

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ»
(ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «НПЦГ»)

УДК [543.63:661.715]+614.7
Рег. № НИОКТР

УТВЕРЖДАЮ
Директор государственного
предприятия «НПЦГ»
канд. мед. наук, доцент
_____ С.И. Сычик

«__» ноября 2020 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖДУНАРОДНОГО ОПЫТА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ В
ОБЛАСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАЛИЧИЯ БЕНЗАПИРЕНА В ВОДНЫХ И ВОЗДУШНЫХ
СРЕДАХ И РАЗРАБОТКА НА ЭТОЙ ОСНОВЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРОВНЯ
МИГРАЦИИ В ВОДНЫЕ И ВОЗДУШНЫЕ СРЕДЫ БЕНЗАПИРЕНА,
СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ПАРАФИНОВ И ВОСКОВ, А ТАКЖЕ В
ИЗДЕЛИЯХ ИЗ РЕЗИНО-ЛАТЕКСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, В ЦЕЛЯХ ПРИМЕНЕНИЯ И
ИСПОЛНЕНИЯ ТРЕБОВАНИЙ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ ЕВРАЗИЙСКОГО
ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОЮЗА И ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОЦЕНКИ СООТВЕТСТВИЯ
ОБЪЕКТОВ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ТРЕБОВАНИЯМ,
УСТАНОВЛЕННЫМ К ДАННОМУ ПОКАЗАТЕЛЮ В ТЕХНИЧЕСКИХ
РЕГЛАМЕНТАХ ЕВРАЗИЙСКОГО ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОЮЗА
(промежуточный, этап 1)
Договор № Н-16/265 от 1 октября 2020 г

Зам. директора по научной работе
канд. мед. наук, доцент

_____ Е.В. Дроздова
«__» ноября 2020 г.

Зам. директора по
сопровождению практического
санитарно-эпидемиологического надзора
и работе с ЕЭК
канд. мед. наук, доцент

_____ Е.В. Федоренко
«__» ноября 2020 г.

Заведующий лабораторией
хроматографических исследований

_____ Т.П. Крымская
«__» ноября 2020 г.

Минск 2020

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель, ведущий научный сотрудник лаборатории хроматографических исследований	<hr/>	Л.С.Ивашкевич (введение, разделы 2, 3, заключение)
Ответственный исполнитель, Заведующий лабораторией хроматографических исследований	<hr/>	Т.П. Крымская (разделы 1, 3, 5)
Исполнители: Химик лаборатории хроматографических исследований	<hr/>	П.А.Станишевская (раздел 1,4)
Научный сотрудник лаборатории хроматографических исследований	<hr/>	М.С.Турко (разделы 1, 2)
Химик лаборатории хроматографических исследований	<hr/>	Е.Л.Казакевич (раздел 3)
Ведущий химик лаборатории хроматографических исследований	<hr/>	Т.В. Ковшова (подраздел 4.2)
Нормоконтроль	<hr/>	Н.С.Иванова

Соисполнители:

Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения»

Научный руководитель,

заслуженный деятель науки

РФ, академик РАН, д-р мед.

наук, профессор

подпись, дата

Н.В.Зайцева

(раздел 2)

Руководитель НИР, зав

отделом химико-

аналитических методов

исследования, д-р биол.наук

подпись, дата

Т.С.Уланова

(раздел 2)

Ответственный исполнитель,

зав. лабораторией методов

газовой хроматографии, д-р

биол.наук

подпись, дата

Т.В.Нурисламова

(раздел 2)

Зав. лабораторией методов

жидкостной хроматографии

подпись, дата

Т.Д.Карнажицкая

(раздел 1)

Младший научный сотрудник

лаборатории методов

жидкостной хроматографии

подпись, дата

М.О.Старчикова

(раздел 1)

Химик лаборатории методов

газовой хроматографии

подпись, дата

Д.Ю.Суботина

(раздел 1)

РЕФЕРАТ

Отчет 64 с., 2 табл., 3 рис., 107 источников, 1 прил.

