

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКРОЛЕИНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НА УРОВНЕ РЕФЕРЕНТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

¹ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека», 614045, Пермь;

²ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», 614990, Пермь

Представлены результаты экспериментальных исследований по обоснованию методических приемов для определения микроконцентраций акролеина в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Особенностью методики является перевод акролеина в нелетучее состояние на стадии пробоотбора в условиях термостатирования реакции дериватизации при температуре $95 \pm 3^\circ\text{C}$, что позволяет максимально полно улавливать определяемое соединение из атмосферного воздуха и сохранять в форме стабильного деривата до проведения анализа. Взаимодействие акролеина с мета-аминофенолом в оптимальных условиях проведения отбора обеспечивает до 85% выхода продукта (7-гидроксихинолина). Диапазон измеряемых концентраций акролеина в воздухе разработанной методикой составляет 0,000015–0,05 мг/м³. В ходе апробации методики определения акролеина в атмосферном воздухе на территориях с различной техногенной нагрузкой установлено его содержание на уровне 0,000015–0,000020 мг/м³ на экологически благополучных территориях и в диапазоне концентраций 0,00002–0,00053 мг/м³ в зоне влияния автомагистралей. Фоновое содержание акролеина в атмосферном воздухе определено в 30–40% проб на уровне 0,000015–0,000020 мг/м³. Среднее превышение референтной концентрации вблизи крупных магистралей составило от 3 до 16 раз. Максимальная концентрация акролеина, обнаруженная в воздухе в непосредственной близости от дороги, выше референтной концентрации для хронического ингаляционного действия акролеина в 26,5 раза, что позволяет сделать вывод о вероятном воздействии акролеина на здоровье экспонируемого населения. Показано, что применение используемых в настоящее время в системе социально-гигиенического мониторинга фотометрических и хроматографических методик определения акролеина в воздухе не позволяет получать данные о реальной нагрузке токсиканта в атмосферном воздухе. Выявлена достоверная зависимость увеличения концентрации акролеина в воздухе от повышения интенсивности транспортной нагрузки на дороге ($R^2 = 0,7367$; $p < 0,05$; $F = 27$).

Ключевые слова: акролеин; атмосферный воздух; референтная концентрация; количественный анализ; дериватизация; высокоэффективная жидкостная хроматография.

Для цитирования: Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д., Заверненкова Е.О. Методическое обеспечение и практическое использование определения акролеина в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации. *Гигиена и санитария*. 2017; 96(1): 90–94. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-1-90-94>

Ulanova T.S.^{1,2}, Karnazhitskaya T.D.¹, Zavernenkova E.O.¹

METHODOLOGICAL SUPPORT AND APPLICATION OF THE DETERMINATION OF ACROLEIN IN ATMOSPHERIC AIR AT THE LEVEL OF THE REFERENCE CONCENTRATION

¹Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614015, Russian Federation;

²Perm State National Research University, Perm, 614990, Russian Federation

The article represents results of experimental studies on the justification of methodical approaches for the determination of microconcentrations of acrolein in the ambient air by the method of high performance liquid chromatography with fluorimetric detection in combination with derivatization under incubation at the sampling stage at $95 \pm 3^\circ\text{C}$, which allows most completely trap the detected compound from the ambient air and to store in the form of a stable derivative prior to analysis. The interaction of acrolein with meta-aminophenol in optimal conditions for the selection provides to 85% yield of the product (7-hydroxyquinoline). The range of measured concentrations of acrolein in ambient air by the developed technique is 0.000015–0.05 mg/m³. In the course of the testing of methods for the determination of acrolein in the ambient air in areas with various technogenic load its content at the level of 0.000015–0.000020 mg/m³ was established in environmentally safe areas and in the concentration range of 0.00002–0.00053 mg/m³ in the zone of motorways' impact. Background acrolein content in the ambient air was determined in 30–40% of the samples at the level of 0.000015–0.000020 mg/m³. The average excess of the reference concentration near major highways ranged by from 3 to 16 times. Maximum concentrations of acrolein determined in the ambient air near the road is by 26.5 times higher than the reference concentration for chronic inhalation impact of acrolein. This allows to conclude the likely acrolein impact on the health of the exposed population. The application of currently used photometric and chromatographic methods for the determination of acrolein in the air in the system of social and hygienic monitoring was shown to fail to allow to obtain data on the actual load of the pollutant in the ambient air. There was revealed the significant dependence of the acrolein concentration increase in the air on the increase of the intensity of the traffic load on the road ($R^2 = 0.7367$; $p < 0.05$; $F = 27$).

