

Читать
онлайн
Read
online

Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д., Зорина А.С., Старчикова М.О.

Методические подходы к определению полиаренов в атмосферном воздухе (аналитический обзор)

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения»
Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 614045, Пермь, Россия

Среди стойких органических загрязнителей атмосферного воздуха особое место занимает группа полициклических ароматических углеводородов (ПАУ, или полиарены) в связи с их высокой канцерогенной опасностью. Ввиду повсеместного присутствия данных веществ в атмосферном воздухе, низких величин гигиенических нормативов и значений референтных концентраций для хронического ингаляционного воздействия (RfC) качественная и количественная идентификация ПАУ является актуальной задачей.

Цель: проанализировать современные методические подходы к определению полиаренов в атмосферном воздухе, применяемые в лабораторной практике, на базе российских и зарубежных источников. В работе рассмотрены современные методы аналитического контроля ПАУ в атмосферном воздухе, официально утверждённые в Российской Федерации, а также представленные в мировой литературе. Поиск литературных источников проведён по базам данных PubMed, RSC Publishing, Springer Nature, Scopus, eLIBRARY.RU. Анализ методов определения ПАУ в атмосферном воздухе по данным методической и научно-технической литературы позволил выделить основные направления методических разработок, применяемых в современной лабораторной практике для аналитического контроля полиаренов в воздухе. Представлены преимущества и недостатки конкретных методик, отдельных этапов проведения анализа, условий отбора, хранения и транспортировки проб, которые в совокупности могут приводить к ложноположительным или ложноотрицательным результатам.

Заключение. Современные методы анализа полиаренов в атмосферном воздухе являются результатом постоянного совершенствования техники выполнения отдельных аналитических процедур, разработки новых методических подходов к решению аналитических задач, появления нового, более совершенного измерительного и вспомогательного оборудования, что даёт возможность разработки высокочувствительных и высокоселективных методик измерения токсикантов в среде обитания человека на уровне ПДК_{сс}, ПДК_{мр} и RfC при хроническом ингаляционном воздействии.

Ключевые слова: обзор; атмосферный воздух; полиарены; методы газовой хроматографии; методы высокоэффективной жидкостной хроматографии; масс-спектрометрия

Для цитирования: Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д., Зорина А.С., Старчикова М.О. Методические подходы к определению полиаренов в атмосферном воздухе (аналитический обзор). *Гигиена и санитария*. 2022; 101(11): 1393–1402. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-11-1393-1402> <https://elibrary.ru/szeddk>

Для корреспонденции: Карнажицкая Татьяна Дмитриевна, канд. биол. наук, зав. лаб. методов жидкостной хроматографии ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь. E-mail: tdkarn@fcrisk.ru

Участие авторов: Уланова Т.С. — концепция и дизайн исследования, редактирование, утверждение окончательного варианта статьи; Карнажицкая Т.Д. — написание текста, сбор и статистическая обработка материала; Зорина А.С. — сбор и статистическая обработка материала; Старчикова М.О. — сбор и статистическая обработка материала.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 06.09.2022 / Принята к печати: 03.10.2022 / Опубликована: 30.11.2022

Tatyana S. Ulanova, Tatyana D. Karnazhitskaya, Anastasiya S. Zorina, Mariya O. Starchikova

Methodical approaches to the detection polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (analytical review)

Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614045, Russian Federation

Among the persistent organic pollutants of atmospheric air, a special place is occupied by a group of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) or polyarenes due to their high carcinogenic hazard. In view of the ubiquitous presence of these substances in the atmospheric air, low values of hygienic standards and values of reference concentrations (RfC) for chronic inhalation exposure, the qualitative and quantitative identification of PAHs is the critical task.

Purpose is to analyze modern methodological approaches used in laboratory practice to determine polyarenes in atmospheric air on the base of Russian and foreign sources. The paper considers modern methods for the analytical control of PAHs in atmospheric air, officially approved in the Russian Federation and presented in the world literature. The search for literary sources was carried out using the PubMed, RSC Publishing, Springer Nature, SCOPUS, eLIBRARY.RU databases. An analysis of the methodological and scientific and technical literature on methods for the determination of PAHs in atmospheric air made it possible to identify the main directions of methodological developments used in modern laboratory practice for the analytical control of polyarenes in air. The advantages and disadvantages of specific methods, individual stages of analysis, conditions for sampling, storage and transportation of samples, which together can lead to false positive or false negative results, are presented.

Conclusion. Modern methods for the analysis of polyarenes in atmospheric air are the result of continuous improvement in the technique of performing individual analytical procedures, the development of new methodological approaches to solving analytical problems, the emergence of new, more advanced measuring and auxiliary equipment, which makes it possible to develop highly sensitive and highly selective methods for measuring toxicants in the human environment at the level of MPC_{daily average}, MPC_{one-time} and RfC for chronic inhalation exposure.

Keywords: review; ambient air; polycyclic aromatic hydrocarbons; gas and high-performance liquid chromatography; mass spectrometry

For citation: Ulanova T.S., Karnazhitskaya T.D., Zorina A.S., Starchikova M.O. Methodical approaches to the detection polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (analytical review). *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2022; 101(11): 1393–1402. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-11-1393-1402> <https://elibrary.ru/szeddk> (In Russian)

For correspondence: Tatyana D. Karnazhitskaya, MD, PhD, Head of the Liquid Chromatography Laboratory of the Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm city, 614045, Russian Federation. E-mail: tdkarn@fcrisk.ru

Information about authors:

Ulanova T.S., <https://orcid.org/0000-0002-9238-5598>
Zorina A.S., <https://orcid.org/0000-0002-4276-9921>

Karnazhitskaya T.D., <https://orcid.org/0000-0001-6768-0045>
Starchikova M.O., <https://orcid.org/0000-0002-3259-1509>

Contribution: Ulanova T.S. – concept and design of the study, editing, approval of the final version of the article; Karnazhickaja T.D. – writing text, collection and statistical processing of material; Zorina A.S. – writing text, collection and statistical processing of material; Starchikova M.O. – writing text, collection and statistical processing of material. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: September 6, 2022 / Accepted: October 3, 2022 / Published: November 30, 2022

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) относятся к стойким органическим загрязнителям атмосферного воздуха городских и сельских территорий. ПАУ представляют собой соединения, химическая структура которых включает два и более конденсированных бензольных кольца с различным структурным расположением. ПАУ образуются в результате неполного сгорания топлива (угля, бензина, древесины) и других органических материалов. Большинство соединений не имеют известного применения. Некоторые из них используются в медицине, при производстве красителей, пластмасс и пестицидов [1].

В атмосферный воздух полиарены поступают в основном с выбросами промышленных предприятий и предприятий теплоэнергетики, выхлопными газами автомобилей, из дорожных покрытий, при сжигании отходов, приготовлении пищи [1, 2]. Естественные источники выбросов ПАУ незначительны и в основном связаны с извержением вулканов, лесными пожарами, гидротермальными процессами [1–4].

ПАУ представляют серьёзную опасность для здоровья человека, проявляя мутагенное, тератогенное действие, некоторые ПАУ являются канцерогенными для человека веществами [5, 6].

Из 32 приоритетных полиаренов, определяемых по стандартным методикам, действующим в Российской Федерации, предельно допустимые концентрации (ПДК) в атмосферном воздухе разработаны только для двух сое-

динений – бенз(а)пирена и нафталина, ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) – для 4 соединений, референтные концентрации для хронического ингаляционного воздействия (RfC) – для 11 соединений (табл. 1).

Низкие уровни содержания полиаренов в атмосферном воздухе требуют применения методов анализа, обладающих высокой селективностью, чувствительностью и высокой разрешающей способностью.

Цель обзора – проанализировать современные методические подходы, применяемые в лабораторной практике при определении полиаренов в атмосферном воздухе, на базе российских и зарубежных источников.