БЕНЗАПИРЕН, ВОЗДУШНЫЕ ВЫТЯЖКИ, ВОДНЫЕ ВЫТЯЖКИ, ТОВАРЫ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ, МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Объекты исследований — базы данных патентов Республики Беларусь, Российской федерации, Евразийской патентно-информационной системы, Европейского патентного ведомства, база данных «Orbit», интернет-источников «elibrary.ru», «sciencedirect.com», «PubChem», «Toxnet», «EUR-LextoEuropeanUnionlaw».

Цель НИР — разработать методику выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушных вытяжках из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций на основе метода ВЭЖХ с флуориметрическим детектором для применения и исполнения требований технических регламентов Евразийского экономического союза и осуществления оценки соответствия объектов технического экономического союза.

Проведен анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушной средах, в том числе из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций. Временные границы анализируемого периода составили 80 лет (с 1939 г. по 2020 г.).

Показано, что основные методы определения бенз(а)пирена основаны на обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим, ультрафиолетовым или масс-спектрометрическим детектированием и газовой хроматографии с масс-селективным и пламенно-ионизационным детектированием.

Приведено описание методов пробоподготовки для приготовления водных и воздушных вытяжек из товаров народного потребления.

На основании проведенных исследований разработан проект технического задания на разработку методики определения бенз(а)пирена в водных и воздушных средах, предложено для разработки методики использовать метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением флуориметрического детектора.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 Физико-химические свойства и токсичность бенз(а)пирена.....	9
2 Историография по проблематике исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций.....	15
3 Приготовление вытяжек для определения миграции хлорбензола в водные и воздушную среды	19
4 Анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций.....	21
5 Проект технического задания на разработку методики определения миграции бенз(а)пирена в водные и воздушную среды.....	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	52
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Техническое задание на разработку методики выполнения измерений «Массовая концентрация бенз(а)пирена в водных и воздушной средах из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций. Методика выполнения измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»	62

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография

ВЭЖХ/МС — высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

ГХ — газовая хроматография

ГХ/МС — газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

ЖЖЭ — жидкостно-жидкостная экстракция

ЖЖМЭ — жидкостно-жидкостная микроэкстракция

ЕС — Европейский союз

ЕЭК — Евразийская экономическая комиссия

ЛОС — летучие органические соединения

МС, МСД — масс-спектрометр

НЖФ — неполярная жидкая фаза

НПО — нижний предел обнаружения

ПАУ — полиароматические углеводороды

ПДК — предельно допустимая концентрация

ПВД — пламенно-ионизационный детектор

ТСХ — тонкослойная хроматография

ТФЛ — твердофазная люминесценция

ТФМЭ — твердофазная микроэкстракция

ТФЭ — твердофазная экстракция

УФ-детектор — ультрафиолетовый детектор

ФЛД — флуориметрический детектор

ЕРА (Environmental Protection Agency) – Агентство по охране окружающей среды, США

OSHA (Occupational Safety and Health Administration) – Федеральное агентство по охране труда и здоровья, США