Key words: acrolein; air; reference concentration; quantitative analysis; derivatization; high performance liquid chromatography

For citation: Ulanova T.S., Karnazhitskaya T.D., Zavernenkova E.O. Methodological support and application of the determination of acrolein in atmospheric air at the level of the reference concentration. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2017; 96(1): 90–94. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-1-90-94>

For correspondence: Tatyana S. Ulanova, MD, PhD, DSci., head of the Department of chemical and analytical research methods; Professor at the Department of Environmental Protection, Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614015, Russian Federation; Perm State National Research University, Perm, 614990, Russian Federation. E-mail: ulanova@fcrisk.ru

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

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: 19.09.2016

Accepted: 07.11.2016

Введение

Одной из актуальных задач обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения и здоровья населения России является совершенствование контроля качества среды обитания [1, 2]. Эффективность контроля качества различных сред напрямую зависит от разработки и совершенствования научно-методической базы проведения химико-аналитических исследований [3, 4].

Акролеин (акриловый альдегид, этиленальдегид, 2-пропеналь) относится к опасным химическим соединениям, широко распространенным в воздушной среде. Акролеин является простейшим ненасыщенным альдегидом из группы ЛОС, представляющий летучую слезоточивую жидкость с резким запахом и температурой кипения 52,7 °С.

Основными экзогенными источниками выделения акролеина в окружающую среду являются химические и нефтехимические производства, предприятия органического синтеза, выбросы автомобильного транспорта. В атмосферном воздухе акролеин относительно устойчив к фотодеградаци и остается в составе фотохимического смога, период полураспада по разным данным составляет от 2–3 до 15–20 ч [5, 6]. Немаловажное значение имеет загрязнение акролеином воздуха жилых и служебных помещений, обусловленное его выделением из полимерных материалов, бумаги, текстильных изделий, табачного дыма, а также в процессе приготовления пищи [5, 7–9].

Акролеин относится к соединениям 2-го класса опасности [10]. Обладает общетоксическим, раздражающим, аллергенным, мутагенным, цитотоксическим, эмбриотоксическим действием, угнетает синтез ДНК и клеточное деление, ингибирует ДНК-полимеразу. По степени воздействия на клетки бронхиального эпителия человека акролеин в 200 и 500 раз превосходит формальдегид и ацетальдегид. Бронхолегочные последствия поражения акролеином весьма серьезны – даже после выздоровления остаются функциональные нарушения [5, 8, 11].

Взаимодействие акролеина с нуклеиновыми кислотами и белками нарушает их строение и функции, что может привести к мутациям, измененной транскрипции генов и модуляции апоптоза [12].

Среднесуточная и максимальная разовая предельно допустимая концентрация (ПДК) акролеина в атмосферном воздухе составляют 0,03 мг/м³. Референтные концентрации (Rfc) акролеина в воздухе существенно ниже: для острых ингаляционных воздействий 0,0001 мг/м³, для хронического ингаляционного воздействия до 0,00002 мг/м³ [13]. В настоящее время в России нет утвержденной высокочувствительной методики анализа акролеина в атмосферном воздухе, определение проводится на уровне 0,4 ПДК и выше [10].

В связи с широким распространением акролеина в окружающей среде и его потенциальным риском для здоровья населения в условиях хронической ингаляции актуальной является разработка методики контроля содержания акролеина в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации.

Определение микро- и наногаммовых количеств акролеина в воздухе является сложной аналитической задачей. Это связано с низким уровнем воздействия и высокой реакционной способностью акролеина. В практике санитарно-химического анализа воздушной среды для определения акролеина используют колориметрические [14–16], спектрометрические [17] и хроматографические методы [18–21], а также хромато-масс-спектрометрию [22–24]. Основными недостатками большинства методик, разработанных для контроля акролеина в воздухе, являются ограниченный объем пробы вследствие проскока акролеина, необходимость хранения пробы при 0 °С, низкая степень извлечения с сорбента, громоздкий пробоотбор, использование токсичных химикатов и др. [20, 25, 26].