В работе представлен обзор существующих аналитических методов, способов отбора и подготовки проб воздуха к анализу, условий идентификации и количественного определения ПАУ, представленных в российской и международных методических базах и научной литературе. Поиск проведён по базам данных PubMed, RSC Publishing, Springer Nature, Scopus, eLIBRARY.RU.

Анализ методической и научной литературы за последние десятилетия показал, что приоритетным инструментальным методом анализа полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе является метод капиллярной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) [7–10]. Реже применяются методы высокоэффективной жидкост-

Таблица 1 / Table 1

Гигиенические нормативы содержания приоритетных полиаренов в атмосферном воздухе^{1,2}Hygienic standards for the content of priority polyaerenes in atmospheric air^{1,2}

Соединение Compound	ПДК _{м.р.} , мг/м ³	ПДК _{с.с.} , мг/м ³	ПДК _{с.г.} , мг/м ³	ОБУВ, мг/м ³	RfC _{хронич.} , мг/м ³	Класс опасности Class of hazard
	MPC _{one-time} , mg/m ³	MPC _{daily average} , mg/m ³	MPC _{average annual} , mg/m ³	Indicative Safe Exposure Levels ISEL, mg/m ³	Reference concentrations RfC _{chronic} , mg/m ³	
Нафталин / Naphthalene	0.007	–	0.003	–	0.003	4
2-Метилнафталин / 2-Methylnaphthalene	–	–	–	0.02	0.071	–
Антрацен / Anthracene	–	–	–	0.01	1.0	–
9-Метилантрацен / 9-Methylanthracene	–	–	–	–	–	–
Пирен / Pyrene	–	–	–	–	0.1	–
Бенз(а)пирен / Benzo(a)pyrene	–	1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶	–	1 · 10 ⁻⁶	1
Аценафтен / Acenaphthene	–	–	–	0.07	0.21	–
Аценафтилен / Acenaphthylene	–	–	–	–	0.035	–
Бенз(е)пирен / Benzo(e)pyrene	–	–	–	–	0.071	–
Бенз(г,х,и)перилен / Benzo(g,h,i)perylene	–	–	–	–	0.012	–
Фенантрен / Phenanthrene	–	–	–	0.01	–	–
Флуорантен / Fluoranthene	–	–	–	–	0.14	–
Флуорен / Fluorene	–	–	–	–	0.14	–
Бенз(д,е,ф)фенантрен / Benzo(d,e,f)phenanthrene	–	–	–	0.001	–	–

¹ СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». / SanPiN 1.2.3685–21 "Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans".

² Р 2.1.10.1920–04 «Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду». Утверждено и введено в действие первым заместителем министра здравоохранения Российской Федерации, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 5 марта 2004 г.

Р 2.1.10.1920–04 "Guidelines for assessing the risk to public health when exposed to chemicals that pollute the environment". Approved and put into effect by the First Deputy Minister of Health of the Russian Federation, Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation G.G. Onishchenko on March 5, 2004.

ной хроматографии в сочетании с флуориметрическим детектированием (ВЭЖХ/ФЛД) [11–15] и детектированием в ультрафиолетовом свете (ВЭЖХ/УФ) [16].

Метод ГХ/МС для анализа ПАУ характеризуется высокой чувствительностью, селективностью, а также возможностью применения для образцов с многокомпонентным составом. Высокая чувствительность метода достигается за счёт использования эффективных разделительных капиллярных колонок, анализа характеристических фрагментарных ионов, а также большого объёма пробы отобранного воздуха (до 1000 м³). При этом чаще всего используют масс-спектрометры с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации 70 эВ), работающие в режиме мониторинга выбранных ионов. Однако на практике также используют масс-спектрометры других типов, с другим способом ионизации, в других режимах мониторинга ионов, если это позволит достичь эквивалентных метрологических характеристик метода. Для хроматографического разделения ПАУ рекомендуется использовать капиллярные колонки длиной от 30 до 50 м с внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной плёнки неподвижной жидкой фазы (5%-й сшитый фенилметилсилоксан) 0,25–1 мкм или эквивалентные колонки³ [17, 18].

Метод ВЭЖХ/ФЛД применяется с учётом способности многих полиаренов к интенсивному излучению. Недостатком флуоресцентного анализа является низкая селективность определения ПАУ в загрязнённых пробах в результате частичного перекрытия спектров отдельных ПАУ. Этот недостаток требует полного разделения всех компонентов образца на колонке для обеспечения точности количественного анализа. Для определения некоторых ПАУ более эффективным является ультрафиолетовое детектирование. В настоящее время в лабораторной практике успешно применяется чувствительный и селективный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с ультрафиолетовым и флуоресцентным детектированием (ВЭЖХ/УФ-ФЛД)⁴.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ/МС) не нашёл широкого применения в связи с проблемой ионизации полициклических ароматических углеводородов. В ряде публикаций сообщается о применении таких технических решений для ионизации молекул ПАУ, как электроспрей (electrospray ionization, ESI), химическая ионизация при атмосферном давлении (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) и фотоионизация при атмосферном давлении (atmospheric pressure photoionization, APPI) [19–23]. Вместе с тем низкая чувствительность определения полиаренов в атмосферном воздухе методом ВЭЖХ/МС не всегда обеспечивает возможность проведения анализа на уровне гигиенических нормативов и ниже.

Важной характеристикой методов аналитического контроля содержания вредных соединений в воздухе является отбор проб, который зависит от агрегатного состояния и физико-химических свойств определяемых компонентов [24, 25]. ПАУ являются кристаллическими соединениями с температурой кипения в примерном диапазоне от 182 до 500 °С. В атмосферном воздухе ПАУ практически не встречаются в свободном состоянии, а осаждаются на твёрдых частицах, содержащихся в воздушной среде [4]. Помимо адсорбированного на взвешенных частицах состояния более летучие низкомолекулярные полиарены (2–3 кольца в составе молекулы) присутствуют в атмосферном воздухе в виде паров. В связи с этим на стадии отбора проб ПАУ из атмосферного воздуха используются материалы для улавливания взвешенных частиц

(фильтры АФА, кварцевые фильтры, фильтры из стекловолокна) и паров (сорбенты ХАД-2, пенополиуретан, силикагель С₁₈, полимерные сорбенты флорисил, тенакс и др.).

В атмосфере ПАУ присутствуют в очень низких концентрациях (от пг/м³ до мкг/м³), поэтому для достижения необходимой чувствительности определения методами газовой и жидкостной хроматографии исследователи вынуждены отбирать большой объём воздушных проб, что достигается двумя путями – высокой скоростью аспирации и длительным отбором проб (24 ч и более).

Многие авторы указывают на артефакты, возникающие в процессе отбора проб [4]. В присутствии общераспространённых компонентов атмосферного воздуха, к которым относятся такие соединения, как оксиды азота, сернистый ангидрид, оксид углерода и другие соединения, полиарены способны вступать в реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования с образованием нитро-, сульфо-, галогенпроизводных, алкилзамещённых ПАУ и ароматических кетонов [26–28]. Большая часть ПАУ в паровой и твёрдой фазах подвержена разложению при длительном отборе проб в присутствии высоких концентраций озона в атмосферном воздухе, что может привести к двукратному занижению фактических атмосферных концентраций [29]. Также при отборе полиаренов на аэрозольные фильтры может происходить количественное изменение состава пробы при увеличении скорости аспирации воздуха, которая в разных методиках составляет от 20 до 225 л/мин. При определении в воздухе ПАУ, сорбированных на твёрдых частицах (пыль, сажа, зола), в процессе отбора также возможно появление значительной систематической погрешности при слишком большой скорости аспирации, например, при скорости 37,5 л/мин [30].

