экологическую ситуацию воздушных сред населенных пунктов и территорий за счет снижения выбросов в атмосферу вредных веществ (неотработанных углеводородов) [37]. Выпускаемые российскими НПЗ марки бензинов соответствуют в настоящее время стандартам Евро-3 – Евро-5.

Одним из нормируемых показателей стандартов Евро-3 – Евро-5 является содержание в выхлопных автомобильных газах ароматических углеводородов. С другой стороны, в эту группу веществ не входят полициклические ароматические углеводороды, которые могут входить в состав автомобильных бензинов и являются сильными канцерогенами и мутагенами. При получении высокооктановых бензинов, соответствующих

вышеперечисленным стандартам, часто используются технологии и различные присадки, в результате чего в их составах появляются ПАУ. Их присутствие, в первую очередь, обусловлено применением технологии производства бензина с использованием процесса каталитического риформинга [5–6].

Введение в 2008 году технического регламента [37] показало, что нефтеперерабатывающая промышленность России пока не готова к его применению, так как доля высококачественного топлива в структуре их производства очень мала. Значительная часть нефтепродуктов, в том числе и высококачественных, идет на экспорт. Одной из причин отставания Российской нефтеперерабатывающей отрасли является наличие в стране устаревшего фонда транспортных средств, который вынуждает производителей бензинов «подстраиваться» и не позволяет реализовать в достаточной мере поставленные экологические задачи [165].

Несмотря на существование прямой зависимости содержания ПАУ в автомобильных выбросах от их количества в автомобильных бензинах [7–8], на сегодняшний день в существующих нормативных документах, включая стандарты Евро, не нормируется содержание ПАУ в бензинах [9]. Для оценки содержания ПАУ в бензинах различных производителей методом ГХ-МС проводили исследования коммерческих бензинов известных в России производителей.

Объектами исследования были товарные автомобильные бензины марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98 различных производителей: ОАО «НК «Роснефть»», ОАО «Лукойл», ОАО АНК «Башнефть», ОАО «Газпромнефть», ОАО «Газпром», ОАО «ТНК». Бензины отобраны на АЗС производителей в 2014 году в г. Краснодаре. Бензины компаний ОАО «Газпром» и ОАО «НК «Роснефть»» по предъявленным документам соответствовали стандарту Евро-3, бензин марки ОАО «ТНК» – Евро-4, остальные – Евро-5.

Хроматограммы исследованных образцов были получены в одинаковых условиях при детектировании по соответствующим основным (молекулярным)

ионам анализируемых веществ. На рисунке 44 представлена хроматограмма бензина АИ-92 (ОАО «ТНК»).

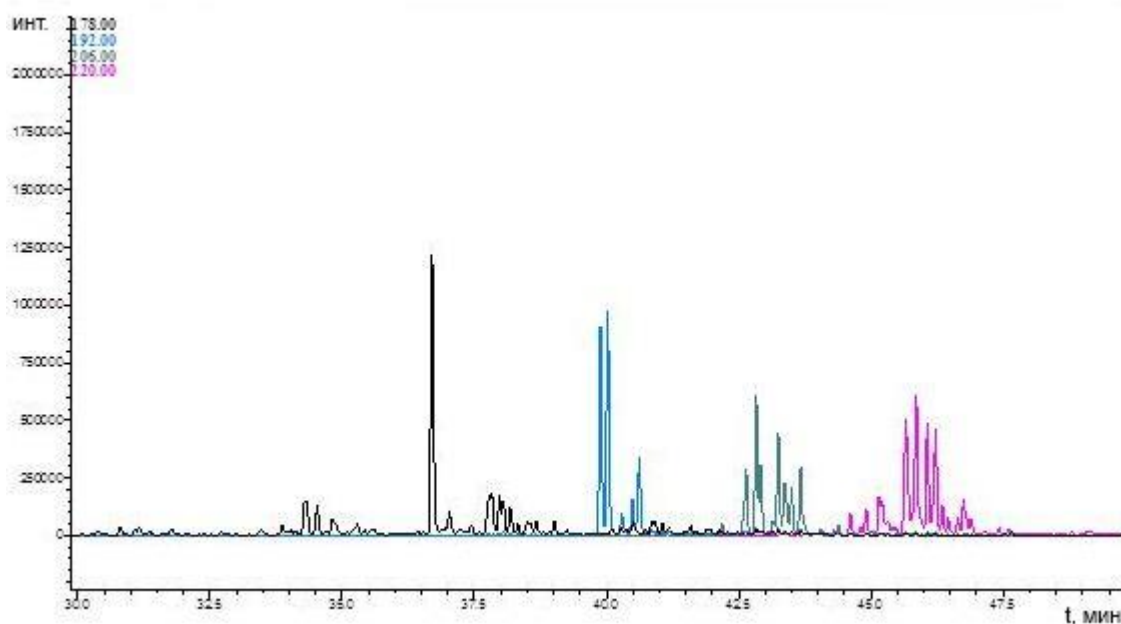


Рисунок 44 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 (ОАО «ТНК») по характеристичным ионам определяемых веществ

Как видно из хроматограммы, в образце анализируемого образца бензина присутствуют трициклические конденсированные арены, которые представлены фенантроном, антраценом и их метилпроизводными. Проведенные хроматографические исследования показали наличие во всех испытанных образцах бензинов различных марок и производителей ПАУ, содержания которых совпадают по качественному составу, но различаются по количественному содержанию (рисунки 45–55).

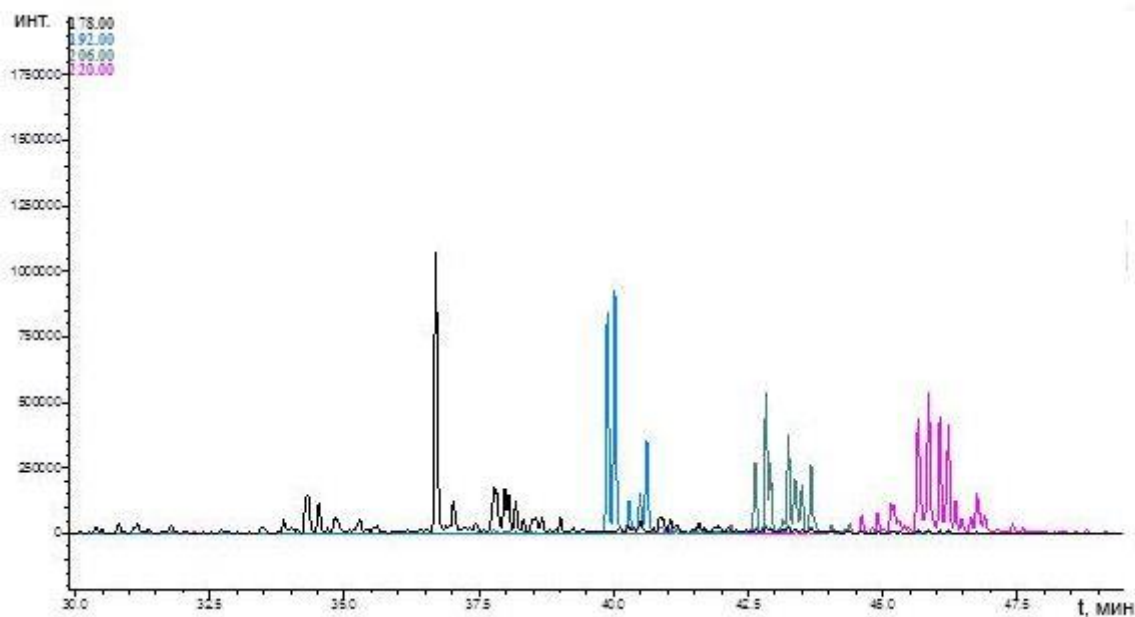


Рисунок 45 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 (ОАО «Лукойл») по характеристичным ионам определяемых веществ

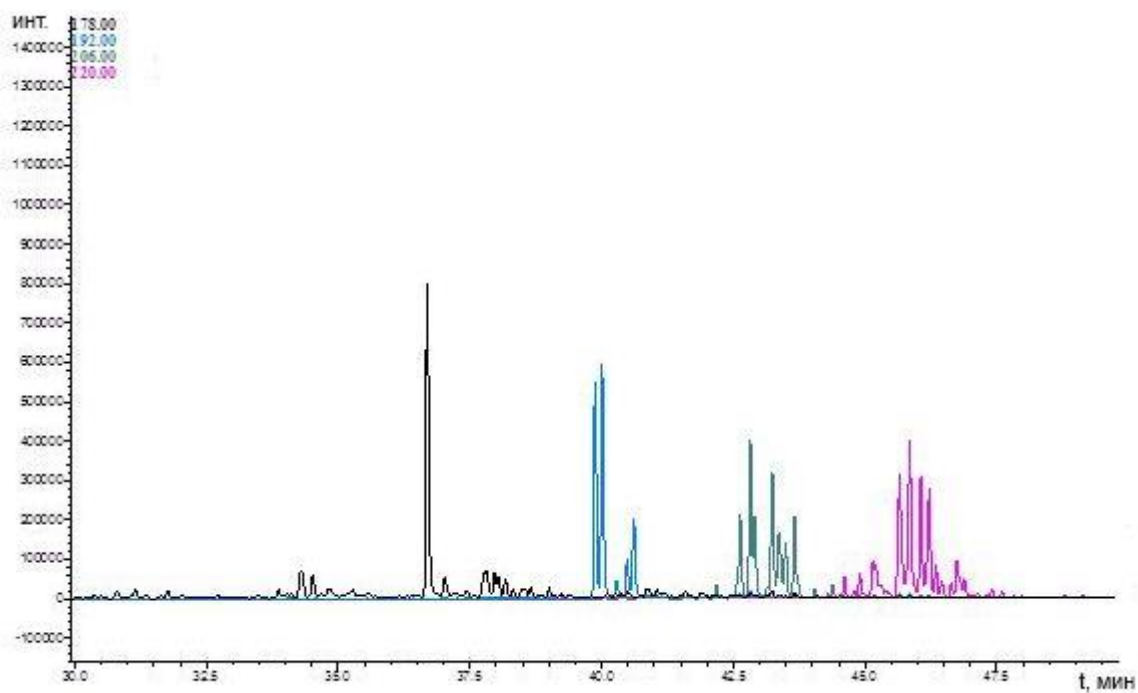


Рисунок 46 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 (ОАО «Роснефть») по характеристичным ионам определяемых веществ