БП — бенз(а)пирен

ВВЕДЕНИЕ

Одним из принципов технического регулирования в рамках Евразийского экономического союза является установление единых обязательных требований в технических регламентах Союза или национальных обязательных требований в законодательстве государств-членов Союза к продукции, включенной в единый перечень продукции, в отношении которой устанавливаются обязательные требования в рамках Союза. Продукция, выпускаемая в обращение на территории Союза, должна быть безопасной. При этом продукция, в отношении которой вступил в силу технический регламент Союза, выпускается в обращение на территории Союза при условии, что она прошла необходимые процедуры оценки соответствия, установленные техническим регламентом. Для каждого из Технических регламентов установлен перечень международных и региональных (межгосударственных) стандартов, а в случае их отсутствия – национальных (государственных) стандартов, содержащих правила и методы испытаний и измерений, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента Союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования. Разработка и принятие указанных перечней стандартов осуществляются в порядке, утверждаемом Комиссией. До разработки соответствующих межгосударственных стандартов в перечень международных и региональных (межгосударственных) стандартов, а в случае их отсутствия – национальных (государственных) стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента Союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования, могут включаться методики исследований (испытаний) и измерений, аттестованные и утвержденные в соответствии с Порядком метрологической аттестации методики (метода) измерений, утвержденным Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 17 марта 2016 г. № 21. Вместе с тем, перечни стандартов к техническим регламентам «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков», «О безопасности игрушек», в которых нормируется содержание бенз(а)пирена, в настоящее время не содержат стандартов или методик выполнения измерений, позволяющих провести исследования по определению уровня миграции в водные и воздушную среды бенз(а)пирена, содержащегося в изделиях из парафинов и восков, а также в изделиях из резино-латексных композиций. Это связано с тем, что межгосударственные стандарты или метрологически аттестованные методики определения бенз(а)пирена в водных и воздушной средах в настоящее время отсутствуют. Таким образом, является актуальной разработка методики определения уровня миграции,

выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды бенз(а)пирена, содержащегося в изделиях из парафинов и восков, а также в изделиях из резино-латексных композиций, в целях ее дальнейшего применения для исполнения требований вышеуказанных технических регламентов и достоверной оценки соответствия объектов технического регулирования.

Целью первого этапа работы являлся анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также в изделиях из резино-латексных композиций.

Задачи работы:

– провести исследования по историографии по проблематике исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций;

– провести анализ имеющихся результатов теоретических и экспериментальных исследований, патентных баз данных в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций;

– подготовить проект технического задания для проведения исследований по разработке методики определения бенз(а)пирена в водной и воздушной средах.

1 Физико-химические свойства и токсичность бенз(а)пирена

Бенз(а)пирен относится к классу полициклических ароматических углеводородов. Это группа органических соединений, для которых характерно наличие в химической структуре двух и более конденсированных бензольных колец [1, 2].

Бенз(а)пирен состоит из пяти сконденсированных бензольных колец. В основе соединения лежит пирен (VI). Структурная формула бенз(а)пирена представлена на рисунке 1 [3].

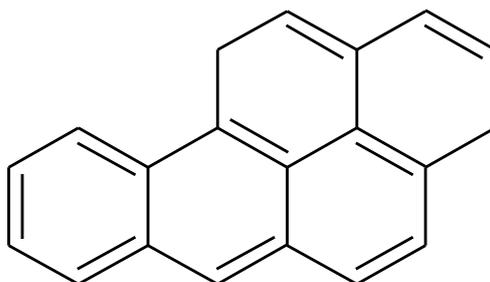


Рисунок 1 – Структурная формула бенз(а)пирена

Бенз(а)пирен представляет собой светло-желтые или желтые игольчатые кристаллы, плохо растворимы в воде. При переходе к органическим растворителям его растворимость возрастает [1, 2]. Обладает сильной люминесценцией в видимой части спектра, что позволяет обнаруживать его в концентрациях до 0,01 миллиардных долей люминесцентными методами [4]. Основные физико-химические свойства бенз(а)пирен приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства бенз(а)пирена [5, 6]

Наименование соединения	Бенз(а)пирен (по системе IUPAC)
Синонимы	1,2-бензопирен, 3,4-бензпирен, бензо(а)пирен
Регистрационный номер CAS	50-32-8
Брутто-формула	$C_{20}H_{12}$
Агрегатное состояние	Желтые кристаллы или порошок
Молекулярная масса, г/моль	252,3
$t_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	176
$t_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	495
$t_{\text{вспышки}}, ^\circ\text{C}$	228,566
$P_{\text{критич.}}, \text{кПа при } 25^\circ\text{C}$	$7,3 \cdot 10^{-10}$
Плотность, г/см ³	1,351 (20 ^o C, состояние вещества - кристаллы)
Растворимость	Растворим в бензоле, диэтиловом эфире, ксилоле, толуоле, этаноле, серной кислоте. Плохо растворим в воде – 0.00162 мг/дм ³ (25 ^o C)
Энтальпия плавления $\Delta H, \text{кДж/моль}$	17,3 (т.)