На стадии извлечения из отобранных проб воздуха исследователи сталкиваются с положительными и отрицательными артефактами, влияющими на конечный результат измерения содержания ПАУ. Положительные артефакты связаны с повторным загрязнением проб. В связи с этим авторы отмечают важность лабораторной подготовки к проведению испытаний, включающей очистку и проверку после очистки всех используемых в анализе реактивов, материалов, посуды, оборудования и обязательный анализ контрольной (холостой) пробы перед проведением измерений. Неправильная интерпретация результатов анализа может быть связана с недостаточно эффективным хроматографическим разделением, приводящим к наложению хроматографических пиков двух и более компонентов, присутствующих в пробе. К отрицательным артефактам относятся потери целевых компонентов, связанные с количественным переносом и упариванием пробы даже при высушивании в очень мягких условиях при комнатной температуре с низкой скоростью выдувания инертным газом. В связи с этим некоторые исследователи рекомендуют не полностью высушивать экстракт, а концентрировать до минимального объёма (0,2–0,5 см³), хотя при выпаривании пробы до объёма 0,2 см³ уже наблюдаются потери целевого компонента.

Наиболее часто в пробоподготовке применяют экстракцию с использованием экстрактора Сокслета, ультразвуковую экстракцию, ускоренную экстракцию растворителем и микроволновую экстракцию [31, 32]. Учитывая возможные недостатки или преимущества по сравнению с другими методами экстракции, аналитики выбирают ту или иную процедуру с целью получить максимальное извлечение ПАУ в зависимости от качественного и количественного состава ПАУ в пробе и степени её загрязнённости другими химическими соединениями. Применение автоматического экстрактора Сокслета существенно облегчает процедуру извлечения ПАУ из отобранных проб (с фильтров и сорбентов), минимизирует контакт лаборанта с токсичными веществами. Экстрактор Сокслета устанавливается на круглодонную колбу с экстрагирующим растворителем, на экстрактор помещается обратный холодильник. В гильзу экстрактора устанавливают фильтр (сорбент) с отобранной

³ ГОСТ Р ИСО 12884–2007 Воздух атмосферный. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твёрдых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии.

⁴ ГОСТ Р ИСО 16362–2009 Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в виде твёрдых частиц методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

пробой. Растворитель нагревают до температуры кипения, пары поднимаются по трубке для паров в обратный холодильник, где конденсируются и поступают в гильзу. При поступлении растворителя в гильзу происходит экстракция целевого компонента с фильтра (сорбента) в растворитель. Как только уровень растворителя (экстракта) в гильзе достигает верхнего уровня сифона, гильза опустошается: экстракт сливается в исходную колбу, и цикл повторяется. Таким образом, экстрактор Сокслета позволяет производить многократную экстракцию за счёт повторного использования относительно небольшого объёма растворителя, при этом экстрагируемое вещество концентрируется в круглодонной колбе.

Степень экстракции ПАУ зависит от выбора органического растворителя-экстрагента, при этом учитываются полярность, растворимость ПАУ в экстрагенте и совместимость экстрагента с сорбентом, на котором сорбируются ПАУ. Для извлечения полиаренов из отобранных проб в качестве экстрагентов применяют полярные и неполярные органические растворители: гексан, диэтиловый эфир, петролейный эфир, ацетон, дихлорметан, метанол и смеси растворителей в различном соотношении [14, 33–38]. Для более полного извлечения экстракцию образцов проводят с применением ультразвуковой обработки. При использовании сверхкритической флюидной экстракции ПАУ наиболее эффективным экстрагентом является N_2O с добавлением 5% метанола [39].

Количественное определение ПАУ в экстрактах проб проводят методами абсолютной градуировки и внутреннего стандарта. Построение абсолютной градуировки проводят по градуировочным растворам, приготовленным разбавлением стандартных образцов (ГСО, аналитические стандарты чистых соединений) до необходимой концентрации. На этапе проведения градуировки с использованием внутреннего стандарта перед проведением пробоподготовки в пробу добавляют заданное количество внутреннего стандарта. При этом вводимое количество внутреннего стандарта должно быть эквивалентно утроенной или пятикратной массе анализируемого соединения. В качестве внутренних стандартов для определения ПАУ в атмосферном воздухе используются дейтерированные ПАУ или соединения, близкие по строению и физико-химическим свойствам, а также те ПАУ, о которых достоверно известно, что они не присутствуют в анализируемой пробе. В методиках стран ЕС и США, как правило, для каждого ПАУ используется соответствующий дейтерированный стандарт. В остальных разработках авторы допускают использование одного дейтерированного ПАУ для количественного определения группы полициклических ароматических углеводородов. В любом случае для контроля измерительной процедуры проводят контрольный анализ с использованием градуировочных растворов как в начале серии анализов, так и после анализа нескольких проб.

Стандартные методики по определению полициклических ароматических углеводородов в воздушных средах, действующие в Российской Федерации

В Российской Федерации для анализа приоритетных ПАУ в атмосферном воздухе разработаны и применяются методические документы с использованием методов газовой и жидкостной хроматографии (табл. 2).

В методических указаниях МУК 4.1.1273–03 «Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием» представлена методика анализа бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Определение бенз(а)пирена основано на его улавливании на два параллельно установленных аэрозольных фильтра АФА-ХП-20 (АФА-ВП-20), расход воздуха через каждый канал составляет до 140 dm^3/min ,

общий объём пробы – не менее 5 m^3 . Извлечение с фильтра проводят экстракцией гексаном с ультразвуковой обработкой, экстракт упаривают досуха, остаток растворяют в 0,5 cm^3 ацетонитрила и анализируют на жидкостном хроматографе. Измеряемые концентрации находятся в диапазоне 0,5–10 000 ng/m^3 при отборе пробы воздуха объёмом 5 m^3 .

ГОСТ Р ИСО 12884–2007 представляет собой перевод на русский язык международного стандарта ISO 12884:2000⁵, регламентирующего анализ взвешенных частиц и паров ПАУ в атмосферном воздухе. Определение основано на концентрировании ПАУ на фильтрах из кварцевых волокон и пенополиуретановые или полимерные сорбенты, скорость отбора составляет 239 л/мин, продолжительность отбора проб – 24 ч, объём отобранного воздуха – до 350 m^3 . Извлечение ПАУ с фильтра и сорбента проводят раствором диэтилового эфира в *n*-гексане в экстракторе Сокслета в течение 24 ч. Концентрируют экстракт до объёма 1 cm^3 в слабом потоке азота при температуре 30–40 °С, добавляют дейтерированные аналоги ПАУ в качестве внутренних стандартов, в частности, для бенз(а)пирена добавляют перилен-d12. Количественное определение проводят методом ГХ/МС с ионизацией электронным ударом в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM). Чувствительность определения составляет 0,05 ng/m^3 при отборе пробы воздуха объёмом 350 m^3 , прецизионность измерений не превышает $\pm 25\%$, расширенная неопределённость – не более $\pm 50\%$.

Руководящий документ РД 52.44.589–2016 предназначен для анализа приоритетных высококипящих полиаренов: бенз(а)пирена, дибенз(а, h)антрацена, бенз(г, h, i)перилена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена, перилена и тетрафена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и бенз(е)пирена методом ВЭЖХ/ФЛД. Отбор проб проводится на фильтр из ткани ФПП-15-1,5 непрерывной аспирацией воздуха в течение суток с расходом воздуха до 40 $m^3/ч$ (27–28 л/мин). Извлечение ПАУ проводят экстракцией гексаном: гексановый экстракт упаривают досуха, перерастворяют в 5–6 cm^3 ацетонитрила и повторно упаривают полученный ацетонитрильный экстракт до объёма 1 cm^3 . При необходимости проводится очистка экстракта на хроматографической стеклянной колонке. Анализ экстракта проводится на жидкостном хроматографе с флуориметрическим детектором при длине волны возбуждения 305 нм и длине волны эмиссии 430 нм. Диапазон измеряемых концентраций бенз(а)пирена составляет 0,001–5 ng/m^3 , дибенз(а, h)антрацена и бенз(г, h, i)перилена – 0,01–10 ng/m^3 . Погрешность измерения – от 30 до 40%.