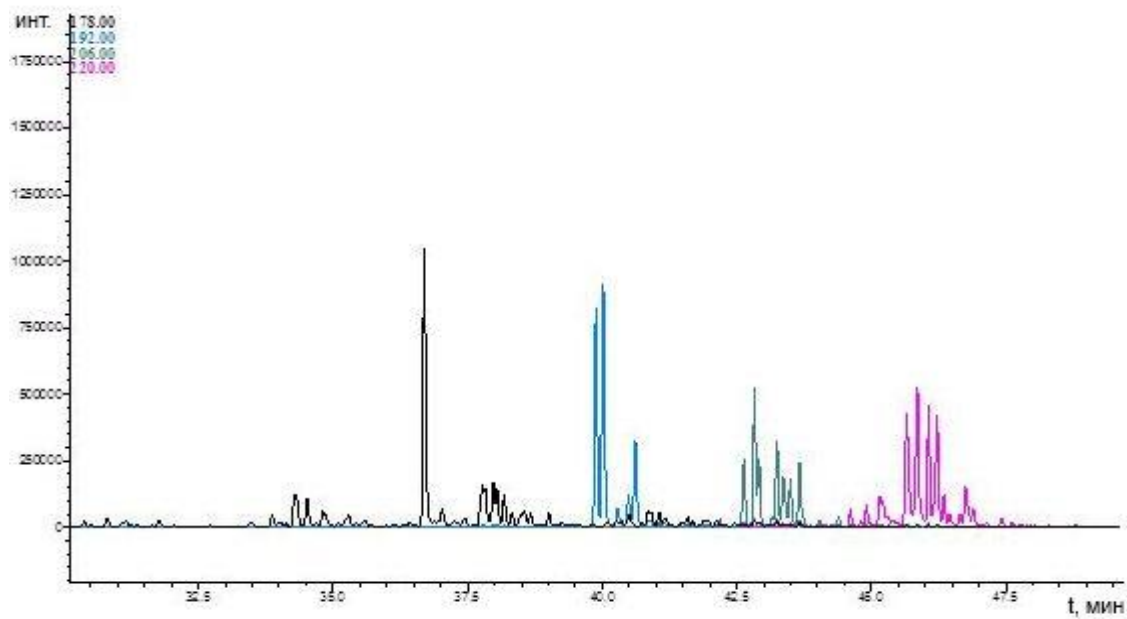


Рисунок 47 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 (ОАО «Газпром») по характеристичным ионам определяемых веществ

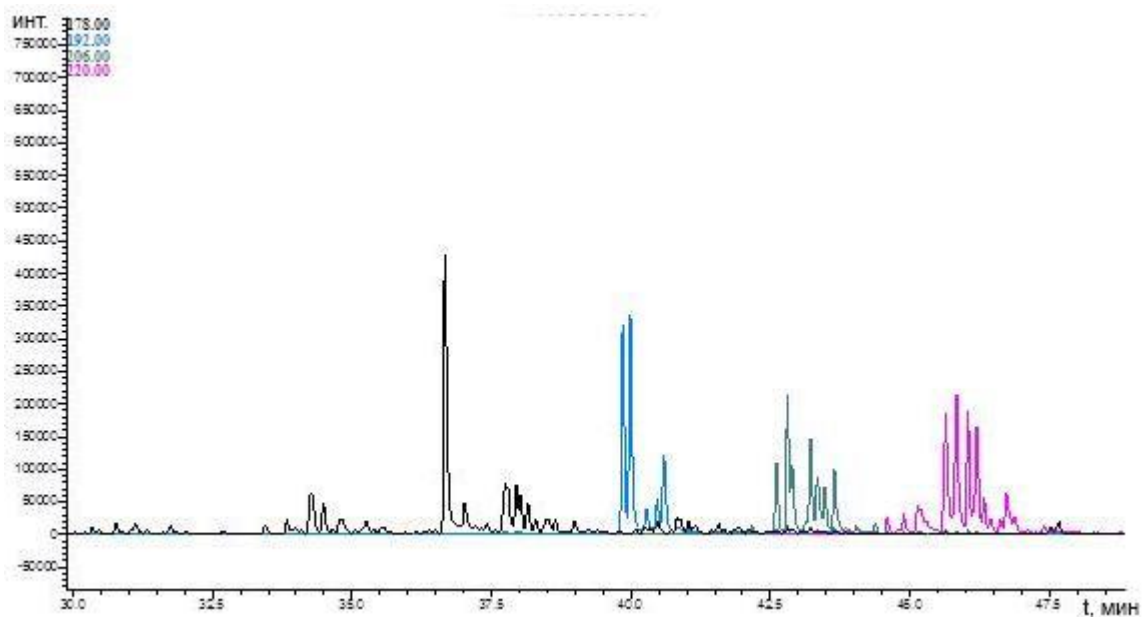


Рисунок 48 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 (ОАО «Газромнефть») по характеристичным ионам определяемых веществ

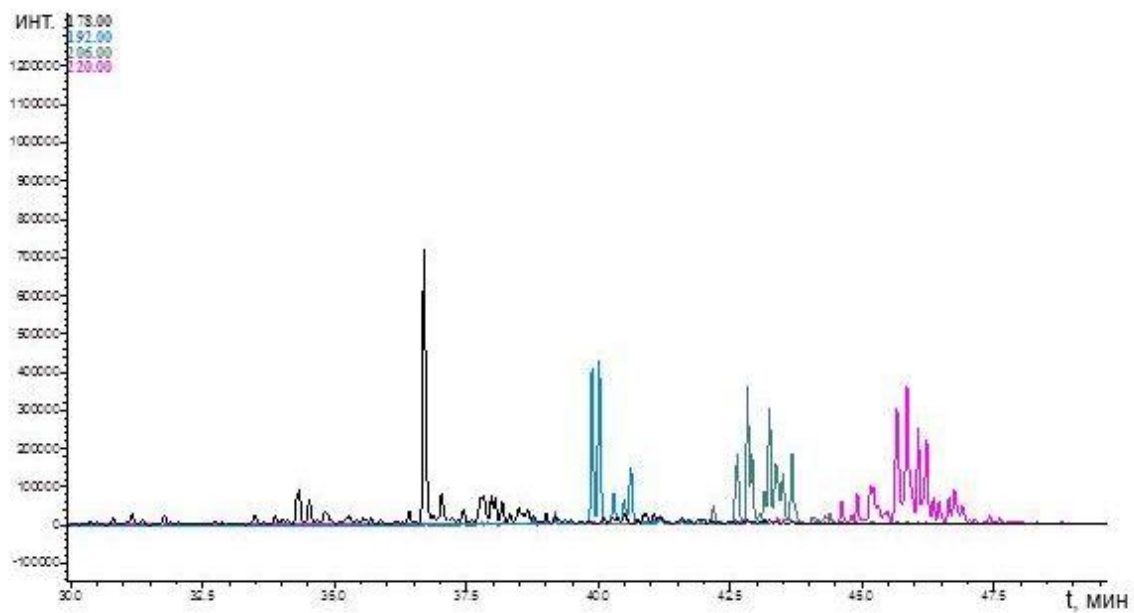


Рисунок 49 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 (ОАО «Башнефть») по характеристичным ионам определяемых веществ

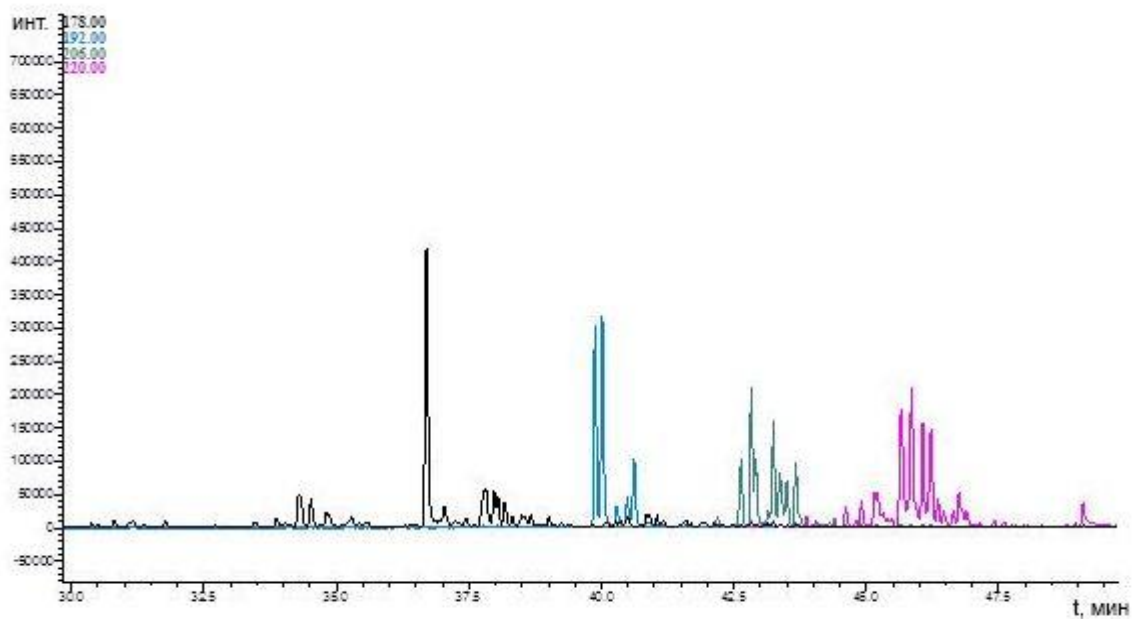


Рисунок 50 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-95 (ОАО «ТНК») по характеристичным ионам определяемых веществ

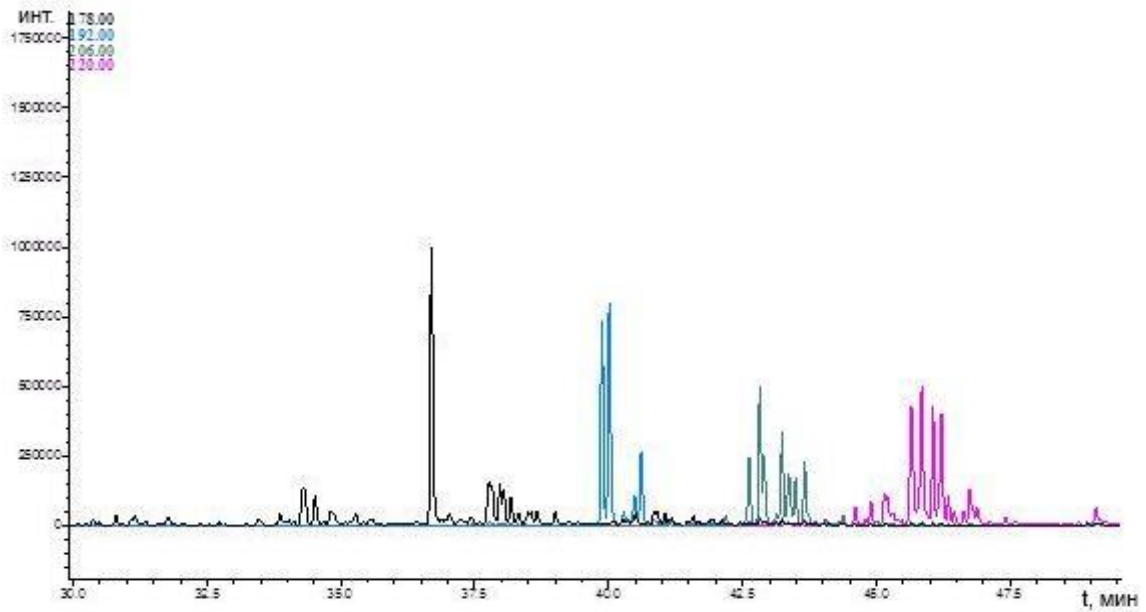


Рисунок 51 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-95 (ОАО «Лукойл») по характеристичным ионам определяемых веществ