Бенз(а)пирен практически не вступает в реакции присоединения, но для него характерны реакции электрофильного замещения: нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования, с образованием соответственно нитро-, сульфо-, галогенопроизводных, алкилзамещенных производных. Под действием сильных концентрированных кислот, токов высокой частоты, ультрафиолетового излучения возможна деструкция и фотоокисление [1].

Образование и поступление бенз(а)пирена в окружающую среду связано с микробиологическими и высокотемпературными процессами, протекающими в природе (лесные пожары, вулканическая деятельность). Однако основными источниками эмиссии техногенных бенз(а)пирена и других ПАУ являются предприятия энергетического комплекса, автомобильный транспорт, химическая и нефтеперерабатывающая промышленность. В основе практически всех техногенных источников лежат термические процессы, связанные со сжиганием и переработкой органического сырья: нефтепродуктов, угля, древесины, мусора, табака и др. [7]. Важно отметить, что при взаимодействии ПАУ с другими выделяющимися веществами образуются нитро-ПАУ, хлор-ПАУ (диоксины) и гидро-ПАУ [8]. Канцерогенность образующихся производных нитро-ПАУ, например, 6-нитробенз(а)пирена, выше, чем у бенз(а)пирена в 500 раз [8].

В атмосфере бенз(а)пирен преимущественно сорбирован на твердых частицах аэрозоля. Прекрасным адсорбентом для всех ПАУ являются сажевые частицы, на 1 см² сажевой поверхности которой могут разместиться более одной тысячи молекул ПАУ [9]. Из-за наличия в структуре полиядерной ароматической системы, плохой растворимости в воде, а также замедленной микробиологической трансформации бенз(а)пирен является устойчивым соединением [1]. Вместе с передвигающимися массами воздуха бенз(а)пирен разносится на большие расстояния (до 100 км от источника выброса), а выпадая вместе с твердыми частицами из воздуха при сухом осаждении или с атмосферными осадками попадает в почву и водоемы.

Попадая в окружающую среду и накапливаясь в ней, бенз(а)пирен проникает в растения, которые в дальнейшем служат кормом для скота или используются в питании человека. В каждом новом звене трофической цепи, содержится больше бенз(а)пирена чем в предыдущем. Способность бенз(а)пирена к биоаккумуляции приводит к накоплению вещества в тканях растений, организме человека и животных [10].

Для содержания в воздухе бенз(а)пирена характерна резко выраженная сезонность его изменений. В зимнее время концентрации бенз(а)пирена и других ПАУ в несколько раз выше, происходит аккумуляция этих веществ в снежном покрове. Летом, их содержание уменьшается, поскольку под действием УФ-излучения соединения

разрушается. Бенз(а)пирен легко поглощает УФ-излучение (300 - 420 нм) и быстро фотоокисляется в атмосфере с образованием хинонов и карбонильных соединений. Так, в результате 20-минутного УФ-облучения происходит разложение 52,0 % бенз(а)пирена в городском воздухе [3]. Кроме того, увеличивают деградацию ПАУ некоторые бактерии, способствующие метаболизму ПАУ в водоемах и почве [11]. Например, в качестве основного естественного процесса самоочищения Мирового океана от нефтепродуктов обычно рассматривается деградация бенз(а)пирена и других ПАУ нефтеокисляющими бактериями.

Первой публикацией, объясняющей возникновение рака воздействием внешних факторов, была работа Персивала Потта, опубликованная в 1775 году, в которой автор отметил высокий уровень заболевания трубочистов раком мошонки. Это указывало на наличие некоторых канцерогенных веществ в саже [12]. Дальнейшее изучение канцерогенного действия фракций сажи на кроликах и мышах показало, что канцерогенными факторами являются не содержащие серу и азот соединения, а цикраты, вероятно, ароматические углеводороды [12].