Стандарт Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 16362–2009 идентичен международному стандарту ISO 16362:2005 и устанавливает требования к отбору, очистке и анализу проб для количественного определения низкотлетучих ПАУ, сорбированных на твёрдых частицах атмосферного воздуха. По данной методике анализ методом ВЭЖХ проводят с использованием флуориметрического детектора (ФЛД), диодно-матричного детектора (ДМД), а также при совместном использовании детекторов обоих типов. Отбор проб воздуха проводят на фильтры из кварцевого или стеклянного волокна с использованием пробоотборника малого объёма с объёмным расходом 1–4 $m^3/ч$ или пробоотборника большого объёма с объёмным расходом 10–90 $m^3/ч$. Продолжительность отбора проб составляет от 1 до 24 ч. Экспонированные фильтры экстрагируют толуолом, внося в пробы внутренние стандарты, методом быстрой экстракции при краткосрочном (20 мин) нагреве пробы до температуры кипения толуола (110 °С). Разработчики методики предлагают несколько вариантов проведения экстракции:

- в экстракторе Сокслета толуолом в течение 8 ч;
- в химическом стакане с использованием ультразвуковой ванны (УЗ-ванны) толуолом в течение 15 мин;

⁵ ISO 12884:2000 Ambient air – Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons – Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses.

Приоритетные полициклические ароматические углеводороды, определяемые в атмосферном воздухе методами газовой и жидкостной хроматографии, утверждёнными в Российской Федерации**Priority polycyclic aromatic hydrocarbons determined in atmospheric air by gas and liquid chromatography (GC and HPLC) methods approved in the Russian Federation**

Соединение Compound		Методический документ, применяемый метод / Methodological document and applied method		
		ГОСТ Р ИСО 12884–2007 ГХ/МС	ГОСТ 16362–2009 ВЭЖХ/ФЛД/ДМД	РД 52.44.589–2016* ВЭЖХ/ФЛД
		GOST R ISO 12884–2007 GC/MS	GOST 16362–2009 HPLC/FLD/DAD	GD 52.44.589–2016 HPLC/FLD
		Анализируемая фаза / Analyzed phase		
		взвешенные вещества + пары suspended solids + vapors	взвешенные вещества suspended solids	
Антантрен	Antantrene			+
Антрацен	Anthracene	+		+
Аценафтен	Acenaphthene	+		
Аценафтилен	Acenaphthylene	+		
Бенз(а)антрацен	Benzo(a)anthracene	+	+	
Бенз(а)пирен	Benzo(a)pyrene	+	+	+
Бенз(е)пирен	Benzo(e)pyrene	+	+	+
Бенз(г, h, i)перилен	Benzo(g, h, i)perylene	+	+	+
Бенз(б)флуорантен	Benzo(b)fluoranthene	+	+	+
Бенз(j)флуорантен	Benzo(j)fluoranthene		+	
Бенз(к)флуорантен	Benzo(k)fluoranthene	+	+	+
Бенз(а)хризен	Benz(a)chrysene		+	
Дибенз(а, h)антрацен	Dibenz(a, h)anthracene	+	+	+
Дибенз(а, c)антрацен	Dibenz(a, c)anthracene		+	
Дибенз(а, l)пирен	Dibenz(a, l)pyrene		+	
Дибенз(а i)пирен	Dibenz(a i)pyrene		+	
Дибенз(а, e)пирен	Dibenz(a, e)pyrene		+	
Дибенз(а, h)пирен	Dibenz(a, h)pyrene		+	
Индено(1, 2, 3-сd)пирен	Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene	+	+	
Коронен	Koronene	+	+	
Нафталин	Naphthalene	+		
Пирен	Pyrene	+		+
Перилен	Perylene	+		+
Ретен	Retene	+		
Тетрафен	Tetrafene			+
Фенантрен	Phenantrene	+		
Флуорантен	Fluoranthene	+		+
Флуорен	Fluorene	+		
9-Флуоренон	9-Fluorenone	+		
Хризен	Chrysene	+	+	+
6-Метилхризен	6-Methylchrysene		+	
Циклопента(с, d)пирен	Cyclopent(c, d)pyrene	+	+	

Примечание. Note. + – анализируемый компонент / analyzed component.

* РД 52.44.589–2016 Руководящий документ «Массовая концентрация приоритетных компонентов полициклических ароматических углеводородов в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии». Утверждён Заместителем Руководителя Росгидромета 19.12.2016 г. Введён в действие приказом Росгидромета от 03.02.2017 г. № 27.

- в УЗ-ванне с последующим центрифугированием. При этом фильтр разрезают на части, каждую из которых помещают в центрифужные пробирки, и добавляют по 15 см³ толуола. Экстракцию проводят в течение 15 мин, после чего пробы центрифугируют 10 мин со скоростью 3000 об./мин, растворитель отбирают. Процедуру экстракции повторяют. Полученные экстракты объединяют;
- методом ускоренной экстракции растворителем. Экстракцию проводят толуолом при температуре 150 °С.

Толуольный экстракт концентрируют до объёма в несколько микролитров, не допуская полного испарения экстракта, так как возможна потеря некоторых ПАУ. Хроматографическое разделение выполняют на колонках С18 длиной 50–250 мм, размер частиц сорбента составляет 3–10 мкм. Количественный анализ проводят методом внутреннего стандарта. При использовании ДМД в качестве внутреннего стандарта используют индено(1, 2, 3-сd)флуорантен в толуоле с массовой концентрацией 3 мкг/см³. При исполь-

зовании ФЛД в качестве внутреннего стандарта применяют 6-метилхризен и поддерживают температуру 20 °С, объём вводимой пробы равен 20 мм³. Нижний предел обнаружения ПАУ на флуориметрическом детекторе составляет от 4 до 10 нг/мл, на детекторе с диодной матрицей – 20–100 нг/мл.

Таким образом, в Российской Федерации для определения ПАУ в атмосферном воздухе применяют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детекторами и газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Всего различными методиками определяется 32 ПАУ, в числе которых практически отсутствуют метилированные производные ПАУ. Чувствительность определения ПАУ в воздухе зависит от объёма отобранной пробы, достигающего 1000 м³ для атмосферного воздуха и требующего многочасового отбора проб с высокой скоростью аспирации. В связи с длительным отбором проб атмосферного воздуха состав ПАУ в пробе может существенно отличаться от присутствующих непосредственно в атмосфере полициклических ароматических углеводородов.

Методики определения полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе, применяемые за рубежом

В государствах ЕС, США и ряде других стран используются различные процедуры отбора и анализа проб атмосферного воздуха на содержание микроколичеств ПАУ. Не существует единой стандартной методики отбора ПАУ или анализа состава проб. Во всех методиках сообщается об отборе твёрдых частиц, реже применяют методики с дополнительным отбором паровой фазы при определении ПАУ. Для оценки общего содержания ПАУ в атмосферном воздухе рекомендуется использовать отбор проб на фильтры для улавливания ПАУ, адсорбированных на поверхности взвешенных частиц. Анализ источников неопределённости при определении атмосферных ПАУ показал, что при использовании доступных в настоящее время современных методов измерения неопределённость составляет ± 50%.

Основные этапы определения ПАУ включают отбор проб, извлечение, очистку и анализ. В табл. 3 приведены характеристики методов отбора проб и анализа ПАУ, применяемых в настоящее время в европейских странах. Отбор проб выполняется с помощью пробоотборников большого или малого объёма для сбора взвешенных частиц на фильтры, а также паровой фазы на сорбирующий материал, например, пенополиуретан или амбериловую смолу.