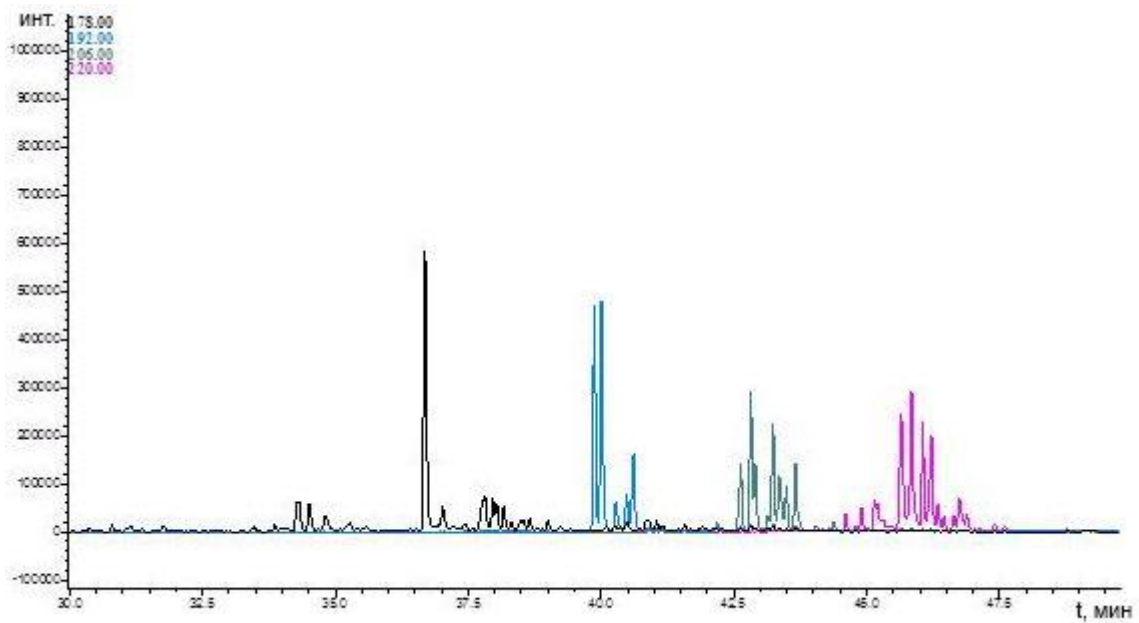


Рисунок 52 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-95 (ОАО «Роснефть») по характеристичным ионам определяемых веществ

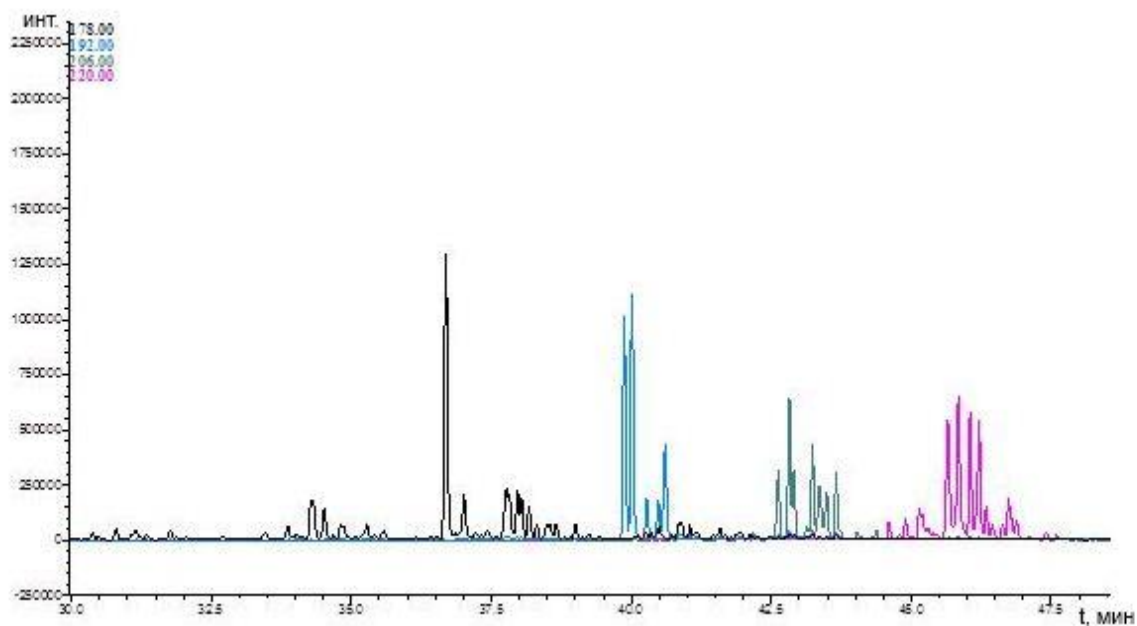


Рисунок 53 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-95 (ОАО «Газпромнефть») по характеристичным ионам определяемых веществ

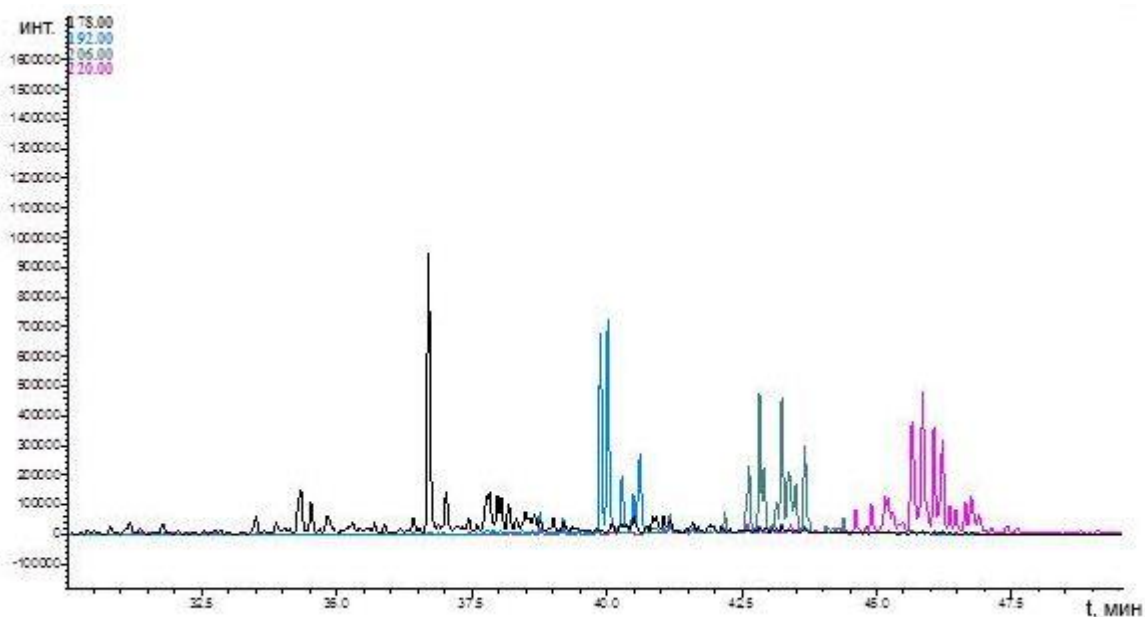


Рисунок 54 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-95 (ОАО «Башнефть») по характеристичным ионам определяемых веществ

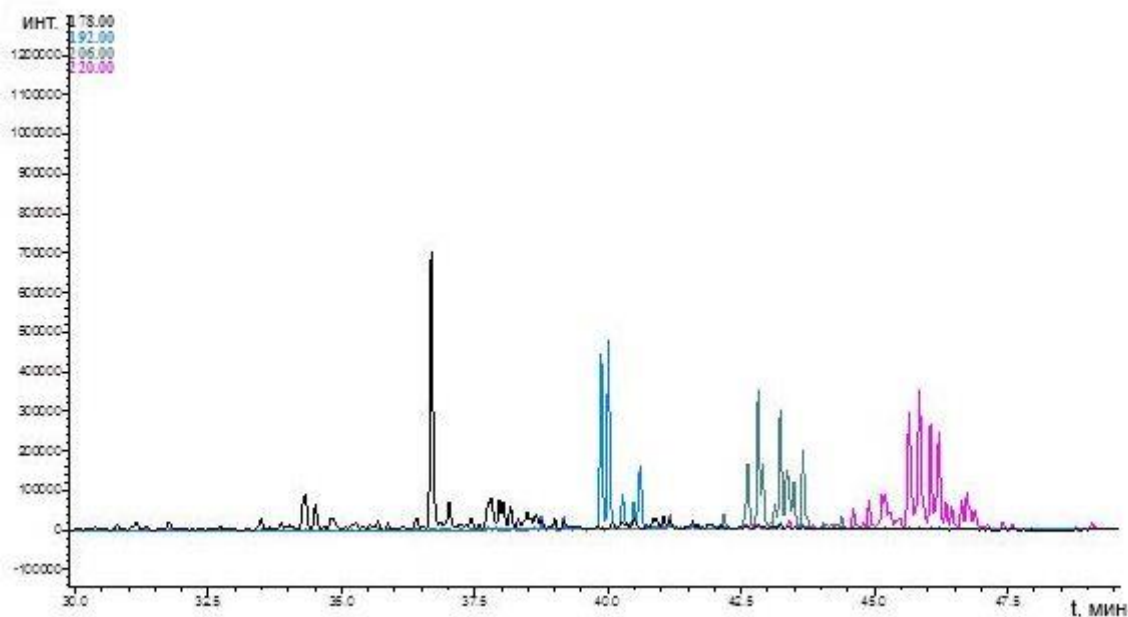


Рисунок 55 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-98 (ОАО «Башнефть») по характеристичным ионам определяемых веществ

Монометилпроизводные ПАУ представлены на хроматограммах 5 пиками, которые были идентифицированы как 1-метилфенантрен, 2-метилфенантрен, 2-метилантрацен (2-МА), 3-метилфенантрен, 9-метилфенантрен. Наибольшая интенсивность пиков наблюдается для 2-МФ и 3-МФ, наименьшая – для 9-МФ и 2-МА. В комплекс диметилпроизводных трициклических конденсированных аренов входят семь веществ, из которых наиболее интенсивным является пик, характерный для 2,5-диметилфенантрена. Группа триметилпроизводных трициклических конденсированных аренов состоит из нескольких пиков различной интенсивности. По результатам хроматографических исследований образцов бензинов различных марок и производителей были определены содержания фенантрена (Ф) и его метилпроизводных (таблица 9).

Таблица 9 – Содержания трициклических конденсированных аренов в образцах бензинов (n = 3, P = 0.95)

Производитель	Марка бензина	Концентрация, мг/л					
		Ф	А	1-МФ	2-МФ	3-МФ	9-МФ
ОАО «Лукойл»	АИ-92	108±12	9.3±1.2	50.1±6.2	177±21	153±18	26.4±3.2
	АИ-95	44.6±5.9	1.2±0.2	17.2±2.2	79.2±9.1	66.3±7.1	6.9±0.9
ОАО «Газпром»	АИ-92	51.4±6.2	1.2±0.2	24.7±3.3	110±14	90.2±6.8	12.5±1.7
	АИ-95	56.2±5.6	2.1±0.3	26.1±2.6	113±11	94.7±9.5	14.6±1.4
ОАО «Газпром Нефть»	АИ-92	54.9±7.1	5.1±0.7	24.5±3.1	121±15	94.6±7.3	9.6±1.2
	АИ-95	58.6±8.2	4.3±0.6	29.2±4.1	109±15	91.1±6.7	14.6±2.1
ОАО «Роснефть»	АИ-92	77.9±9.3	2.5±0.3	41.6±1.8	151±18	126±15	22.7±2.7
	АИ-95	52.4±6.8	2.1±0.3	23.5±3.1	71.7±9.3	78.5±9.4	14.1±1.8
ОАО «ТНК»	АИ-92	51.9±7.7	1.9±0.3	23.5±3.6	81.1±9.5	81.3±8.2	15.7±2.3
	АИ-95	41.3±5.7	1.4±0.2	17.6±2.5	78.1±9.1	63.9±8.8	11.1±1.5
ОАО «АНК «Башнефть»»	АИ-92	102 ±12	2.3±0.3	32.7±3.8	125±15	98.1±7.7	17.7±2.1
	АИ-95	109±14	1.9±0.3	26.4±3.4	120±15	100±13	20.4±2.7

Максимальная концентрация фенантрена в бензинах марки АИ-92 определена в образцах компаний ОАО АНК «Башнефть» и ОАО «Лукойл» (таблица 10). Высокое содержание фенантрена и его производных в бензинах, по-видимому, связано с преобладанием в данном нефтепродукте компонентов каталитического риформинга, косвенным подтверждением чего являются повышенные содержания в них 2-МФ и 3-МФ по сравнению с остальными метилпроизводными.