История, содержащегося в каменноугольной смоле канцерогенного вещества – бенз(а)пирена, связана с именами Кука и Кенневея. Канцерогенность бенз(а)пирена была продемонстрирована при нанесении фракции каменноугольной смолы, содержащей бенз(а)пирен, на лабораторных животных. На неоднократно обработанных участках кожи возникали опухоли. Хотя бенз(а)пирен и остается одним из потенциально опасных канцерогенов, однако, действует слабее некоторых других составляющих каменноугольной смолы [12].

К 1953 году была доказана канцерогенная активность 450 соединений, среди которых 200 полициклических ароматических углеводородов, в том числе и бенз(а)пирен.

В эти годы была создана отечественная школа канцерогенеза ПАУ Л. М. Шабаром [13].

В 1957 году был подписан приказ о создании Комиссии по канцерогенным веществам и мерам профилактики при Государственной санитарной инспекции Минздрава СССР. Результатом многолетней исследовательской работы и сопровождавших её дискуссий явились разработанные впервые в мире и утвержденные Минздравом СССР предельно допустимые концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе (1972 г.), воздухе производственных помещений (1973 г.), воде водоёмов хозяйственно-питьевого назначения (1976 г.), а также в почве [14].

С 1977 года на Международной конференции в Стокгольме было официально зафиксировано, а в 1992 году тоже на Международной конференции в Стокгольме

подтверждено, что бенз(а)пирен может быть использован как индикаторное соединение, по содержанию которого оценивается степень загрязненности среды канцерогенными ПАУ [15]. К настоящему времени известно, что относительное содержание бенз(а)пирена в сумме всех присутствующих в природных средах ПАУ невелико, кроме того, некоторые соединения этого класса не менее токсичны, чем бензпирены, например дибенз(а,h)антрацен [16]. Исходя из подобных соображений, в ряде стран список веществ для постоянного мониторинга загрязнения природных сред ПАУ расширен: в европейских странах в него включены 6 соединений, в США – 16 [16].

Бенз(а)пирен отнесен к веществам первого класса опасности. Помимо канцерогенного, бензапирен оказывает мутагенное, эмбриотоксическое, тератогенное, гематотоксическое действие. По уровню биологического воздействия на человека ПАУ могут быть отнесены к разряду “суперэкоотоксикантов”. Бенз(а)пирен проникает в организм человека через пищу, воду, путем вдыхания и через кожу и распределяется по организму. Он способствует образованию опухолей, поражает дыхательную и нервную системы [17]. Причинным фактором развития рака у человека считается также курение, о чем свидетельствует высокая заболеваемость раком легких среди курильщиков. Уровень бенз(а)пирена на сигарету составляет 25 нг [18].

Бенз(а)пирен опасен для человека в самых малых концентрациях, так как обладает функцией накапливания в среде организма. В настоящее время признано недопустимым наличие бенз(а)пирена в продуктах питания, воздухе и питьевой воде. Однако полностью избежать этого практически невозможно. С этой целью были установлены санитарно-гигиенические нормы содержания бенз(а)пирена в различных средах и объектах. Некоторые предельно-допустимые концентрации вещества представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Предельно-допустимые концентрации бенз(а)пирена

№ п/п	Наименование объекта	Допустимые уровни, размерность	Нормативный документ
1	Почва	0,02 мг/кг	ГН 2.1.7.2041-06 [19]
2	Вода водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	0,000005 мг/л	Постановление гл. гос. сан. врача РБ от 12.12.2003 № 163 [20]
		0,00001 мг/л	ТР ТС 021/2011 [21]
3	Расфасованная вода	Первая категория	ТР ТС 021/2011[21]
		Высшая категория	
4	Воздух рабочей зоны	0,0001 мг/м ³	Постановление гл. гос. сан. врача РБ от 21.11.2003 № 140 [22]
5	Воздух населенных мест	0,000001 мг/м ³	

Продолжение таблицы 2.