При анализе методом ГХ-МС в инжекторе, колонке и интерфейсе в условиях высокотемпературного режима происходит частичное разложение ПАУ с образованием нестабильных форм, например, нитропроизводных ПАУ. В связи с этим идентификация и количественное определение ПАУ с высокой молекулярной массой методом ГХ-МС затруднены. На втором месте по частоте использования в лабораториях западных стран стоит метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием, реже со спектрофотометрическим детектированием. За счёт того, что анализ проводится при комнатной температуре, метод ВЭЖХ в сочетании с флуориметрическим и ультрафиолетовым детекторами достаточно широко используется для анализа ПАУ в пробах атмосферного воздуха.

Важными этапами обеспечения качества количественного измерения концентраций ПАУ в атмосферном воздухе являются отбор проб (поскольку распределение ПАУ между паровой и твёрдой фазами зависит от температуры отбора проб, что особенно актуально для более летучих ПАУ), транспортировка и хранение образцов, предварительная очистка извлечённого экстракта для выделения фракции ПАУ. На этапе разделения и обнаружения полиаренов должны быть определены специфичность, селективность, линейный диапазон, пределы обнаружения и количественного определения с использованием стандартных образцов [41]. Нацио-

нальный институт стандартов и технологий (NIST, США) разработал стандартный эталонный материал 1648 (Standard Reference Material® 1648a), представляющий собой твёрдые атмосферные частицы, собранные в городской местности. Стандарт используется в качестве материала для контроля качества и при оценке методов, используемых в анализе при определении отдельных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), нитрозамещённых ПАУ (нитро-ПАУ) в атмосферных твёрдых частицах и подобных матрицах.

Использование стандартного материала должно характеризовать аналитические проблемы, с которыми специалисты сталкиваются при анализе проб атмосферных частиц, отобранных в городском атмосферном воздухе. Стандарт SRM 1648a представляет собой флакон, содержащий 2 г атмосферных твёрдых частиц. Сертифицированные значения ПАУ основаны на совпадении результатов двух или более химически независимых аналитических методик, полученных в NIST и экспертных лабораториях [42]. Разработчики гарантируют гомогенность стандарта, погрешность не более 1%. Стандарт SRM 1647f, содержащий 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов, удобно применять для градуировки хроматографов. В процессе анализа для подтверждения соответствия хроматографического пика анализируемому соединению необходимо пользоваться индивидуальными стандартами ПАУ.

Агентство по охране окружающей среды США (EPA) для анализа ПАУ в атмосферном воздухе рекомендует использовать стандартную методику Method EPA TO-13A. Методика предполагает использование метода ГХ/МС с одновременным отбором взвешенных частиц, содержащих адсорбированные на поверхности ПАУ, на кварцевый фильтр и паров ПАУ на картридж с пенополиуретановым сорбентом или стирол-дивилбензолной смолой с размером пор 0,65 [18]. Пробы отбирают со скоростью ~ 200 л/мин в течение 24 ч. Объём отобранной пробы составляет ~ 300 м³. Эффективность сбора целевых ПАУ при этом превышает 95%. Отобранная на фильтр и сорбент проба экстрагируется в аппарате Сокслета метилхлоридом для ХАД-2, смесью гексана и хлористого метилена для PUF (пенополиуретан). Полученный экстракт концентрируется и при необходимости подвергается очистке силикагелем с использованием колоночной хроматографии. Анализ методом капиллярной ГХ/МС проводится в режиме температурного программирования термостага колонок. Идентификацию каждого хроматографического пика проводят согласно библиотечным данным по времени удерживания выбранных ионов. Градуировку проводят методом внутреннего стандарта, в качестве которого рекомендуется использовать дейтерированные ПАУ: 10^D-флуорантен, 2^D-бензо(а)пирен, 10^D-флуорен, 10^D-пирен, 2^D-перилен, 10^D-аценафтен, 12^D-хризен, 8^D-нафталин, 10^D-фенантрен. Расчёт концентраций ПАУ в образце проводят по относительному коэффициенту отклика калибровочного стандартного раствора. Пределы обнаружения ПАУ – от 1 нг до 10 пг, СКО не более 30%.

В методе EPA TO-13A прописаны процедуры очистки растворителей, реактивов, стеклянной посуды и материалов, позволяющие избежать повторного загрязнения пробы. Фильтры и стеклянные картриджи с сорбентами рекомендуется очищать в растворителях, сушить в вакууме и до отбора хранить в защищённых от света ёмкостях с завинчивающимися крышками. Стеклянную посуду предлагается тщательно ополаскивать высокочистым ацетоном и гексаном, промывать моющим средством с горячей водой, затем большим количеством водопроводной воды и в завершение несколькими порциями дистиллированной воды. После этого стеклянная посуда (кроме мерной стеклянной посуды) проходит этап нагрева в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 4 ч. Подготовленная таким образом стеклянная посуда запечатывается и хранится в чистой среде для предотвращения любого накопления пыли или других загрязнений. При этом предлагается использовать воду, реагенты и растворители высокой чистоты, что помогает свести

Original article

Таблица 3 / Table 3

Отбор и анализ ПАУ методами, применяемыми в европейских странах
Selection and analysis of PAHs by methods used in European countries

Страна Country	Отбор проб Sample collection	Экстракция Extraction	Очистка Cleaning	Анализ Analysis	Ссылка Reference
Великобритания United Kingdom	HVS (частицы + пары), фильтр TSP; PUF HVS (particles + vapours), TSP filter; PUF Soxhlet extractor; dichloromethane, hexane or toluene	Экстрактор Соклета; дихлорметан, гексан или толуол Soxhlet extractor; dichloromethane, hexane or toluene	Очистка на силикагеле или оксиде алюминия. Картриджи для ТФЭ Cleaning on silica gel or aluminum oxide. SPE cartridges	ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ/ФЛД, ГХ-МС HPLC-UV, HPLC-FLD, GC-MS	[18]
Финляндия Finland	HVS (частицы), 24 ч; тефлоновые фильтры HVS (particles), 24 h; teflon filters	Экстрактор Соклета Soxhlet extractor	Жидкостная экстракция, диметилсульфоксид. Очистка на силикагеле или оксиде алюминия Liquid extraction, dimethyl sulfoxide. Cleaning on silica gel or aluminum oxide	ГХ-МС, SIM Внутренний стандарт, дейтерированные ПАУ GC-MS, SIM Internal standard, deuterated PAHs	–
Австрия Austria	HVS (частицы + газ), 15 м ³ /ч, 24 ч; GFF HVS (particles + gas), 15 m ³ /h, 24 h; GFF	Экстрактор Соклета, гексан; диэтиловый эфир Soxhlet extractor, hexane; diethyl ether	Картриджи для твердофазной экстракции Cartridges for solid phase extraction	ГХ-МС, SIM Внутренний стандарт, дейтерированные ПАУ GC-MS, SIM Internal standard, deuterated PAHs	ISO 12884:2000
Италия Italy	HVS (частицы), TSP или PM 10; 24 ч; GFF HVS (particles), TSP or PM 10; 24h; GFF	Ультразвуковая экстракция, циклогексан Ultrasonic extraction, cyclohexane	Тонкослойная хроматография на силикагеле Thin layer chromatography on silica gel	ГХ-ПИД, ГХ-МС Внешний стандарт GC-FID, GC-MS External standard	[40]
Испания Spain	HVS (частицы), каскадный анализатор аэрозолей TSP; (частицы); GFF HVS (particles), cascade aerosol analyzer TSP; (particles); GFF	Экстрактор Соклета циклогексан, дихлорметан, ацетон Soxhlet extractor cyclohexane, dichloromethane, acetone	Колонки для хроматографии на силикагеле или оксиде алюминия Columns for chromatography on silica gel or alumina oxide	ГХ-МС GC-MS	–
Франция France	HVS (частицы + газ), 15 м ³ /ч; QFF; PUF LVS (частицы + газ), XAD-2; фильтр HVS (particles + gas), 15 m ³ /h; QFF; PUF LVS (particles + gas), XAD-2; filter	Экстрактор Соклета; дихлорметан ASE (ускоренная экстракция, дихлорметан) Soxhlet extractor; dichloromethane ASE (fast extraction, dichloromethane)	–	ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ-ФЛД Внешний стандарт HPLC-UV, HPLC-FLD External standard	–
Дания Denmark	LVS (частицы), 40 л/мин; фильтры из нитрата (ацетата) целлюлозы LVS (particles), 40 L/min; cellulose nitrate (acetate) filters	Экстрактор Соклета; толуол; 24 ч Soxhlet extractor; toluene; 24 hours	Колонки для хроматографии на силикагеле или оксиде алюминия Columns for chromatography on silica gel or alumina oxide	ГХ-ПИД, ГХ-МС GC-FID, GC-MS	–