Для всех образцов бензина устанавливались отношения концентраций фенантрена к антрацену и его монометилпроизводным. Полученные отношения фенантрена к 2-метилфенантрону и 3-метилфенантрону для всех образцов находятся в интервале 0.4–1.1, а фенантрена к 9-метилфенантрону и 1-метилфенантрону – 3.3–5.8 и 1.8–4.1, отношения фенантрена к антрацену – в диапазоне 10.8–56.5 (таблица 10).

Таблица 10 – Отношение концентраций фенантрена к трициклическим конденсированным аренам

Производитель	Ф:А		Ф:1МФ		Ф:2МФ		Ф:3МФ		Ф:9МФ	
	АИ-92	АИ-95	АИ-92	АИ-95	АИ-92	АИ-95	АИ-92	АИ-95	АИ-92	АИ-95
ОАО «ТНК»	27.21	29.35	2.20	2.34	0.64	0.53	0.64	0.65	3.31	3.72
ОАО «Роснефть»	30.10	24.75	1.87	2.23	0.52	0.73	0.62	0.67	3.42	3.45
ОАО «Лукойл»	11.62	35.67	2.15	2.59	0.61	0.56	0.71	0.67	4.09	6.39
ОАО «Газпром»	42.48	27.69	2.07	2.15	0.47	0.50	0.57	0.59	4.09	3.84
ОАО «АНК «Башнефть»»	42.85	56.50	3.13	4.13	0.82	0.90	1.04	1.08	5.71	5.33
ОАО «Газпром Нефть»	10.75	13.63	2.24	2.00	0.45	0.53	0.58	0.64	5.78	4.01

Как видно, отношения содержаний фенантронов для бензинов АИ-92 и АИ-95 одного производителя не меняются практически для всех испытанных образцов. Наличие ПАУ в бензинах различных марок, по-видимому, обусловлено особенностью технологического процесса его производства. В качестве базового компонента в России, в основном, используется бензин каталитического риформинга, который и является источником трициклических конденсированных аренов.

Отработанные газы двигателей внутреннего сгорания представляют собой, как и само топливо, сложную многокомпонентную смесь газов, паров, жидкости и дисперсных твердых частиц, среди которых выделяют оксиды азота NO_x , продукты неполного сгорания топлива – оксид углерода CO , углеводороды C_nH_x , дисперсные твердые частицы (сажа), а также оксиды серы, альдегиды, продукты конденсации и полимеризации [45, 166].

В результате проведенных экспериментальных исследований выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания в них было обнаружено большое количество различных ПАУ, присутствие которых связано исключительно с процессом неполного сгорания бензина.

Для снижения токсичности автомобильных выхлопных газов в современных транспортных средствах устанавливают каталитические нейтрализаторы, которые должны окислять бензин до воды и диоксида углерода. Однако, по данным Аналитического агентства АВТОСТАТ [52] за 2013 год, в России около 40% легкового транспорта имеют возраст старше 15 лет, и, как следствие, на этих автомобилях отсутствуют нейтрализаторы или, ввиду давности сроков их установки, очень низка эффективность их работы. При неполном сгорании бензина в ДВС ПАУ поступают в воздух и концентрируются на уровне 1–2 м от земли.

Для установления наличия трициклических конденсированных аренов в выхлопных газах автомобилей различных производителей проводили испытания с использованием схемы, включающей пробоотбор и дальнейший ГХ-МС – анализ.

Отработанные выхлопные автомобильные газы отбирали от автомобилей российского и зарубежного производства разных годов выпуска (таблица 11).

Таблица 11 – Характеристики использованных транспортных средств

Производитель/ модель	Год выпуска	Вид топлива	Пробег (км)	Наличие каталитического нейтрализатора
ВАЗ 2107	2001	Бензин АИ-92	310000	отсутствует
ВАЗ 2107	2011	Бензин АИ-92	60000	есть
KIA Magentis	2004	Бензин АИ-92	170000	есть
TOYOTA Camry	2006	Бензин АИ-92	100000	есть
TOYOTA Vitz	2001	Бензин АИ-92	140000	есть
TOYOTA Camry	2012	Бензин АИ-95	25000	есть

Отбор проб продуктов сгорания бензинов осуществляли электроаспиратором ПУ-4Э (Россия), соединенным с поглотительным сосудом и фильтром с держателем (рисунок 56).

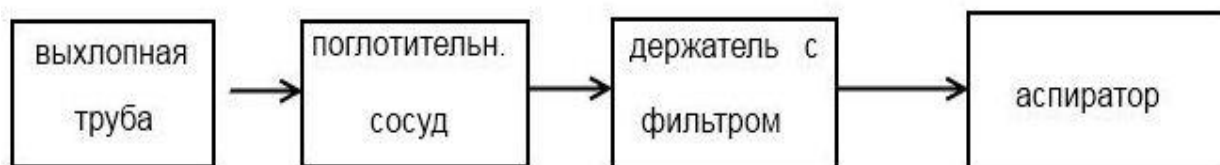
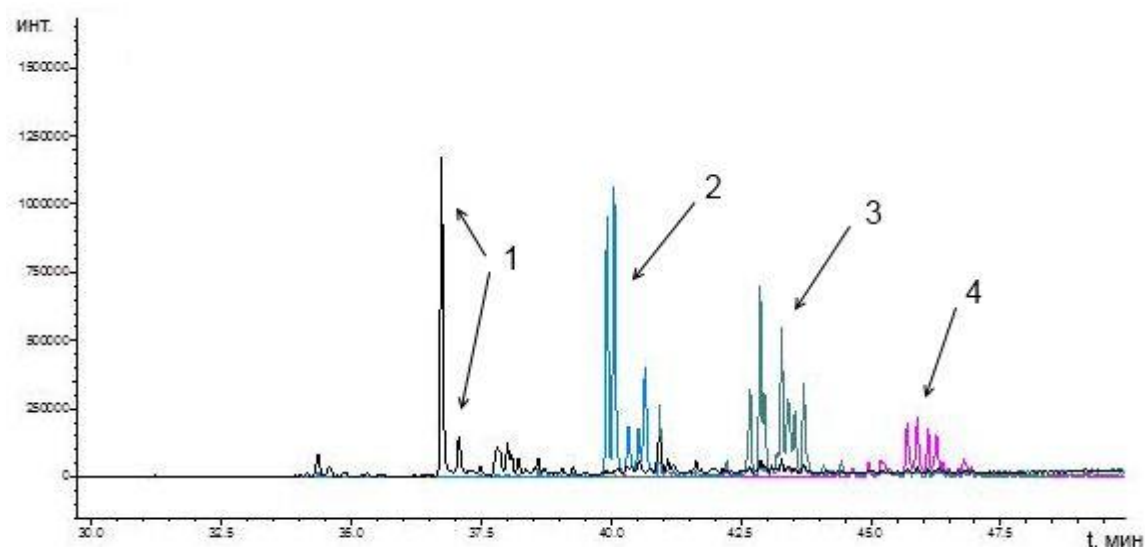


Рисунок 56 – Схема отбора проб

В качестве концентрирующего фильтра использовали аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХА-20 (ОАО «Кимрская фабрика им. Горького»). На дно поглотительного сосуда помещали вату для предотвращения попадания паров воды в электроаспиратор. Оптимальные условия были достигнуты при проботборе непосредственно у выхлопной трубы автомобиля при скорости аспирирования 5 л/мин продолжительностью 120 мин. Экстракцию аналита

с фильтра осуществляли по методике [10]. Для этого фильтр с пробой выхлопных газов вымачивали в 25 мл н-гексана в течение 12 часов, после чего колбу помещали в генератор ультразвуковых колебаний и проводили экстракцию тремя порциями н-гексана по 15 минут. Извлечение ПАУ из поглотительной склянки проводили также н-гексаном. В склянку приливали 50 мл н-гексана и проводили экстракцию в генераторе ультразвуковых колебаний. Затем содержимое колбы переносили в делительную воронку, где происходило разделение водной и органической фаз. Полученные экстракты объединяли, упаривали, растворяли в 1 мл хлороформа и анализировали.

Результаты анализа выхлопных газов автомобиля ВАЗ 2107 (2001 г. в.), не имеющего каталитического нейтрализатора, указывают на значительные содержания в них трициклических конденсированных углеводородов (рисунок 57).



1 – фенантрен и антрацен,

2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 57 –Хроматограмма ПАУ в выхлопных газах автомобиля ВАЗ 2107 (2001 г. в.) (время концентрирования ПАУ – 120 мин)

Сравнение полученной хроматограммы выхлопных газов с хроматограммой исходного бензина АИ-92 (рисунок 58) показал, что в обоих случаях они имеют одинаковый качественный состав по ПАУ, что связано, по-видимому, с недостаточным дожигом исходного топлива в ДВС. При анализе выхлопных газов автомобилей более поздних лет выпускаются наблюдаются незначительные содержания определяемых соединений. Это связано с тем, что данные транспортные средства снабжены каталитическим нейтрализатором, который обеспечивает более полное сжигание топлива.