6	Миграция веществ, выделяющихся из материалов, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами	Парафины и воски	Не допускается	ТР ТС 005/2011 [23]
		Бумага парафинированная	Не допускается	
7	Количества миграции веществ, выделяющихся в модельную среду при исследовании школьно-письменных принадлежностей	Парафины и воски	Не допускается	ТР ТС 007/2011 [24]
		Резино-латексные композиции	Не допускается	
8	Количества миграции веществ, выделяющихся в модельную среду при исследовании игрушек	Парафины и воски	Не допускается	ТР ТС 008/2011 [25]
		Резино-латексные композиции	Не допускается	

Бенз(а)пирен оказывает в основном местное канцерогенное действие: при введении под кожу он вызывает саркому, при нанесении на кожу — рак. При введении, обеспечивающем распространение канцерогена по организму, бенз(а)пирен вызывает образование опухоли в органах, в которых они накапливаются: при выделении его с молоком образуются опухоли молочных желез, с мочой — опухоли почек, сальными железами кожи — опухоли кожи.

Токсичность бенз(а)пирена главным образом определяется реакционной способностью промежуточных продуктов, которые взаимодействуют с макромолекулами, что приводит к изменениям в структуре и функциях клеток [18, 26]. Основные метаболиты образуются в результате биотрансформации бенз(а)пирена группами ферментов – цитохромомы P450. Реакции биотрансформации бенз(а)пирена облегчают выведение полученных продуктов из организма, однако в качестве промежуточных продуктов могут образовываться вещества, более токсичные и опасные, чем бенз(а)пирен, такие как эпоксиды — чрезвычайно реакционноспособные вещества, обладающие сильными канцерогенными, окислительными и токсичными свойствами [26].

Эпоксиды — электрофилы, легко алкилируют нуклеофильные группы азотистых оснований ДНК, с образованием аддуктов, особенно это свойство ярко выражено у гуанина (из-за наличия в молекуле большего числа нуклеофильных групп). Образовавшиеся ДНК-аддукты очень прочны. Как следствие алкилирования ДНК, возникают проблемы в протекании процессов репликации и транскрипции, что приводит к мутациям [4, 18].

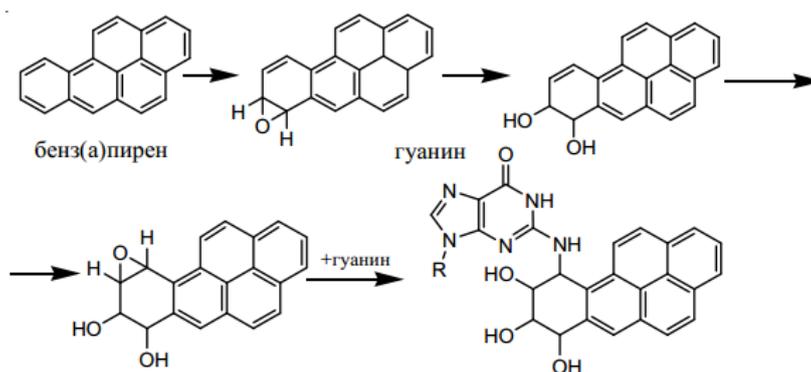


Рисунок 2 – Реакции взаимодействия, полученного путем окисления бенз(а)пирена, эпоксида и азотистого основания в составе ДНК гуанина

2 Историография по проблематике исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций

Первые работы, описывающие определение бенз(а)пирена, включают методы определения с использованием колоночной и тонкослойной хроматографии, в качестве способов предварительного выделения фракций бенз(а)пирена и других ПАУ из многокомпонентных органических смесей и последующим спектрофотометрическим или спектрофлуориметрическим детектированием при комнатной температуре [27, 28].

Однако использование ТСХ не удовлетворяет потребностям количественного анализа бенз(а)пирена. В частности, хроматография на незакрепленном слое отличается недостаточной воспроизводимостью результатов, часто ведет к потере вещества.