Для корреспонденции: Уланова Татьяна Сергеевна, д-р биол. наук, зав. отд. химико-аналитических методов исследований, 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. E-mail: ulanova@fcrisk.ru

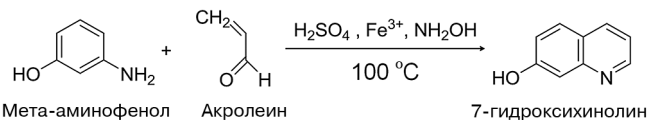


Рис. 1. Реакция взаимодействия акролеина с мета-аминофенолом.

Более чувствительными и селективными являются методики анализа акролеина, основанные на использовании хроматографического метода с введением в молекулу акролеина хромофорной или флуоресцентной метки в процессе дериватизации с целью перевода альдегида в нелетучее состояние и повышения чувствительности определения с применением ультрафиолетового или флуориметрического детекторов [17]. Реакция дериватизации, как правило, проводится после отбора пробы воздуха в поглотительную среду, содержащую дериватизирующий агент [6, 27, 28]. Такой способ отбора обеспечивает лишь частичное улавливание акролеина из воздуха, так как наиболее полно реакция дериватизации акролеина протекает в жестких условиях: в присутствии концентрированной серной кислоты, при высоком давлении или температуре 100 °С. Оптимальным вариантом улавливания летучего акролеина из воздуха является перевод акролеина на стадии отбора пробы в нелетучее состояние в виде деривата. Скорость реакции дериватизации должна быть максимальной, чтобы весь акролеин, присутствующий в воздухе, взаимодействовал с реагентом за время прохождения отбираемого воздуха через поглотительный раствор. Следовательно, при отборе проб воздуха необходимо проводить реакцию дериватизации в жестких условиях, обеспечивающих высокий уровень выхода продукта. В ранее проведенных исследованиях изучена возможность использования реакции взаимодействия акролеина с антраценом-10(9Н) (антроном) с образованием устойчивого соединения бензантрона в присутствии концентрированной серной кислоты. В результате проведенных исследований установлена неэффективность применения данной реакции для определения акролеина в воздухе на уровне референтных концентраций [29].

Цель исследования – разработка и апробация методики определения акролеина в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации, в том числе разработка эффективного способа концентрирования акролеина из воздуха.

Материал и методы

Разработку методики определения акролеина в воздухе проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 Series, оснащенном термостатом колонок, градиентным насосом, системой дегазации растворителей, флуориметрическим детектором, колонками с обращенной фазой C_{18} .

Определение акролеина в воздухе проводили в форме устойчивого производного 7-гидроксихинолина, образующегося в реакции взаимодействия акролеина с мета-аминофенолом в присутствии катализатора трехвалентного железа (рис. 1).

Реакция по двойной связи повышает селективность отбора акролеина из воздуха, так как в ней не участвуют алифатические альдегиды, например формальдегид. В результате реакции образуется флуоресцирующее производное, которое целесообразно определять на флуориметрическом детекторе, более чувствительным, чем УФ-детектор.

Отработку оптимальных условий концентрирования акролеина из воздуха проводили методом активного пробоотбора с использованием аспирирующего устройства при различных скоростях аспирации и различных вариантах проведения реакции дериватизации. С целью контроля проскока устанавливали третий поглотительный сосуд с реакционной смесью, содержащей мета-аминофенол, которую анализировали после проведения отборов.

Эффективность проведения реакции дериватизации оценивали методом «задано-получено» с учетом перехода акролеина в его производное 7-гидроксихинолин. Теоретический выход деривата рассчитывали по реакции, приведенной на рис. 1.

С целью количественного определения акролеина в воздухе методом абсолютной градуировки готовили стандартные растворы акролеина (чистота >99,0%, Fluka) в 10% водном растворе этанола, проводили реакцию дериватизации с заданным коли-

Результаты анализа акролеина в атмосферном воздухе на территории сельской местности и крупного промышленного города, 2016 г.