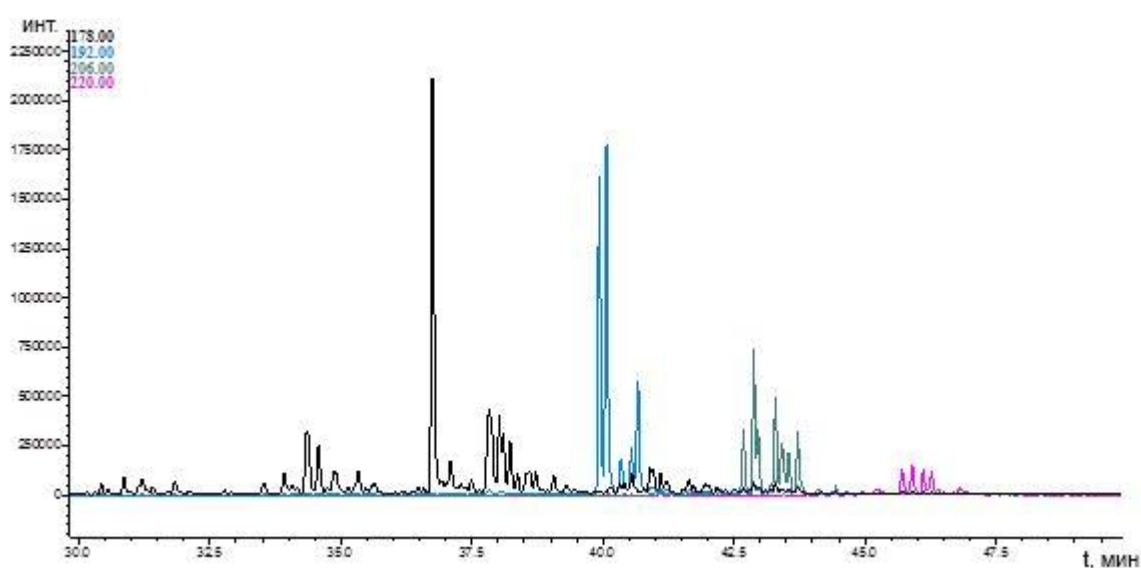
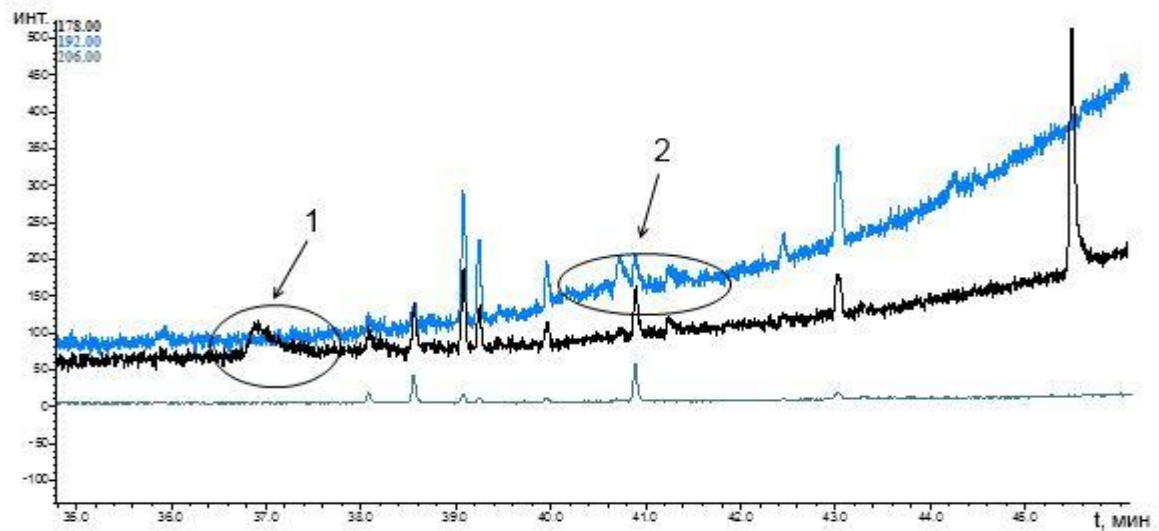


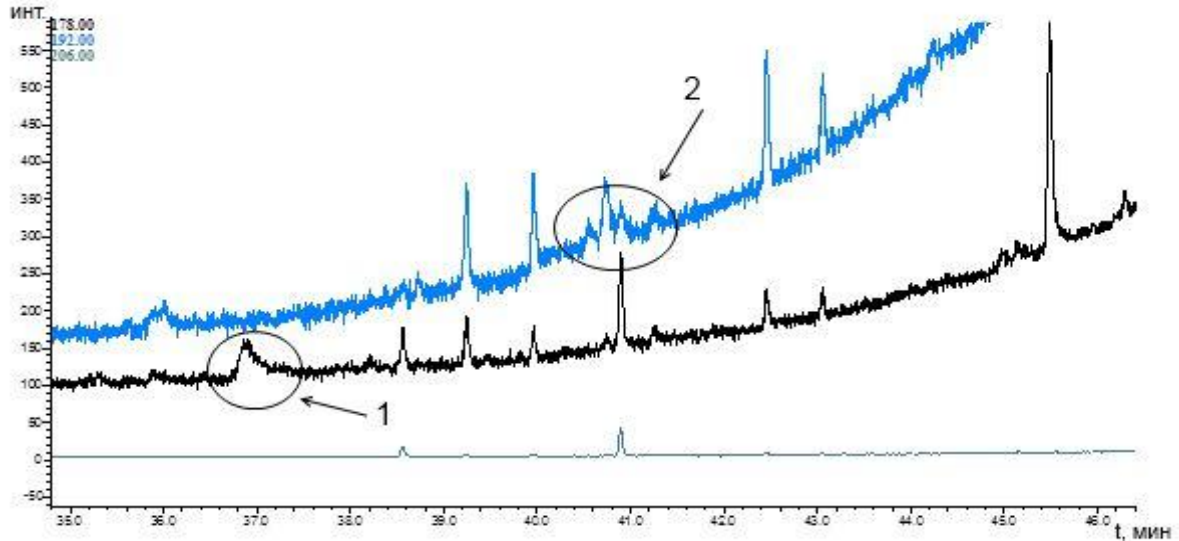
Рисунок 58 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 (ОАО «Лукойл») по характеристичным ионам определяемых веществ

На рисунках 59–63 приведены хроматограммы выхлопных газов легковых автомобилей, снабженных каталитическими нейтрализаторами.



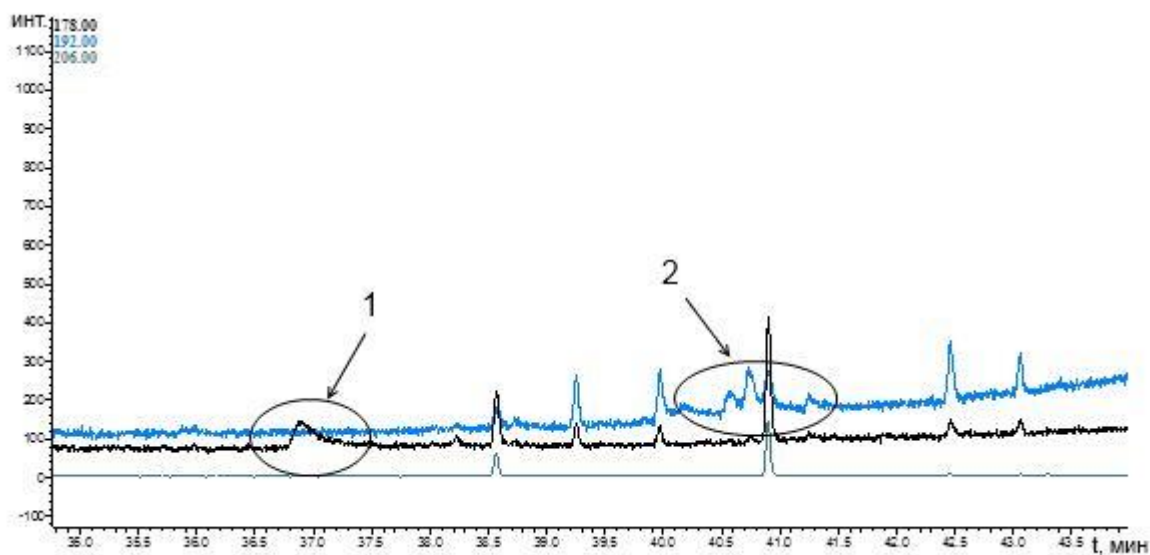
1 – фенантрен и антрацен, 2 – монометилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 59 – Хроматограмма ПАУ в выхлопных газах автомобиля KIA Magentis (2004 г. в.) (время концентрирования ПАУ – 120 мин)



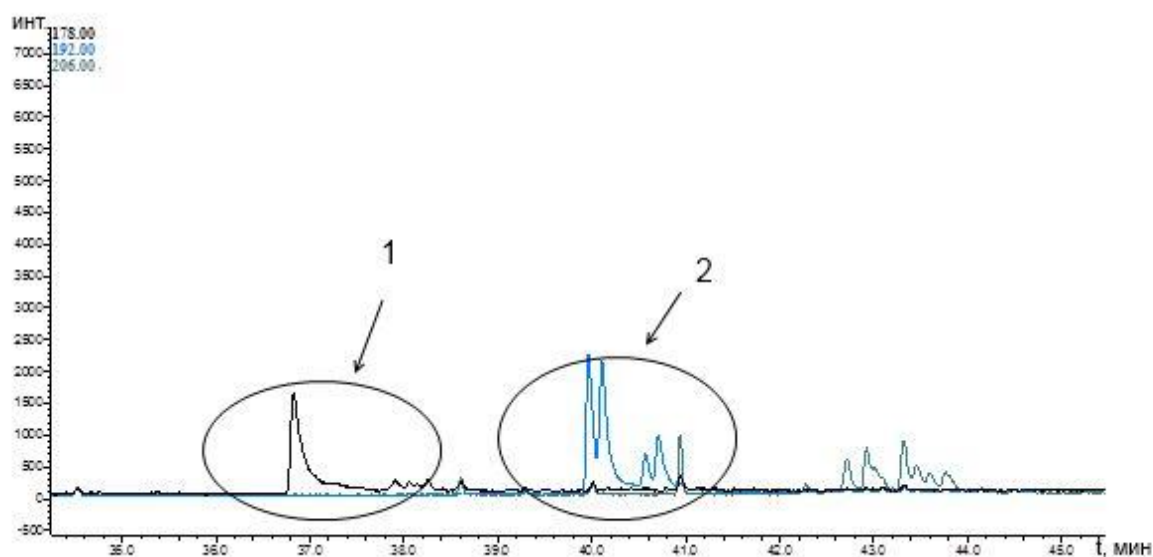
1 – фенантрен и антрацен, 2 – монометилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 60 – Хроматограмма ПАУ в выхлопных газах автомобиля TOYOTA Camry (2006 г. в.) (время концентрирования ПАУ – 120 мин)



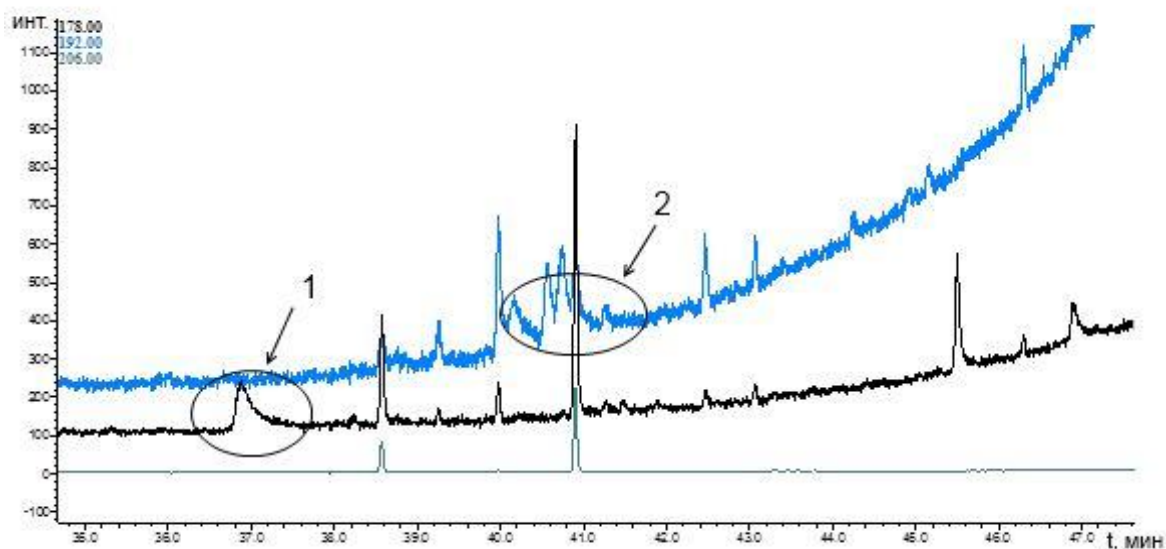
1 – фенантрен и антрацен, 2 – монометилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 61 – Хроматограмма ПАУ в выхлопных газах автомобиля
ТОУОТА Camry (2012 г. в.) (время концентрирования ПАУ – 120 мин)



1 – фенантрен и антрацен, 2 – монометилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 62 – Хроматограмма ПАУ в выхлопных газах автомобиля
ТОУОТА Vitz (2001 г.в.) (время концентрирования ПАУ – 120 мин)



1 – фенантрен и антрацен, 2 – метилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 63 – Хроматограмма ПАУ в выхлопных газах автомобиля ВАЗ 2107 (2011 г.в.) (время концентрирования ПАУ – 120 мин)

Как видно из рисунка 62, для автомобиля марки TOYOTA Vitz (2001 г.в.) наблюдаются значительно более высокие содержания определяемых соединений, что, по-видимому, связано с падением эффективности работы его каталитического нейтрализатора по сравнению с остальными транспортными средствами.