Примечание. HVS – пробоотборник большого объёма; LVS – пробоотборник малого объёма; TSP – пробоотборник волокон; XAD – полимерные смолы.
 GFF – фильтры из стекловолокна; QFF – фильтры из кварцевого волокна; XAD – полимерные смолы.

Note: HVS – high volume sampler; LVS – low volume sampler; TSP – suspended solids; PUF – polyurethane foam; SIM – selective ion monitoring; GFF – glass fiber filters; QFF – quartz fiber filters; XAD – polymer resins.

к минимуму проблему загрязнения. Очистку растворителей рекомендуется проводить дистилляцией в целостностеклянных системах. После очистки проводят анализ каждого подготовленного растворителя методом ГХ/МС. Подробное описание обработки реактивов, материалов, лабораторной посуды является вынужденной мерой, связанной с фактическим загрязнением лабораторной среды следовыми количествами ПАУ, приводящим к получению ложноположительных результатов. Кроме того, в методе указано, что во время транспортировки и анализа образца возможна деградация целевых соединений вследствие воздействия высокой температуры, озона, диоксида азота и ультрафиолетового света. В связи с этим транспортировку образцов рекомендуется осуществлять в контейнерах с сухим льдом при близкой к минус 4 °С температуре. Матричные помехи могут быть вызваны загрязняющими соединениями, которые совместно извлекаются из образца.

Эталонный метод определения ПАУ в окружающем воздухе (частицы и паровая фаза), опубликованный Комиссией OSPAR в 2001 г., был использован для проведения натурных исследований качества атмосферного воздуха в странах ЕС. Отбор проб проводится с малым объемом расхода воздуха (2–4 м³/ч) на фильтры из стекловолокна и стеклянный картридж с сорбентом PUF. Перед началом отбора проводится предварительная очистка фильтров (нагрев в течение 10 ч при температуре 230 °С), сорбент PUF обрабатывают экстракцией толуолом и ацетоном в аппарате Сокслета, сушат под вакуумом и хранят в стеклянных кассетах, которые заворачивают в алюминиевую фольгу и помещают в закрытые стеклянные сосуды. Для хранения и транспортировки фильтры складывают и обёртывают в алюминиевую фольгу, затем помещают в полиэтиленовые пакеты. Извлечение ПАУ с фильтров проводят толуолом при кипячении с обратным холодильником в течение 20 мин. ПАУ с сорбента извлекают в аппарате Сокслета в течение 3 ч. Экстракты подвергают очистке циклогексаном. Анализ проб проводят методом ЖХ/ФЛД на колонке SUPELCOSIL LC-PAN длиной 250 мм. В качестве подвижной фазы используется смесь воды и ацетонитрила в градиентном режиме элюирования. Калибровка детектора проводится с помощью стандарта SRM 1647d. Пределы обнаружения: для фенантрена, бенз(а)антрацена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а)пирена, дибенз(а, h)антрацена, бенз(г, h, i)перилена – 0,003 нг/м³; для антрацена, флуорена, пирена – 0,006 нг/м³; для индена – 0,015 нг/м³. Воспроизводимость при анализе твёрдых частиц – 3,9–21%, паровой фазы – 7,3–27% [43].

Многие авторы, используя общие методические подходы к анализу ПАУ, совершенствуют отдельные процедуры проведения анализа. Особое внимание уделяется предварительной очистке фильтрующих материалов, лабораторной посуды, растворителей, их хранению и проверке фонового содержания ПАУ в подготовленных к отбору материалах. Так, Esen F. и соавт. описывают методику определения 15 ПАУ в атмосферном воздухе методом ГХ/МС. Пробы воздуха отбирают с помощью пробоотборника большого объема на стекловолоконный фильтр и стеклянный картридж с заглушкой из пенополиуретана (ППУ) длиной 5 см, за которым располагается сорбционная трубка с сорбентом XAD-2 (Supelco, США) с толщиной слоя 2,5 см, а далее – пробка из ППУ длиной 2,5 см для сбора паровых фаз ПАУ. Авторы отмечают, что такая комбинация увеличивает адсорбционную способность пробоотборного устройства и сводит к минимуму проблему улетающих ПАУ. Средний объем пробы составляет 246 ± 92 м³. Перед экстракцией в пробы воздуха добавляют суррогатные стандарты ПАУ (D¹⁰-аценафтен, D¹²-хризен, D³-нафталин, D¹²-перилен и D¹⁰-фенантрен) для определения степени экстракции целевых компонентов. Сорбент и фильтры экстрагировали по отдельности в сосуде Сокслета смесью петролейного эфира и дихлорметана в объемном соотношении 4 : 1 в течение 24 ч. Экстракты упаривали на роторном испарителе

до 5 мл, растворитель дважды заменяли на 15 мл гексана. Образец очищали на колонке, содержащей 3 г кремниевой кислоты (3% воды), 2 г оксида алюминия (6% воды) и 2 г Na₂SO₄, предварительно промытой 20 мл дихлорметана и 20 мл петролейного эфира. Вносили в колонку образец и элюировали ПАУ 20 мл дихлорметана. Образец концентрировали, растворитель заменяли на гексан и концентрировали примерно до объема 1 мл в потоке азота. Анализ аценафтилена, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз(а)антрацена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а)пирена, индено(1,2,3-сд)пирена, дибенз(а, h)антрацена и бенз(г, h, i)перилена проводили на газовом хроматографе Agilent 6890N (Agilent Technologies, США) с масс-селективным детектором (инертный масс-селективный детектор Agilent 5973). Предел обнаружения ПАУ в анализируемом объеме 1 мкл составляет 0,15 нг. Анализ проб показал, что общие концентрации ПАУ (твёрдая и паровая фаза) находились в диапазоне от 1,4 ± 1,9 нг/м³ для дибенз(а, h)антрацена до 88,6 ± 109,5 нг/м³ для фенантрена. Сумма ПАУ в среднем составила 298 ± 418 нг/м³. В целом в пробах преобладали ПАУ с 2–4 кольцами, а именно аценафтен, фенантрен и флуорантен. Паровая фаза ПАУ, уловленная патронами с пенополиуретаном, составила 76% от общего количества ПАУ [44].