Место отбора проб воздуха	Транспортная нагрузка единиц машин/ч	Результаты исследований, мг/м ³ , ($M \pm m$)
		$Rfc_{\text{хрон.}} = 0,00002 \text{ мг/м}^3$, $Rfc_{\text{остр.}} = 0,0001 \text{ мг/м}^3$
Сельская местность	0	$0,000015 \pm 0,000004$
Пермь:		
рекреационная зона	2	$0,000021 \pm 0,000005$
магистраль № 1	3864	$0,000180 \pm 0,000045$
магистраль № 3	3708	$0,000065 \pm 0,000016$
магистраль № 4	4056	$0,00021 \pm 0,000052$
магистраль № 5	5172	$0,00032 \pm 0,000080$
магистраль № 6	4536	$0,00022 \pm 0,000055$

чеством акролеина, упаривали пробу и анализировали в форме 7-гидроксихинолина методом ВЭЖХ.

Метрологические показатели разработанной методики измерения концентраций акролеина в воздухе устанавливали в соответствии с РМГ 61-2010 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» и ГОСТом Р ИСО 5725-1÷5-2000 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Для статистической обработки результатов анализа акролеина в воздухе использовали программу Microsoft Excel.

Апробацию методики измерения концентраций акролеина в воздухе проводили в ходе натурных исследований атмосферного воздуха в рекреационной зоне и на транспортных магистралях крупного промышленного города в условиях различной интенсивности автотранспортного потока. Измерение интенсивности движения транспорта (общее количество легковых, грузовых машин и автобусов в час с различными типами двигателей) проводили одновременно с отбором проб воздуха.

Отборы проб воздуха проводили в течение 4 дней с 9 ч утра до 21 ч с промежутками между отборами 1 ч в одинаковых метеосостояниях (солнечная погода, скорость ветра 0,5 м/с с порывами до 2 м/с, температура 25–30 °С, атмосферное давление 750 мм рт. ст., влажность воздуха 37–63%) в непосредственной близости от дороги.

Зависимость концентрации акролеина в воздухе (в мг/м³) от интенсивности транспортной нагрузки (число машин в 1 ч) на магистрали исследовали методом линейного регрессионного анализа. Качество полученной модели оценивали с помощью коэффициента детерминации (R^2), достоверность коэффициента корреляции – по критерию Стьюдента t , оценку адекватности

модели экспериментальным данным – путем расчета коэффициента Фишера F .

Результаты и обсуждение

В процессе разработки методики отработаны оптимальные условия работы флуориметрического детектора. В ходе сканирования спектров возбуждения и эмиссии максимальный отклик флуориметрического детектора на 7-гидроксихинолин получен при следующих настройках: длина волны возбуждения 243 нм, длина волны эмиссии 501 нм.

Отработаны условия отбора проб. Экспериментальным путем подобрано оптимальное количественное соотношение реактивов (мета-аминофенола, гидросиламина солянокислого, серной кислоты, трехвалентного сульфата железа) в плотном растворе с массовым соотношением 1:1,1:0,6:0,2•10⁻⁷.

Экспериментально определена продолжительность термостатирования при T 100 °С реакционной смеси, содержащей известное количество акролеина, для образования 99% деривата, составляющая 45 мин.

Сравнение эффективности отбора проб с одновременным проведением реакции дериватизации без нагревания поглощаемой смеси и с нагревом показало, что выход деривата без нагревания реакционной смеси на водяной бане составляет 10%, с нагревом – 85% при скорости отбора 0,5 дм³/мин в течение 30 мин и нагрева проб после отбора еще в течение 15 мин. Концентрирование проб проводили путем упаривания до объема 0,5 см³ при температуре 40 °С с помощью вакуумного концентратора. Срок хранения отобранных проб составляет 48 ч.

Установлена градуировочная зависимость сигнала детектора от концентрации 7-гидроксихинолина в анализируемом растворе в диапазоне 0,019–62,5 нг/см³, что соответствует диапазону измеряемых концентраций акролеина в воздухе от 0,000015 до 0,05 мг/м³ при отборе пробы объемом 15 дм³, погрешность определения не превышает 25%.