Проведенные исследования позволили установить наличие ПАУ в выхлопных газах всех автомобилей различных производителей, в составах ПАУ идентифицированы фенантрен, антрацен и их метилпроизводные (таблица 12).

Таблица 12 – Содержания ПАУ в выхлопных газах автомобилей

Транспортное средство	Концентрация, мкг/м ³					
	Ф	А	1-МФ	2-МФ	3-МФ	9-МФ
ВАЗ 2107 (2001 г.в.)	71.9±7.2	9.3±1.1	24.2±1.9	99.3±9.9	108±15	10.7±1.7
ВАЗ 2107 (2011 г.в.)	0.452±0.082	0.012±0.002	0.042±0.007	0.025±0.004	0.085±0.014	0.015±0.002
КІА Magentis (2004 г.в.)	0.197±0.026	0.004±0.001	0.054±0.008	0.011±0.002	0.061±0.009	0.016±0.002
ТОУОТА VITZ (2001 г.в.)	4.7±0.7	0.17±0.03	2.3±0.4	5.7±0.8	6.9±0.9	1.1±0.2
ТОУОТА Camry (2008 г.в.)	0.32±0.05	0.068±0.012	0.055±0.009	0.044±0.007	0.068±0.009	0.017±0.003
ТОУОТА Camry (2012 г.в.)	0.12±0.02	–	0.03±0.01	0.009±0.001	0.025±0.004	0.009±0.001

Наибольшее количество ПАУ присутствует в выхлопных газах автомобиля, не оборудованного каталитическим нейтрализатором, а наименьшее – в выхлопных газах автомобилей, обеспеченных этими системами. Причиной снижения эффективности работы каталитических нейтрализаторов на автомобилях более ранних лет выпуска может быть уменьшение или разрушение их каталитического слоя, а также качество бензина, наличие присадок и другие факторы.

Выводы

1. Обсуждены проблемы, связанные с особенностями определения полициклических конденсированных ароматических углеводородов в различных нефтепродуктах, являющихся важным и стабильным показателем их идентификации, а также подходы для их решения.

Предложен хромато-масс-спектрометрический способ оценки содержания ПАУ в нефтях различных месторождений, оптимизированы условия пробоподготовки с использованием метода твердофазной экстракции, позволившие исключить влияние мешающих фоновых веществ на идентификацию спектров и выделить трициклические конденсированные арены в отдельную фракцию.

2. Проведена количественная оценка содержания ПАУ в образцах нефтей различных месторождений и бензинах различных производителей. В риформатах были обнаружены фенантрен, антрацен и их производные, которые образуются на стадии технологического процесса каталитического риформинга и представляют ПАУ не нефтяного происхождения. В образцах бензина и риформатах, полученных на разных установках каталитического риформинга, наблюдается значительное увеличение интенсивности 3-метилфенантрена и 2-метилфенантрена по отношению к остальным монометилпроизводным фенантрена.

3. Изучено происхождение и определены содержания ПАУ в бензинах как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия. Для всех образцов бензинов установлены отношения концентраций фенантрена к антрацену и его монометилпроизводным. Полученные отношения фенантрена к 2-метилфенантрону и 3-метилфенантрону для всех образцов находятся в интервале 0.4–1.1, а фенантрена к 9-метилфенантрону и 1-метилфенантрону – 3.3–5.8 и 1.8–4.1, отношения фенантрена к антрацену – в диапазоне 10.8–56.5. Установлено, что независимо от степени испарения для каждой партии бензина отношение площадей пиков фенантрена и антрацена в них остается

практически постоянным: 5.2 ± 0.5 для бензина марки АИ-92 и 7.5 ± 0.5 – для бензина АИ-95. Данный признак может быть использован в качестве идентификационного для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

4. Проведенные исследования выхлопных газов автомобилей различных производителей, как оборудованных, так и не оборудованных каталитическим нейтрализатором, показали наличие в них ПАУ, в состав которых входят фенантрен, антрацен и их метилпроизводные. Проведена оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессах термического воздействия на углеводороды и неполного сгорания топлива в двигателе внутреннего сгорания.

Список использованной литературы

1. Темердашев, З.А. ВЭЖХ определение следов нефтепродуктов, измененных в результате испарения и биodeградации / З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т.73. – № 11. – С.3–7.
2. Temerdashev, Z.A. Study and Analysis of Gasolines Modified during Evaporation and Burning / Z. A. Temerdashev, I. A. Kolychev // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45. – № 14. – P.1593–1597.
3. Соколов В.З. Производство и использование ароматических углеводородов. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
4. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
5. ГОСТ Р 52714-2007. Бензины. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2007. – 28 с.
6. ГОСТ Р 51941-2002. Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов. – М.: Стандартинформ, 2002. – 10 с.
7. Темердашев, З.А. О происхождении, особенностях идентификации и определении полициклических аренов в бензинах / З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 11. – С.53–58.
8. Marr, L.C. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions / L.C. Marr, T.W. Kirchstetter, S.K. Hammond // Environmental Science and Technology. – 1999. – Vol. 33. – № 18. – P.3091–3099.
9. Клар, Э. Полициклические соединения: в 2 ч. / Э. Клар. – М.: Химия, 1971.
10. Мотузова, Г.В. Загрязнения почв и сопредельных сред / Г.В. Мотузова. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 71 с.

11. Гаврилов, В.П. Происхождение нефти / В.П. Гаврилов. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
12. Соболева, Е.В. Состав хемофоссилий – геолого-геохимическая история нефти / Е.В. Соболева // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.4. Геология. – 2003. – № 2. – С. 29–37.
13. Елин, Е.С. Биогеохимическая информация нефти загрязнителя и болотного биогеоценоза при их взаимодействии / Е.С. Елин // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. – 2002. – № 3. – С.153–166.
14. Белицкая, Е.А. Углеводородный состав нефтей района Колтогорского прогиба / Е.А. Белицкая, О.В. Серебренникова // Электронный журнал Нефтегазовое дело. – 2008. – http://ogbus.ru/authors/Belitskaja/Belitskaja_1.pdf (на 11 с.)
15. Гаранин, К.В. Углеводородные включения в алмазе и его минералах-спутниках / К.В. Гаранин, В.К. Гаранин // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. Т. 2. – 2008. С.237–240.
16. Максимова, Е.Ю. Полициклические ароматические углеводороды в почвах, пройденных верховым и низовым пожаром / Е.Ю. Максимова, А.С. Цибарт, Е.В. Абакумов // Известия Самар. Науч. центра РАН. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С.63–68.
17. Цибарт, А.С. Полициклические ароматические углеводороды в пирогенных почвах заповедных территорий (Хакасский заповедник) / А.С. Цибарт // География и природные ресурсы. – 2012. – № 2. – С.50–55.
18. Смола, В.И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения: в 2 ч. Ч.1. / В.И. Смола. – М.: Полиграф сервис, 2013. – 384 с.
19. A search for C₆₀ in carbonaceous chondrites / M.S. de Vries [и др.] // *Geochimica et Cosmochimica*. – 1993. – Vol. 57. – P.933–938.
20. Ефремов, Ю.Н. Величайшая проблема науки [электронный ресурс]: бюллетень/ Ю.Н. Ефремов // В защиту науки. – 2012. Режим доступа: <https://www.ras.ru/digest/fdigestlist/bulletin.aspx>.

21. García-Hernandez, D.A. Formation of fullerenes in H-containing Planetary Nebulae / D.A. García-Hernandez [и др.] // *The Astrophysical Journal Letters*. – 2010. – Vol. 724. – № 1. – P.L39–L43.

22. Experimentally tracing the key steps in the origin of life: The aromatic world / P. Ehrenfreund [и др.] // *Astrobiology*. – 2006. – Vol. 6. – № 3. – P.490–520.

23. Косой, Х.Г. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в загрязнении атмосферного воздуха крупного промышленного центра / Г.Х. Косой, А.Я. Хесина // *Довкілля та здоров'я*. – 1997. – № 2. – С.28–32.

24. Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг полиароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 244 с.

25. Кормина, Л.А. Воздействие коксохимических производств на воздушную среду / Л.А. Кормина // *Ползуновский вестник*. – 2011. – №4–2. – С.155–157.

26. Risk assessment of gaseous/particulate phase PAH exposure in foundry industry / Hung-Hsin Liu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 181. – № 1–3. – P.105–111.

27. Экоаналитический контроль в системе оценки качества окружающей среды / В.И. Сафарова [и др.]. – М.: Интер, 2004. – 228 с.

28. Хроматографическое определение полициклических ароматических углеводородов в нефтешламах / Р.М. Хатмуллина [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2012. – Т. 67. – № 3. – С.290–296.

29. Шлапанов, А.В. Утилизация нефтешлама в Венесуэле / А.В. Шлапанов // *Экология производства*. – 2012. – № 7. – С.81–85.

30. Проблема образования, переработки и утилизации нефтешламов / В.А. Гронь [и др.] // *Успехи современного естествознания*. – 2013. – № 9. – С.159–162.

31. Курочкин, А.К. Нефтешламы – ресурсное сырье для производства светлых моторных топлив и дорожных битумов / А.К. Курочкин, Т. Тамм // *Сфера Нефтегаз*. – 2010. – № 4. – С.36–39.

32. Использование нефтешламов в строительстве дорожных покрытий и одежды / Т.Н. Боковикова [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 2. – С.311–315.

33. Использование субкритической воды для оценки содержания полициклических ароматических углеводородов в почвах импактной зоны предприятий энергетического комплекса / С.Н. Сушкова [и др.] // Научный журнал КубГАУ. – 2013. – № 92(08). – С. 1–10.

34. Загрязнение почвенно-растительного комплекса в окрестностях рудника «Баренцбург» полициклическими ароматическими углеводородами / Н.В. Демин [и др.] // Арктика: экология и экономика. – 2012. – № 3(7). –С.62–73.

35. Климатические характеристики условий распространения примесей в атмосфере: Справочное пособие / Под ред. Э.Ю.Безуглой, М.Е. Берлянда. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 328 с.

36. Джувеликян, Х.А. Роль промышленных предприятий и автотранспорта в загрязнении окружающей среды в условиях глобальной и региональной техногенной нагрузки / Х.А. Джувеликян, В.С. Маликов // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2003. – № 2. – С.123–127.

37. Технический регламент о требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ: постановление Правительства РФ №609 от 12 октября 2005г. – М: РОССТАНДАРТ, 2005. – 9 с.