Исследователи Park S. и соавт. при анализе ПАУ в городской атмосфере методом ГХ/МС отбирали пробы в течение 24 ч на фильтры из кварцевого волокна и сорбент из пенополиуретана. Кварцевые фильтры, используемые для сбора твёрдых частиц, предварительно нагревали при температуре 550 °С в течение не менее 10 ч с целью снижения холодных значений ПАУ. Затем проводили экстракцию с фильтров в течение 5 мин в ультразвуковой ванне дихлорметаном и хранили в алюминиевой фольге до использования. Сорбент PUF предварительно очищали методом твёрдофазной экстракции в течение 30 мин дихлорметаном, сушили под вакуумом в эксикаторе. Затем помещали PUF в картридж и хранили в морозильной камере до использования. Извлечение проводили методом сверхкритической флюидной экстракции. Эффективность извлечения ПАУ с фильтров составила от 81 до 96% в зависимости от ПАУ, с сорбента – от 69 до 95%. Точность аналитической методики проверена с использованием стандартного справочного материала SRM 1649b (NIST, США). Содержание ПАУ (пары + твёрдые частицы) в отдельных пробах находилось в диапазоне от 11,3 до 349,9 нг/м³. Вклад компонентов в виде паровой фазы превысил таковой в виде частиц в 2,3 раза [45].

Mandalakis M. с коллегами при анализе 40 ПАУ в атмосферном воздухе методом ГХ-МС собирали образцы с использованием двух пробоотборников воздуха высокого объема на стекловолоконный фильтр и последовательно соединённую с ним сорбционную трубку длиной 8 см, диаметром 7,5 см с полиуретановым сорбентом. Продолжительность отбора проб составляла 24 ч, объем образцов – 900 м³. Перед отбором фильтры выдерживали при температуре 450 °С в течение 5 ч. Пенополиуретан кипятили в воде, промывали ацетоном и дважды экстрагировали в аппарате Сокслета в течение 24 ч с n-гексаном. Высушенный сорбент из полиуретана помещали в стеклянные картриджи и хранили в герметичных стеклянных ёмкостях. Фильтры и сорбент экстрагировали и анализировали отдельно, чтобы изучить соотношение нахождения интересующего ПАУ в паровой фазе и в виде твёрдых частиц. Анализ полиаренов проводили на масс-спектрометрическом детекторе Hewlett Packard (модель 5891A) в режиме SIM. Пределы обнаружения ПАУ составили 0,001 нг/м³ [46].

Ayyildiz E. и соавт. при определении концентраций 16 ПАУ в атмосфере города и лесной зоны использовали «пассивный» отбор проб, заключающийся в аспирации воздуха через фильтр PUF с постоянной известной скоростью 3,5 м³/сут (~ 0,24 л/мин). Извлечение с фильтров проводи-

лось в аппарате Сокслета в течение 24 ч смесью ацетона и гексана. Содержание ПАУ определяли методом ГХ/МС с внутренним стандартом (дейтерированные ПАУ). В образцах воздуха были обнаружены 14 ПАУ, сумма концентраций которых составила $198,62 \pm 24,93$ нг/м³ в лесной зоне и $445,47 \pm 59,21$ нг/м³ вблизи населённого пункта. Доминирующим компонентом в составе смеси ПАУ, обнаруженных в атмосферном воздухе, являлся нафталин. Концентрации высокомолекулярных (5–6 колец) ПАУ имели очень низкие значения [47].

Заключение

Анализ методической и научно-технической литературы, посвящённой методам определения ПАУ в атмосферном воздухе, позволил выделить основные методические приёмы, используемые в современной лабораторной практике для аналитического контроля высокотоксичных и повсеместно распространённых полициклических ароматических углеводородов в воздухе. Кратко их можно представить в следующем виде.

1. Приоритетными методами анализа ПАУ являются метод капиллярной газовой хроматографии/масс-спектрометрии и метод высокоэффективной жидкостной хроматографии/флуориметрии.

2. Отбор проб атмосферного воздуха проводится с использованием пробоотборников как с большой (200 л/мин и более), так и с малой (20–28 л/мин) скоростью аспирации; продолжительность отбора составляет от 30 мин до 24 ч.

3. Оптимальным фильтрующим материалом являются кварцевые и стекловолоконные фильтры, для сорбции па-

ров ПАУ в качестве сорбентов используют пенополиуретан (PUF) и стирол-дивилбензолую смолу (ХАД-2).

4. Извлечение ПАУ проводят в основном экстракцией в сосуде Сокслета. Альтернативные способы – ультразвуковая экстракция и экстракция растворителем при нагревании. Продолжительность экстракции может составлять от 30 мин до 24 ч; в качестве растворителя-экстрагента применяются полярные и неполярные органические растворители.

5. Для загрязнённых проб проводится очистка экстракта колоночной хроматографией с использованием силикагеля или оксида алюминия.

6. Количественное определение проводится в основном методом внутреннего стандарта с использованием дейтерированных ПАУ для индивидуальных соединений или группы ПАУ.

7. С целью снижения потерь анализируемых ПАУ на стадии концентрирования экстракта предпочтительно концентрировать экстракт до минимального объёма 0,5 мл, исключая высушивание досуха.

8. Необходимо проведение тщательной очистки и контроля качества расходных материалов, реактивов, лабораторной посуды перед проведением испытаний.

Таким образом, современные методы анализа являются результатом постоянного совершенствования техники выполнения отдельных аналитических процедур, разработки новых методических подходов к решению сложных химико-аналитических задач, появления нового, более совершенного измерительного и вспомогательного оборудования, что даёт возможность разработки высокочувствительных и высокоселективных методик измерения загрязняющих веществ в окружающей среде.

Литература

(п.п. 1, 3, 5–23, 26–47 см. References)

- Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е. Полициклические ароматические углеводороды в дорожном покрытии и экраноземах Восточного округа Москвы. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика*. 2020; (2): 94–117. <https://doi.org/10.15593/2409-5125/2020.02.07>
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. *Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов*. Ленинград: Гидрометеоиздат; 1988.
- Дорогова В.Б. Об отборе проб воздуха для анализа загрязняющих веществ. *Экология человека*. 2010; (3): 16–8.
- Дорогова В.Б., Журба О.М. Некоторые аспекты отбора проб воздуха. В кн.: *Материалы XI Всероссийского съезда гигиенистов и санитарных врачей «Итоги и перспективы обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения РФ»*. М.; 2012: 423–6.

References

- Polycyclic aromatic hydrocarbon. Available at: <https://web.archive.org/web/20090629011257/>
- Nikiforova E.M., Kosheleva N.E. Polycyclic aromatic hydrocarbons in pavement and ekranozems in the Eastern district of Moscow. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika*. 2020; (2): 94–117. <https://doi.org/10.15593/2409-5125/2020.02.07> (in Russian)
- Yamanaka T., Mizota C., Murae T., Hashimoto J. A currently forming petroleum associated with hydrothermal mineralization in a submarine caldera, Kagoshima Bay, Japan. *Geochem. J.* 1999; 33(6): 355–67. <https://doi.org/10.2343/geochemj.33.355>
- Rovinskiy F.Ya., Teplitskaya T.A., Alekseeva T.A. *Background Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [Fonovyy monitoring politsiklicheskih aromaticheskikh uglevodorodov]*. Leningrad: Gidrometeoizdat; 1988. (in Russian)
- USEPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA/600/R-93/089. Washington; 1993. Available at: <https://semspub.epa.gov/work/HQ/100000047.pdf>
- Ramesh A., Harris K.J., Archibong A.E. Reproductive toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Gupta R.C. *Reproductive and Developmental Toxicology*. Elsevier Inc.; 2017: 745–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00040-8>
- Ma W., Qi H., Baidron S., Liu L., Yang M., Li Y. Implications for long-range atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lhasa, China. *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 2013; 20(8): 5525–33. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1577-1>
- Lin Y., Qiu X., Ma Y., Ma J., Zheng M., Shao M. Concentrations and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in the atmosphere of North China, and the transformation from PAHs to NPAHs. *Environ. Pollut.* 2015; 196: 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.10.005>
- Tian M., Yang F., Chen S., Wang H., Chen Y., Zhang L., et al. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic compounds and associated sources in an urban and a rural area of Chongqing, China. *Chemosphere*. 2017; 187: 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.077>
- Zhang J., Yang L., Mellouki A., Chen J., Chen X., Gao Y., et al. Atmospheric PAHs, NPAHs, and OPAHs at an urban, mountainous, and marine sites in northern China: molecular composition, sources, and ageing. *Atmos. Environ.* 2018; 173: 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.002>
- Miguel A., De Andrade J.B. Rapid quantitation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct HPLC separation after ultrasonic acetonitrile extraction. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1989; 35(1): 35–41. <https://doi.org/10.1080/03067318908028376>
- Kulkarni P., Venkataraman C. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmos. Environ.* 2000; 34(17): 2785–90. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00312-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00312-X)
- Bacaloni A., Cafaro C., De Giorgi L., Ruocco R., Zoccolillo L. Improved analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter by HPLC-fluorescence. *Ann. Chim.* 2004; 94(9–10): 751–9. <https://doi.org/10.1002/adic.200490093>
- Cincinelli A., Del Bubba M., Martellini T., Gambaro A., Lepri L. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere*. 2007; 68(3): 472–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.089>
- Castro D., Slezakova K., Oliva-Teles M., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M., Morais S., et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography. *J. Sep. Sci.* 2009; 32(4): 501–10. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800495>