Открытие в 1952 году эффекта Шпольского, который заключается в том, что при замораживании растворов ПАУ и охлаждении их до температуры жидкого воздуха или жидкого азота спектры люминесценции некоторых из них приобретают значительно более отчетливую структуру, позволило проводить количественное определение соединений на уровне наногамм [13].

Например, в МУ 1971 года при изучении уровня загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном количественное определение проводят методом квазилинейчатых спектров люминесценции (эффект Шпольского), позволяющим устанавливать бенз(а)пирен в концентрациях 10^{-8} - 10^{-10} г/мл (0,01 – 0,0001 мкг/мл). Извлечение необходимых фракций из отобранной пыли и их очистка от сопутствующих примесей проводится хроматографированием [29].

Метод низкотемпературной спектрофлуориметрии используется и в настоящее время, например, в ГОСТ Р 51650-2000 «Продукты пищевые. Методы определения массовой доли бенз(а)пирена». Сущность метода заключается в экстракции углеводородов, в том числе бенз(а)пирена, гексаном из продуктов, предварительно обработанных спиртовым раствором едкого калия, выделении фракции полициклических углеводородов тонкослойной хроматографией на окиси алюминия и количественном определении в полученной фракции бенз(а)пирена методом низкотемпературной спектрофлуориметрии. Диапазон определяемых величин массовой концентрации бенз(а)пирена в анализируемых продуктах - 0,0002-0,005 мг/кг [30].

Развитие методов хроматографического анализа позволило перейти к инструментальным хроматографическим методам, наиболее важными из которых

являются газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография с флуоресцентным детектированием или тандемным масс-детектированием.

Согласно официальным документам, принятым в США, в качестве основных методов определения используют ГХ/МС, ВЭЖХ/УФ/ФЛД, ВЭЖХ/МС

Например, метод DOE: OM100R (1997 года), который заключается в определении концентраций полуволетучих органических соединений на капиллярной колонке с помощью системы ГХ-МС. Метод позволяет определять вещества в образцах, приготовленных из всех типов матриц твердых отходов, почв и грунтовых вод в диапазоне концентраций: 50-2000 мкг/л [31].

Метод EPA-EAD: 1625 (1989 года) Определение полуволетучих органических соединений методом ГХ-МС с применением изотопно-меченных соединений. В методе описано определение веществ, в том числе и бенз(а)пирена, согласно требованиям USEPA. К 1 литру образца сточных вод добавляют изотопно-меченный стандарт, для бенз(а)пирена это бенз(а)пирен-d₁₂, и проводят экстракцию хлористым метиленом сначала при pH 12-13, затем при pH < 2 с использованием методов непрерывной экстракции. Далее экстракт пропускают через безводный сульфат натрия и концентрируют до 1 мл. К экстракту добавляют внутренний стандарт и проводят хроматографическое определение с масс-детектированием. Минимально определяемая концентрация бенз(а)пирена составляет 62 мкг/л [32].

Метод EPA-EAD: 610 позволяет определять ПАУ в городских и промышленных сточных водах с применением ВЭЖХ с УФ-детектированием или ФЛД или ГХ-ПИД. В качестве пробоподготовки используют экстракцию хлористым метиленом 1 литра воды. Минимально определяемая концентрация - 0,02 мкг/л со степенью извлечения 56 % [33].

Метод EPA-NERL: 625 описывает определение приоритетных органических загрязнителей методом ГХ-МС. Аликвоту образца объемом 1 л доводят до pH > 11 и экстрагируют в делительной воронке тремя порциями по 60 мл хлористого метилена или 200–500 мл хлористого метилена в аппарате для непрерывной экстракции. Затем pH образца доводят до < 2, и процедура экстракции повторяется. Экстракты концентрируют и упаривают до 1 мл. Определяют в экстрактах с помощью ГХ / МС на капиллярной или насадочной колонке. Уровень обнаружения для бенз(а)пирена – 2,5 мкг/л со степенью извлечения 89 % [34].