38. Shen, H. Global time trends in PAH emissions from motor vehicles / H. Shen, S. Tao // Atmospheric Environment. – 2011. – Vol. 45. – P. 2067–2073.

39. Effect of Fuel Aromatic Content on PAH Emission from a Heavy-Duty Engine / H.H. Mi [и др.] // Chemosphere. – 2000. – Vol. 41. – P.1783–1790.

40. Матвеев, С.Г. Влияние химического состава топлива на выброс бен(а)пирена автомобилями / С.Г. Матвеев, М.Ю. Орлов, И.В. Чечет // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2007. – № 2. – С. 134–136.

41. Технический регламент о требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту: постановление Правительства РФ № 118 от 27 февраля 2008 г. – М.: ГОССТАНДАРТ, 2008. – 9 с.

42. Исидоров, В.А. Экологическая химия: учеб. Пособие для вузов / В.А. Исидоров. – СПб.: Химиздат, 2001. – 304 с.

43. Ravindra, K. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation / K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42. – P.2895–2921.

44. Online characterization of regulated and unregulated gaseous and particulate exhaust emissions from two-stroke mopeds: A chemometric approach / M. Clairotte [и др.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 717. – P. 28–38.

45. Петросян, В.С. Газовые шлейфы автотранспорта / В.С. Петросян // *Природа*. – 2001. – № 12. – С.11–16.

46. Westerholm, R. Exhaust Emissions from Light- and Heavy-duty Vehicles: Chemical Composition, Impact of Exhaust after Treatment, and Fuel Parameters / R. Westerholm, K-E. Egeback // *Environmental Health Perspectiv*. – 1994. – Vol. 102. – P.13–23.

47. Sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural atmospheres. Spatial and geographical variations of concentration / S. Morville [и др.] // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 2004. – № 24. – P.617–634.

48. Кырова, С.А. Анализ уровня загрязнений приоритетными экотоксикантами в г. Абакане республики Хакасия / С.А. Кырова, А.С. Ситников, С.В. Бордунов // *Вестник ТГПУ. Серия: Естественные и точные науки*. – 2006. – Выпуск 6 (57). – С.83–86.

49. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Васильевского острова (Санкт-Петербург) / Е.Д. Лодыгин [и др.] // *Почвоведение*. – 2008. – № 12. – С.1494–1500.

50. Завгородняя, Ю.А. Распределение углеводородов в зоне влияния МКАД в почвах национального парка «Лосиный остров» / Ю.А. Завгородняя,

Е.А. Бочарова // Современные проблемы загрязнения почв. Сб. матер. III Межд. научн. конф. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2010. – С. 350–354.

51. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles / A.H. Miguel, T.W. Kirchstetter, R.A. Harley, S.V. Hering // Environmental Science and Technology. – 1998. – Vol. 32. – № 4. – P.450–455.

52. Структура и прогноз парка легковых автомобилей [Электронный ресурс]: маркетинговый отчет. – Тольятти: Аналитическое агентство «АВТОСТАТ», 2013. – Режим доступа: <http://www.autostat.ru/all/download/425>.

53. Alkurd, F. Characterization, concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust emissions from in-service vehicles in Damascus / F. Alkurd, F. Karabet, M. Dimashki // Atmospheric Research. – 2013. – № 120–121. – P.68–77.

54. Пшенин, В.Н. Транспорт как источник полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде / В.Н. Пшенин // ВИННИИ. Транспорт: наука, техника, управление. – 1994. – № 30. – С.2–16.

55. Павленко, Л.Ф. Оценка уровня загрязнения Керченского пролива и прилегающих участков Азовского и Черных морей после аварий судов / Л.Ф. Павленко, И.Г. Корпакова, З.А. Темердашев // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2009. – № 6. – С.26–31.

56. Давыдова, С.Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: Учеб. пособие / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.

57. Kim, M. Petroleum hydrocarbon contaminations in the intertidal seawater after the Hebei Spirit oil spill-effect of tidal cycle on the TPH concentrations and the chromatographic characterization of seawater extracts / M. Kim [и др.] // Water research. – 2013. – Vol. 47. – P.758–768.

58. Бокрис, Дж. Химия окружающей среды / Дж. Бокрис. – М.: Химия, 1982. – 672 с.

59. Динамика загрязнения лицензионного участка ООО «НК «Приазовнефть»» в Юго-Восточном районе Азовского моря

приоритетными токсикантами в период 2006-2010гг. / И.Г. Корпакова, Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. – № 12. – С.28–34.

60. Корпакова, И.Г. Загрязнение Юго-Восточного района Азовского моря в пределах лицензионного участка ООО «НК «Приазовнефть»» нефтяными компонентами в период 2005–2011 годов // И.Г. Корпакова [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 11. – С.35–41.

61. Cooper, D.A. Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: A case study in the Skagerak-Kattegatt-Öresund region / D.A. Cooper, K. Peterson // Atmospheric Environment. – 1996. – Vol. 30. – № 14. – P.2463–2473.

62. Chen, C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from a UH-1H Helicopter Engine and Its Impact on the Ambient Environment / C. Chen [и др.] // Atmospheric Environment. – 2006. – Vol. 40. – P.7589–7597.

63. Бродский, Е.С. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии / Е.С.Бродский [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57. – № 6. – С.592–596.

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

65. Wang, D.-G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: Comparisons of concentration, profile, and source / D.-G. Wang [и др.] // Arch Environ Contam Toxicol. – 2009. – Vol. 56. – P.173–180.

66. Falahudin, D. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal waters of the Timor See / D. Falahudin // Coastal Marine Science. – 2012. – Vol. 35. – № 1. – P.112–121.

67. Pikkarainen, A.-L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea sediment / A.-L. Pikkarainen // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2004. – Vol. 24. – P.667–679.

68. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. Polynuclear aromatic compounds, Part I, Chemical, environmental, and experimental data. World Health Organization, Geneva, Switzerland. – 1983. – Vol. 32.

69. Фелленберг, Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фелленберг. – М.: Мир, 1997. – 232 с.

70. ГН 1.1.725-98. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека // Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 1999.

71. СанПиН 1.2.2353-08. Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности // Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2008.

72. Ключев, Н.А. Определение полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Н.А. Ключев [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С.4–18.

73. Okona–Mensah, K.W. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution / K.W. Okona–Mensah [и др.] // Food Chem. Toxicol. – 2005. – Vol. 43. – P.103–116.

74. Pufulete, M. Approaches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbon: a UK perspective / M. Pufulete // Regul. Toxicol. Pharm. – 2004. – Vol. 40. – P.54–56.

75. Boffetta, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons / P. Boffetta, N. Jourenkova, P. Gustavsson // Cancer Causes Control. – 1997. – Vol. 8. – № 3. – P.444–472.

76. Воздействие на компоненты окружающей природной среды нефтепродуктов при их добыче и транспортировке [Электронный ресурс]:

доклад междунар. экологич. объединения. – Режим доступа: http://www.bellona.ru/filearchive/fil_Bellona-Glava5.pdf.

77. Черкашин, С.А. Отдельные аспекты влияния углеводородов нефти на рыб и ракообразных / С.А. Черкашин // Вестник ДВО РАН. – 2005. – № 3. – С.83–91.

78. Кленкин, А.А. Загрязнение приоритетными токсикантами промысловых рыб юго-восточной части Азовского моря / А.А. Кленкин, И.Г Корпакова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – № 9. – С.39–46.

79. Zhao, Z. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues in several tissues of edible fishes from the largest freshwater lake in China, Poyang Lake, and associated human health risk assessment / Z. Zhao // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2014. – Vol. 104. – P.323–331.

80. Sanchez-Guerra, M. Environmental polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and DNA damage in Mexican children / M. Sanchez-Guerra [и др.] // *Mutation Research*. – 2012. – Vol. 742. – P.66–71.

81. Barath, S. Impaired vascular function after exposure to diesel exhaust generated at urban transient running conditions / S. Barath // *Particle and Fibre Toxicology*. – 2010. – Vol. 7. – P.1–11.

82. Slezakova, K. Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks / K. Slezakova [и др.] // *Atmospheric Research*. – 2013. – Vol. 127. – P.141–147.

83. Yung, K. H. Polycyclic aromatic hydrocarbon exposure, obesity and childhood asthma in an urban cohort / K. H. Yung [и др.] // *Environmental Research*. – 2014. – Vol. 128. – P.35–41.

84. Vondráček, J. Concentrations of methylated naphthalenes, anthracenes. And phenanthrenes occurring in Czech river sediments and their effects on toxic events associated with carcinogenesis in rat liver cell lines / J.Vondráček [и др.] // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2007. – Vol. 26. – № 11. – P.2308–2316.

85. Ушков, А.А. Влияние фенантрена на некоторые метаболические процессы при длительном поступлении в организм / А.А. Ушков [и др.] // Актуальные вопросы транспортной медицины. – 2010. – № 4(22). – С.80–84.

86. Агаев, И.Н. Вопросы онкологии. М: Медицина, 2001 г.

87. Zhong, Y. Immediate Consequences of Cigarette Smoking: Rapid Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Diol Epoxides / Y. Zhong [и др.] // Chem. Res. Toxicol. – 2011. – Vol. 24(2). – P.246–252.

88. Ciecierska, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain / M. Ciecierska, M.W. Obiedziński // Food Chem. – 2013. – Vol. 141. – P.1–9.

89. Шаулина, Л. П. Контроль качества и безопасности пищевых продуктов и продовольственного сырья: учеб. пособие / Л.П. Шаулина, Л.Н. Корсун. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. – 111 с.

90. Perera, F. DNA damage from polycyclic aromatic hydrocarbons measured by benzo[a]pyrene-DNA adducts in mothers and newborns from Northern Manhattan, the World Trade Center Area, Poland, and China / F. Perera [и др.] // Cancer Epidemiol Biomarkers Pre. – 2005. – Vol. 14(3). – P.709–714.

91. Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. – М.: Химия, 1996. – 319 с.

92. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования // Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2003. – 94с.

93. СанПин 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения // Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2002. – 84 с.

94. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов // Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2003. – 54 с.

94. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве // Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2006.

96. ГН 2.1.6.2309-07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест // Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2008. – 105 с.

97. Другов, Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб.: Анатолия, 2002. – 755 с.

98. Possanzini, M. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method / M. Possanzini [и др.] // *Atmospheric Environment*. – 2004. – Vol. 38. – P.1727–1734.

99. EMEP Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe: EMEP manual for sampling and chemical analysis // Norwegian Institute for Air Research (NILU), 2001. – 269 p.

100. Krupal, K. Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas / K. Krupal, P. Mikuska, Z. Vecera // *Atmospheric Environment*. – 2013. – № 67. – P.27–37.

101. Stroher, G.L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography- ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil / G.L. Stroher, N. Poppi, J.L. Raposo // *Microchemical Journal*. – 2007. – Vol. 86. – P.112–118.

102. Callen, M.S. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area / M.S. Callen [и др.] // *Environmental Pollution*. – 2013. – Vol. 183. – P.166–174.

103. Mandalakis, M. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece) / M. Mandalakis [и др.] // *Atmospheric Environment*. – 2002. – Vol. 36. – P.4023–4035.

104. Bertoni, G. Environmental Monitoring of Semi-Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means of Diffusive Sampling Devices and GC-MS Analysis / G. Bertoni, R. Tappa, A. Cecinato // *Chromatographia*. – 2001. – Vol. 53. – P.S312–S316.