Таким образом, в ходе проведенных экспериментальных исследований отработаны основные этапы проведения количественного анализа акролеина в диапазоне концентраций, позволяющем определять акролеин в воздухе на уровне 0,75 Rfc при хроническом воздействии, и верхним пределом, составляющим 1,6 ПДК. Методика метрологически аттестована и утверждена Главным государственным санитарным врачом РФ (МУК 4.1.3356–16 г.).

Разработанную методику использовали при проведении натурных исследований атмосферного воздуха в сельской местности и на транспортных магистралях крупного промышленного центра в условиях различной интенсивности автотранспортного потока. Пробы отбирали в весенний и летний сезоны в период с апреля по август 2016 г. В стационарных условиях отбора проб воздуха для термостатирования поглощаемой смеси использовали водяную баню, в полевых условиях – термос с горячей водой (96 °С). Результаты анализа акролеина в атмосферном воздухе в условиях различной автотранспортной нагрузки представлены в таблице.

В сельской местности в летний период акролеин обнаружен в 30% проб ($n = 7$) в диапазоне концентраций от 0,000043 до 0,000089 мг/м³. С началом отопительного сезона содержание акролеина увеличивалось до значений 0,000089 мг/м³, что ниже максимально разовой и среднесуточной ПДК, но выше Rfc при хроническом ингаляционном воздействии в 4,4 раза. Среднее значение концентрации акролеина в воздухе сельской местности установлено ниже референтной концентрации для хронического воздействия (см. таблицу).

В рекреационной зоне Перми акролеин определен в воздухе в 40% проб ($n = 6$) в диапазоне концентраций от 0,000041 до 0,000066 мг/м³. Среднее значение находится на уровне Rfc для хронического воздействия (см. таблицу).

Анализ акролеина в воздухе вблизи пяти транспортных магистралей показал

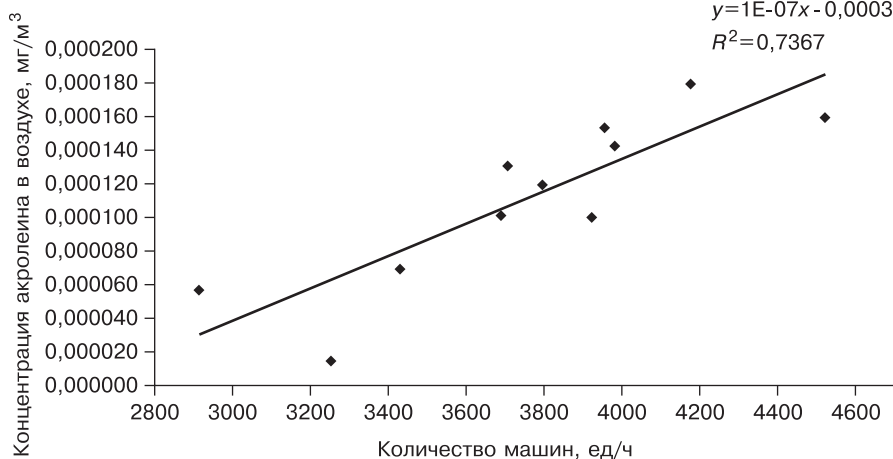


Рис. 2. Зависимость концентрации акролеина в воздухе от числа автомобилей.

присутствие акролеина в 86–100% проб ($n = 43$) в диапазоне концентраций от 0,00003 до 0,00053 мг/м³, из них выше Rfc для хронического действия определены практически все пробы с превышением в 1,5–26,5 раза. Средние значения концентраций акролеина, обнаруженные в воздухе автомагистралей, составили 0,00018–0,00032 мг/м³, что в 3–16 раз выше референтной концентрации для хронического воздействия.

Максимальные разовые концентрации акролеина в воздухе определены вблизи магистралей № 1 – 0,00053 мг/м³ и № 5 – 0,00042 мг/м³ в период повышенной транспортной нагрузки, составляющей более 4,5 и 5 тыс. единиц автотранспорта в час соответственно.

График зависимости «концентрация акролеина в воздухе – интенсивность транспортной нагрузки» представлен на рис. 2.

Установлен статистически значимый коэффициент корреляции ($t = 5,28$), прямо пропорциональный зависимости концентрации акролеина в воздухе от интенсивности транспортной нагрузки ($R^2 = 0,7367$; $p < 0,05$; $F = 27$).