16. Kojima Y., Inazu K., Hisamatsu Y., Okochi H., Baba T., Nagoya T. Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles. *Atmos. Environ.* 2010; 44(24): 2873–80. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.04.048>
17. Borrás E., Tortajada-Genaro L.A. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry. *Analyt. Chim. Acta.* 2007; 583(2): 266–76. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.043>
18. Method TO-13A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Available at: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/to-13arr.pdf>
19. Moriwaki H., Imaeda A., Arakawa R. Electrospray mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by detecting the p–p complexes with tropylium cation. *Anal. Commun.* 1999; 36(2): 53–6. <https://doi.org/10.1039/A809573F>
20. Marvin C., Smith R., Bryant D., McCarry B. Analysis of high-molecular-mass polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples using liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 1999; 863(1): 13–24. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00955-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00955-3)
21. Perez S., Barcelo D. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage reference sludge by liquid chromatography–atmospheric-pressure chemical-ionization mass spectrometry. *Chromatographia.* 2001; 53(9/10): 475–80. <https://doi.org/10.1007/BF02491606>
22. Gimeno R., Altelaar A., Marce R., Borrull F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles by high-performance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detection in seawater and sediment samples. *J. Chromatogr. A.* 2002; 958(1–2): 141–8. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00386-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00386-2)
23. Robb D., Covey T., Bruins A. Atmospheric pressure photoionization: an ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chem.* 2000; 72(15): 3653–9. <https://doi.org/10.1021/ac0001636>
24. Dorogova V.B. About sampling air for analyses of polluting substances. *Ekologiya cheloveka.* 2010; (3): 16–8. (in Russian)
25. Dorogova V.B., Zhurba O.M. Some aspects of air sampling. In: *Materials of the XI All-Russian Congress of Hygienists and Sanitary Doctors «Results and Prospects of Ensuring the Sanitary and Epidemiological Well-Being of the Population of the Russian Federation» [Materialy XI Vserossiyskogo s'ezda gigienistov i sanitarnykh vrachey «Itogi i perspektivy obespecheniya sanitarno-epidemiologicheskogo blagopoluchiya naseleniya RF»].* Moscow; 2012: 423–6. (in Russian)
26. Coutant R., Brown L., Chuang J., Riggan R., Lewis R. Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 1988; 22(2): 403–9. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90046-7)
27. Pyysalo H., Tuominen J., Wickstrom K., Skitta E., Tikkanen L. Polycyclic organic material (POM) in urban air. Fractionation, chemical analysis and genotoxicity of particulate and vapor phases in an industrial town in Finland. *Atmos. Environ.* 1987; 21(5): 1167–80. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90244-7](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90244-7)
28. Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winner A. Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-no, episode in the Los Angeles Basin. *Atmos. Environ.* 1987; 21(6): 1437–44. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90091-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90091-1)
29. Liu Y., Sklorz M., Schnelle-Kreis J., Orasche J., Ferge T., Kettrup A., et al. Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artifact. *Chemosphere.* 2006; 62(11): 1889–98. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.049>
30. Knecht U., Weitowitz H.J. PAH-losses from glass fiber filters under the conditions of different air volume sampling: results of field evaluations in occupational atmospheres. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988; 331(1): 8–13. <https://doi.org/10.1007/BF00473887>
31. Saim N., Dean J., Abdullah M., Zakaria Z. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction. *J. Chromatogr. A.* 1997; 791(1–2): 361–6. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00768-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00768-1)
32. Rehwagen M., Müller A., Massolo L., Herbarth O., Ronco A. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Sci. Total Environ.* 2005; 348(1–3): 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.050>
33. Re-Poppi N., Santiago-Silva M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. *Atmos. Environ.* 2005; 39(16): 2839–50. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.006>
34. Su Y., Lei Y., Wania F., Shoeib M., Harner T. Regressing gas/particle partitioning data for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40(11): 3558–64. <https://doi.org/10.1021/es052496w>
35. Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (south of France): concentrations and sources. *Sci. Total Environ.* 2007; 384(1–3): 280–92. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.028>
36. Choi S., Kwon H., Lee Y., Park E., Oh J. Improving the spatial resolution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in a multi-industrial city. *J. Hazard Mater.* 2012; 241: 252–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.039>
37. Shen G., Tao S., Wei S., Chen Y., Zhang Y., Shen H., et al. Field measurement of emission factors of PM, EC, OC, parent, nitro-, and oxy- polycyclic aromatic hydrocarbons for residential briquette, coal cake, and wood in rural Shanxi, China. *Environ. Sci. Technol.* 2013; 47(6): 2998–3005. <https://doi.org/10.1021/es304599g>
38. Hu H., Tian M., Zhang L., Yang F., Peng C., Chen Y., et al. Sources and gas-particle partitioning of atmospheric parent, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in a humid city in southwest China. *Atmos. Environ.* 2019; 206: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.02.041>
39. Hawthorne S., Miller D. Extraction and recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solids using supercritical fluids. *Anal. Chem.* 1987; 59(13): 1705–8. <https://doi.org/10.1021/ac00140a026>
40. Gazzetta Ufficiale. DM (Ministerial decree). Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decretoministeriale 15 aprile 1994. Allegato VII “Metodo di riferimento per la determinazione diidrocarburi policiclici aromatici. Available at: <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/1994/12/13/094A7814/sg>
41. Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper. Publications of the European Commission. Available at: https://ec.europa.eu/environment/archives/air/pdf/pp_pah.pdf
42. May W., Parris R., Beck C., Fassett J., Greenberg R., Guenther F., et al. Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements: NIST Special Publication 260–136, U.S., 2020. Available at: <https://www.nist.gov/system/files/documents/srm/SP260-136.PDF>
43. Pilot Study and Intercomparison Exercise on Atmospheric Inputs of PAHs. Available at: <https://ospar.org/documents?v=6925>
44. Esen F., Cindoruk S., Tasdemir Y. Ambient concentrations and gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban site in Turkey. *Environ. Forensics.* 2006; 7(4): 303–12. <https://doi.org/10.1080/15275920600996099>
45. Park S., Kim Y., Kang C. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 2002; 36(17): 2917–24. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00206-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00206-6)
46. Mandalakis M., Tsapakis M., Tsoga A., Stephanou E. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmos. Environ.* 2002; 36(25): 4023–35. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00362-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00362-X)
47. Ayyildiz E., Sari M., Gunes M., Tasdemir Y., Esen F. Determination of Atmospheric PAHs Concentration by Using Honeybee and Passive Air Sampler. In: *Proceedings of the 4th World Congress on Civil, Structural, and Environmental Engineering (CSEE'19)*. Avestia Publ.; 2019. <https://doi.org/10.11159/iceptp19.120>