105. Re-Poppi, N. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil / N. Re-Poppi, M. Santiago-Silva // *Atmospheric Environment*. – 2005. – Vol. 39. – P.2839–2850.

106. Knecht, U. PAH-losses from glass fiber filters under the conditions of different air volume sampling: results of field evaluations in occupational atmospheres / U. Knecht, H.-J. Woitowitz // *Fresenius Z Anal Chem*. – 1988. – Vol. 331. – P.8–13.

107. ГОСТ Р ИСО 12884-2007. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии. – Введ. 2007–10–01. – М.: Стандартинформ, 2008. – 24 с.

108. МУК 4.1.1044-01. Определение концентраций химических веществ в воздухе Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в воздухе. – Введ.2001–10–01. М.: Минздрав России, 2002. – 8 с.

109. ГОСТ Р ИСО 11338-1-2008. Выбросы стационарных источников. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. Часть 1. Отбор проб. – Введ.2008–10–13. М.: Стандартинформ, 2009. – 24 с.

110. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – Введ. 1991–07–01. – М.:Изд. Госкомгидромет СССР. 1991. – 683 с.

111. ГОСТ 31860–2012 Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена. – Введ. 2014–01–01. М.: Стандартинформ, 2014. – 16с .

112. ПНД Ф 14.1:2:4.70-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: 1999.

113. Method 550. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection // U.S. EPA. – 1990. – 22 p.

114. Method 550.1. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection; U.S. EPA. – 1990. – 22 p.

115. Kirso, U. Levels and origin of PAHs in some big lakes / U. Kirso [и др.] // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2002. – Vol. 22. – № 3–4. – P.715–728.

116. Petridis, N.P. Chemometric optimization of dispersive suspended microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters / N.P Petridis, V.A. Sakkas, T.A. Albanis // J Chromatogr A. – 2014. – Vol. 1355. – P. 46–52.

117. Крылов, А.И. Определение полиароматических углеводородов в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с концентрированием и фракционированием на XAD-2 / А.И. Крылов, И.О. Костюк, Н.Ф. Волынец // Журнал аналитической химии. – 1995. – Т. 50. – № 5. – С.876–879.

118. Назаркина, С.Г. Твердофазная экстракция полициклических ароматических углеводородов с использованием полимерных сорбентов / С.Г. Назаркина, А.В. Буланова, О.Г. Ларионов // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т.56. – № 4. – С.394–397.

119. Олиферова, Л.А. Концентрирование нафталина, бифенила и аценафтена на фторопластовых сорбентах / Л.А. Олиферова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т.59. – № 9. – С.936–941.

120. Дячук, О.А. Сорбционное концентрирование при люминесцентном определении полициклических ароматических углеводородов / О.А. Дячук, Т.И. Губина, Г.В. Мельников // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т.64. – № 1. – С.7–11.

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

122. Другов, Ю.С. Мониторинг органических загрязнений природной среды / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб.: Наука, 2004. – 808 с.

123. Algarra, M. Detection and quantification of PAH in drinking water by front-face fluorimetry on a solid sorbent and PLS analysis / M. Algarra [и др.] // Anal Bioanal Chem. – 2005. – Vol. 382. – P.1103–1110.

124. Liu, Y-L. Using Zn/Al layered double hydroxide as a novel solid-phase extraction adsorbent to extract polycyclic aromatic hydrocarbons at trace levels in water samples prior to the determination of gas chromatography – mass spectrometry / Y-L. Liu [и др.] // Anal Bioanal Chem. – 2012. – Vol. 404. – P.1603–1610.

125. Barco-Bonilla, N. Comparison of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry / N. Barco-Bonilla [и др.] // Talanta. – 2009. – Vol. 78. – P.156–164.

126. МУК 4.1.1274-03. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора. – Введ. 2003–09–01. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 24 с.

127. Jiang, Y. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of Shanghai, China / Y. Jiang [и др.] // Environ Monit Assess. – 2011. – Vol. 183. – P.139–150.

128. Pies, C. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils / C. Pies [и др.] // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 72. – P.1594–1601.

129. Jiang, YuFeng. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of Shanghai, China / YuFeng Jiang [и др.] // *Environ Monit Assess*. – 2011. – Vol. 183. – P.139–150.

130. Saltiene, Z. Contamination of soil by polycyclic aromatic hydrocarbons in some urban areas / Z. Saltiene, D. Brukstiene, A. Ruzgyte // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 2002. – Vol. 22. – P.23–35.

131. Yang, B. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Huanghuai Plain, China: Comparison of three receptor models / B. Yang [и др.] // *Science of the Total Environment*. – 2013. – Vol. 443. – P.31–39.

132. ГОСТ Р ИСО 11338-2-2008. Выбросы стационарных источников. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. Часть 2. Подготовка, очистка и анализ проб. – Введ. 2008–10–13. М.: Стандартинформ, 2009. – 24 с.

133. Другов, Ю.С. Экологическая аналитическая химия / Ю.С. Другов. – М.: 2000. – 423 с.

134. Crimmins, B.S. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter / Bernard S. Crimmins, Joel E. Baker // *Atmospheric Environment*. – 2006. – Vol. 40. – P. 6764–6779.

135. Menezes, H.C. New method to determination of naphthalene in ambient air using cold fiber-solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry / Helvécio C. Menezes // *Microchemical Journal*. – 2013. – Vol. 109. – P.93–97.

136. Amador-Munoz, O. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons based on comprehensive two-dimensional gas chromatography–isotope dilution mass spectrometry / O. Amador-Munoz [и др.] // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1201. – P. 161–168.

137. Stroher, G.L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography — ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil / G.L. Stroher [и др.] // *Microchemical Journal*. – 2007. – Vol. 86. – P.112–118.

138. МУК 4.1.1062-01 Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления. – Введ. 2001–10–01. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001. – 10 с.

139. King, S. Screening method for polycyclic aromatic hydrocarbons in soil using hollow fiber membrane solvent microextraction / S. King, J.S. Meyer, A.R.J. Andrews // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 982. – P.201–208.

140. Васияров, Г.Г. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в продовольственном сырье, пищевых продуктах и почве методом ВЭЖХ. БСГ-МВИ. М.: ЗАО БиоХимМак СТ, 2003. – 19 с.

141. ПНД Ф 16.1:2:2:2.3:3.62-09. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

142. Басова, Е.М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов / Е.М. Басова, В.М. Иванов // *Вестн. Моск.ун-та. Сер.2. Химия*. – 2011. – Т. 52. – №3. – С.163–174.

143. Pies, C. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils / C. Pies [и др.] // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 72. – P.1594–1600.

144. Huang, Y. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors / Y. Huang [и др.] // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 92. – P.1010–1016.

145. РД 52.24.440-2006. Сумма массовых концентраций 4-7ядерных полициклических ароматических углеводородов в водах. Методика выполнения измерений люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии. – Введ. 2006–04–01. – Ростов-на-Дону.: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. 2006. – 27 с.

146. Law, R.J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Seawater around England and Wales / R.J. Law [и др.] // Marine Pollution Bulletin. – 1997. – Vol. 34. – №. 5. – P.306–322.

147. Kirso, U. Levels and origin of pahs in some big lakes / U. Kirso, N. Irha // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2002. – Vol. 22. – P.715–728.

148. Bouloubassi, I. Composition and Sources of Dissolved and Particulate PAH in Surface Waters from the Rhone Delta (NW Mediterranean / I. Bouloubassi, A/ Saliot// Marine Pollution Bulletin. – 1991. – Vol.22. – №. 12. – P.588–594.

149. Fernandes, M. B. Polyaromatic Hydrocarbon (PAH) Distributions in the Seine River and its Estuary / M. B. Fernandes [и др.] // Marine Pollution Bulletin. – 1997. – Vol.34. – №. 11. – P.857–867.

150. Pena-Pereira, F. // Rapid screening of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in waters by directly suspended droplet microextraction-microvolume fluorospectrometry / F. Pena-Pereira, I. Costas-Mora, I. Lavilla, C. Bendicho // Talanta. – 2012. – Vol. 89. – P.217–222.

151. Темердашев, З.А. Хромато-масс-спектрометрическая оценка содержания ПАУ в нефтепродуктах и нефтях различных месторождений / З.А. Темердашев, Н.В. Киселева, И.А. Колычев, Е.В Шаповал, Б.Д. Елецкий // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 12. – С. 74–77.

152. Bundt, J. Structure-Type Separation of Diesel Fuels by Solid Phase Extraction and Identification of the Two- and Three-Ring Aromatics by Capillary GC-Mass Spectrometry / J. Bundt, W. Herbel, H. Steinhart // J. of High Resolution Chromatography. – 1991. – Vol. 14. – P.91–98.

153. Hirsch, D.E. Separation of High-Boiling Petroleum Distillates Using Gradient Elution Through Dual-Packed (Silica Gel-Alumina Gel) Adsorption Columns / D.E. Hirsch, R.G. Hopkins, H.E. Coleman // *Analyt.Chem.* – 1972. – Vol. 44. – № 6. – P.915–919.

154. Егазарьянц, С.В. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов // *Вестн. Моск. Ун-та.* – 2009. – Т. 50. – № 2. – С.75–99.

155. Лурье, А.А. Хроматографические материалы (справочник). – М.: Химия, 1978. – 440 с.

156. Практикум по биохимии: учеб. пособие / под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 509 с.

157. Соколова, В.И. Жидкостная хроматография нефтепродуктов / В.И. Соколова, М.А. Колбин. – М.: Химия, 1984. – 144 с.

158. Руководство по газовой хроматографии: В 2-х ч. Ч. 1. / под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. – М.: Мир, 1988. – 480 с.

159. Pérez Pavon, J. L. Determination of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in gasoline using programmed temperature vaporization-gas chromatography–mass spectrometry / J. L. Pérez Pavon, M. N. Sánchez, M. Laespada B. Cordero // *Journal of Chromatography A.* – 2008. – Vol. 1202. – P.196–202.

160. Wang, Z. Characterization and Source Identification of an Unknown Spilled Oil Using Fingerprinting Techniques by GC–MS and GC–FID / Z. Wang, M. Fingas, L. Sigouin // *LCGC.* – 2000. – Vol. 18. – № 10. – P.1058–1067.

161. Химия. Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. И.А. Кнунянц. – М.: Большая Российская энциклопедия, 2000. – 792с.

162. Темердашев, З.А. О происхождении и содержаниях полициклических ароматических углеводородов в бензинах / З.А. Темердашев, Н.В. Киселева, И.А. Колычев, Е.В. Шаповал // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2013. – № 10. – С. 75–79.

163. Кутуев, Р.Х. Изменение компонентного состава светлых нефтепродуктов при выгорании в открытой емкости / Р.Х. Кутуев [и др.] //

Экспертная практика и новые методы исследования. – 1981. – Вып.19. – С.13–27.

164. Куо, С.У. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions on gasoline- and diesel-dominated routes / С.У. Куо [и др.] // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2013. – Vol. 185. – № 7. – P.5749–5761.

165. Исследование состояния и перспектив направлений переработки нефти и газа, нефте- и газохимии в РФ. – М.: Экон-информ, 2011. – 806 с.

166. Джувеликян, Х.А. Роль автомобильного транспорта в загрязнении воздушного бассейна города и влияние его на здоровье граждан / Х.А. Джувеликян // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2006. – №2. – С.133–135.