Выводы

1. Разработана методика определения микроконцентраций акролеина в атмосферном воздухе методом ВЭЖХ на уровне 0,75 Rfc. Диапазон измеряемых концентраций 0,000015 до 0,05 мг/м³ с погрешностью определения не более 25%.

2. Особенностью методики является перевод акролеина в нелетучее состояние на стадии пробоотбора в условиях термостатирования реакции дериватизации при температуре $95 \pm 3^\circ\text{C}$, что позволяет максимально полно улавливать определяемое соединение из атмосферного воздуха и сохранять в форме стабильного деривата до проведения анализа.

2. Фоновое содержание акролеина в атмосферном воздухе определено в 30–40% проб на уровне 0,000015–0,000020 мг/м³.

3. Концентрации акролеина в воздухе вблизи автомагистралей определены в 86–100% проб в диапазоне 0,00003–0,00053 мг/м³. В среднем превышение референтной концентрации при хроническом ингаляционном воздействии на крупных автомагистралях Перми составило 3–16 раз.

4. Увеличение концентрации акролеина в атмосферном воздухе вблизи городской автомагистрали достоверно связано с повышением транспортной нагрузки на дороге ($R^2 = 0,7367$; $p < 0,05$; $F = 27$).

5. Разработанная методика может быть рекомендована для использования лабораториями государственной санитарно-эпидемиологической службы, научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды при осуществлении аналитического контроля качества атмосферного воздуха, выполнении работ по оценке рисков здоровью населения, проведении санитарно-эпидемиологических экспертиз, обследований, оценок и расследований.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

(п.п. 6, 12, 18–24, 26, 28 см. References)

1. Андреева Е.Е., Шур П.З., Клименко А.Р., Фокин В.А. Гигиеническая характеристика приоритетных объектов среды обитания и оценка риска, связанного с их воздействием, на примере г. Москвы. *Анализ риска здоровью*. 2015; (4): 62–72.
2. Рахманин Ю.А., Новиков С.М., Авалиани С.Л., Силицына О.О., Шашина Т.А. Современные проблемы оценки риска воздействия факторов окружающей среды на здоровье населения и пути ее совершенствования. *Анализ риска здоровью*. 2015; (2): 4–11.
3. Зайцева Н.В., Попова А.Ю., Онищенко Г.Г., Май И.В. Актуальные проблемы правовой и научно-методической поддержки обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения Российской Федерации как стратегической государственной задачи. *Гигиена и санитария*. 2016; 95(1): 5–9.
4. Май И.В., Хорошавин В.А., Евдошенко В.С. Алгоритм и методы санитарно-эпидемиологического расследования нарушений прав граждан на благоприятную окружающую среду обитания с этапом оценки риска для здоровья. *Здоровье населения и среда обитания*. 2010; (11): 28–30.

Здоровье населения и среда обитания. 2010; (11): 28–30.

5. Филов В.А., Тиунов Л.А., ред. *Вредные химические вещества. Галоген- и кислородсодержащие органические соединения: Справочник*. СПб: Химия; 1994.
7. Измеров Н.Ф., ред. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Т. 50. Акролеин. М.; 1984.
8. Лазарев Н.В., Левина Э.П., ред. *Вредные вещества в промышленности*. Т. 1. Ленинград: Химия, 1976.
9. Турук-Пчелина З.Ф. К вопросу о выделении акролеина в воздух при изготовлении пищи. *Гигиена и санитария*. 1960; 39(5): 96–7.
10. ГН 2.1.6.1338–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. М.; 2003.
11. Гусев М.И., Дронов И.С., Свечникова А.И., Головина А.И., Гребенкова М.Д. О хроническом действии малых концентраций акролеина в воздухе на организм. В кн.: Рязанов В.А., ред. *Биологическое действие и гигиеническое значение атмосферных загрязнений*. Выпуск 10. М.: Медицина; 1967: 122–35.
13. Р 2.1.10.1920–04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М.; 2004.
14. Горюнова Н.Н., Дворников А.Н. Фотометрическое определение акриловой кислоты и акролеина при совместном присутствии в воде. *Гигиена и санитария*. 1989; 68(7): 31–2.
15. Гронсберг Е.Ш., Липина Т.Г. Определение формальдегида, ацетальдегида и акролеина при совместном присутствии в воздухе. *Гигиена труда и профессиональные заболевания*. 1969; (10): 59–60.
16. Манита М.Д., Гольдберг Е.Х. Спектрофотометрическое определение акролеина в атмосферном воздухе с реагентом тиосемикарбазидом. *Гигиена и санитария*. 1970; 49(5): 63–5.
17. Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д., Пшеничникова Е.О. Аналитический обзор методов определения микроколичеств акролеина в воздухе. *Фундаментальные исследования*. 2013; 5(2): 456–62.
25. Другов Ю.С., Родин А.А., Кашмет В.В. *Пробоподготовка в экологическом анализе*. М.: Lab Press; 2005.
27. Федорова Н.Е., Орлова Т.В. Определение акролеина и формальдегида в воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Гигиена и санитария*. 1993; 72(9): 70–2.
29. РК 01201053421. Разработка селективного метода определения акролеина в объектах окружающей среды и биологических средах: отчет о НИР. Пермь; 2010.
30. ПНД Ф 13.1.2:3.62–2007. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика измерений массовой концентрации акролеина в промышленных выбросах в атмосферу, в атмосферном воздухе населенных мест, санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны фотометрическим методом. М.; 2007.

References

1. Andreeva E.E., Shur P.Z., Klimenko A.R., Fokin V.A. Hygienic characteristics of the priority environmental media and risk assessment of their influence: case study in Moscow city. *Analiz riska zdorov'yu*. 2015; (4): 62–72. (in Russian)
2. Rakhmanin Yu.A., Novikov S.M., Avaliani S.L., Sinitsyna O.O., Shashina T.A. Actual problems of environmental factors risk assessment on human health and ways to improve it. *Analiz riska zdorov'yu*. 2015; (2): 4–11. (in Russian)
3. Zaytseva N.V., Popova A.Yu., Onishchenko G.G., May I.V. Current problems of regulatory and scientific-medical support for the assurance of the sanitary and epidemiological welfare of population in the Russian Federation as the strategic government task. *Gigiena i sanitariya*. 2016; 95(1): 5–9. (in Russian)
4. May I.V., Khoroshavin V.A., Evdoshenko V.S. Algorithms and methods of sanitary-epidemiological investigation of civil rights violations on a favorable habitats with step of health risk assessment. *Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya*. 2010; (11): 28–30. (in Russian)

5. Filov V.A., Tiunov L.A., eds. *Harmful Chemicals. Halogen- and Carbon-Oxygen Entities: Handbook [Vrednye khimicheskie veshchestva. Galogen- i kislorodsoderzhashchie organicheskie soedineniya: Spravochnik]*. St.Petersburg: SPb: Khimiya; 1994. (in Russian)
6. Faroon O., Roney N., Taylor J., Ashizawa A., Lumpkin M., Plewak D. Acrolein environmental levels and potential for human exposure. *Toxicology and Industrial Health*. 2008; 24: 543–564.
7. Izmerov N.F., ed. *Scientific Reviews of Soviet Literature on the Toxicity and Hazards of Chemical Substances. Vol. 50. Acrolein [Nauchnye obzory sovetskoy literatury po toksichnosti i opasnosti khimicheskikh veshchestv. T. 50. Akrolein]*. Moscow; 1984. (in Russian)
8. Lazarev N.V., Levina E.P., eds. *Harmful Substances in Industry [Vrednye veshchestva v promyshlennosti.]*. Vol. 1. Leningrad: Khimiya, 1976. (in Russian)
9. Turuk-Pchelina Z.F. On the issue of acrolein extraction to the air in the food manufacture. *Gigiena i sanitariya*. 1960; 39(5): 96–7. (in Russian)
10. GN 2.1.6.1338–03. Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the ambient air of populated areas. Moscow; 2004. (in Russian)
11. Gusev M.I., Dronov I.S., Svechnikova A.I., Golovina A.I., Grebenskova M.D. On chronic effect of small acrolein concentrations in the air on the body. In: Ryazanov V.A., ed. *Biological Action and Hygienic Significance of Air Pollution [Biologicheskoe deystvie i gigienicheskoe znachenie atmosferykh zagryazneniy]*. Issue 10. Moscow: Meditsina; 1967: 122–35. (in Russian)
12. Stevens J.F., Maier C.S. Acrolein: Sources, metabolism, and biomolecular interactions relevant to human health and disease. *Mol. Nutr. Food Res*. 2008; 52(1): 7–25.
13. R 2.1.10.1920–04. Guidelines for risk assessment to public health under the influence of chemicals that pollute the environment. Moscow; 2004. (in Russian)
14. Goryunova N.N., Dvornikov A.N. Photometric determination of acrylic acid and acrolein at the joint presence in the water. *Gigiena i sanitariya*. 1989; 68(7): 31–2. (in Russian)
15. Gronsberg E.Sh., Lipina T.G. Determination of formaldehyde, acetaldehyde and acrolein at the joint presence in the water. *Gigiena truda i professional'nye zabolevaniya*. 1969; (10): 59–60. (in Russian)
16. Manita M.D., Gol'dberg E.X. Spectrophotometric determination of acrolein in the air with reagent thiosemicarbazide. *Gigiena i sanitariya*. 1970; 49(5): 63–5. (in Russian)
17. Ulanova T.S., Karnazhitskaya T.D., Pshenichnikova E.O. Analytical review of the methods for the determination of trace amounts of acrolein in the air. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2013; 5(2): 456–62. (in Russian)
18. Miller B.E., Danielson N.D. Derivatization of vinyl aldehydes with anthrone prior to high-performance liquid chromatography with fluorometric detection. *Anal. Chem*. 1988; 60(7): 622–6.
19. Gold A., Dube C.E., Pernl R.B. Solid sorbent for Sampling Acrolein in Air. *Anal. Chem*. 1978; 50(13): 1839–41.
20. Nishikava H., Hayakava T., Ikeda S. Bromination and gas chromatographic determination of micro amounts of acrolein in rain water. *J. Chromatogr*. 1986; 351: 566–70.
21. Nishikava H., Hayakava T., Sakai T. Determination of micro amounts of acrolein in air by gas chromatography. *J. Chromatogr*. 1986; 370: 327–32.
22. Li J., Feng Y.L., Xie C.J., Huang J., Yu J.Z., Feng J.L. et al. Determination of gaseous carbonyl compounds by their pentafluorophenyl hydrazones with gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 2009; 635(1): 84–93.
23. Seaman V.Y., Charles M.J., Cahill T.M. A Sensitive Method for the Quantification of Acrolein and Other Volatile Carbonyls in Ambient Air. *Anal. Chem*. 2006; 78(7): 2405–12.
24. Chi Y., Feng Y., Wen S., Lü H., Yu Z., Zhang W. et al. Determination of carbonyl compounds in the atmosphere by DNPH derivatization and LC-ESI-MS/MS detection. *Talanta*. 2007; 72(2): 539–45.
25. Drugov Yu.S., Rodin A.A., Kashmet V.V. *Sample Preparation in Environmental Analysis [Probopodgotovka v ekologicheskoy analize]*. Moscow: Lab Press; 2005. (in Russian)
26. Taylor D.G., ed. *NIOSH Manual of Analytical Methods*. 2nd ed. Vol. 1. Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health; 1977.
27. Fedorova N.E., Orlova T.V. Determination of acrolein and formaldehyde in the air by means of high performance liquid chromatography. *Gigiena i sanitariya*. 1993; 72(9): 70–2. (in Russian)
28. Kennedy E., O'Connor P., Gagnon Y. Determination of acrolein in air as an oxazolidine derivative by gas chromatography. *Anal. Chem*. 1984; 56(12): 2120–3.
29. RK 01201053421. Development of a selective method for determining acrolein in environmental and biological media. Perm'; 2010. (in Russian)
30. PND F 13.1:2.3.62–2007. Quantitative chemical analysis of ambient air and emissions. Methods of measuring mass concentration of acrolein in industrial emissions to the atmosphere, in the air of populated areas, sanitary protection zone, the air of the working area using a photometric method. Moscow; 2007. (in Russian)

Поступила 19.09.16
Принята к печати 07.11.16