Метод EPA-NERL: 550 предлагает способ определения ПАУ в питьевой воде с использованием ВЭЖХ/УФ/ФЛД. Образец объемом 1 л экстрагируют хлористым

метиленом. Экстракт сушат, концентрируют до объема 0,5 мл и хроматографируют. Уровень обнаружения для бенз(а)пирена – 0,029 мкг/л со степенью извлечения 86 % [35].

Метод EPA-RCA: 8270D описывает способ определения ПАУ на капиллярной колонке из кварца с использованием ГХ/МС в экстрактах, приготовленных из многих типов матриц, твердых отходов, почв, проб воздуха и воды. Идентификация проводится по масс-спектру аутентичных стандартов, а количественное определение выполняется по внутреннему стандарту с использованием калибровочной кривой по пяти точкам. Степень извлечения составляет 90% [36].

EPA-RCA: 8310 предлагает определение ПАУ в грунтовых водах и отходах с помощью ВЭЖХ-УФ. Уровень обнаружения для бенз(а)пирена – 0,023 мкг/л [37].

Среди документов, используемых в странах СНГ, следует отметить следующие.

Метод ВЭЖХ с ФЛД при определении бенз(а)пирена в воде описан в СТБ ГОСТ Р 51310-2001 [38], ГОСТ 31860-2012 [39], МВИ.МН 1489-2001 [40], при определении бенз(а)пирена в пробах природных, питьевых и сточных вод описан в ПНД Ф 14.1:2:4.186-02 [41], при определении бенз(а)пирена в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого водоснабжения описан в СТ РК ГОСТ Р 51310 – 2003 [42], при определении бенз(а)пирена и некоторых других полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в питьевой, поверхностной и подземных водах описан в ГОСТ ISO 17993-2016 [43], СТБ ИСО 17993-2005 [44]. Представленные методы определения бенз(а)пирена с применением ВЭЖХ с ФЛД основаны на экстракции бенз(а)пирена из проб воды органическим растворителем (например, н-гексаном, хлористым метиленом), концентрировании экстракта и последующем хроматографировании экстракта на жидкостном хроматографе в обращенно-фазовом режиме с использованием флуориметрического детектора. Оптимальные условия детектирования: интервал длины волны возбуждения в диапазоне 270 – 360 нм, регистрации флуоресценции в диапазоне 390 - 450 нм. Идентификацию пика бенз(а)пирена на хроматограмме проводят по времени удержания. Предел количественного определения данных методов составил 0,01-0,002 мкг/дм³ при анализе проб объемом 1 дм³, в случае анализа, согласно ПНД Ф 14.1:2:4.186-02, определение бенз(а)пирена возможно на уровне 0,0005 мкг/дм³ при анализе 0,8-1 дм³ воды и 0,002 мкг/дм³ при анализе 0,25–1,0 дм³ сточных вод.

Кроме того, в ПНД Ф 14.1:2:4.186-02 описан второй способ анализа воды, не содержащей взвешенных частиц, основанный на извлечении бенз(а)пирена из проб методом твердофазной экстракции на патроне «Диапак® С16», элюирования его хлористым метиленом, концентрировании экстракта и определении бенз(а)пирена методом ВЭЖХ с ФЛД.

В методических указаниях МУК 4.1.741-99 [45] представлен способ определения бенз(*a*)пирена и некоторых других ПАУ в воде централизованных систем хозяйственно-питьевого водоснабжения с использованием хромато-масс-спектрометрии. ПАУ извлекают из воды экстракцией органическим растворителем, растворитель упаривают и проводят газохроматографическое разделение на кварцевой капиллярной колонке и анализ на масс-спектрометре. Нижний предел измерения в объеме пробы - 0,00004 мкг. Определению не мешает присутствие других ароматических углеводородов и фенолов.

Количественное определение бенз(*a*)пирена и других ПАУ в воздушных средах методом ВЭЖХ с ФЛД описано в СТБ ИСО 16362-2006 [46] (атмосферный воздух) и МУК 4.1.1273-03 [47] (воздух рабочей зоны и атмосферный воздух населенных мест). В данных нормативных документах описаны процедуры отбора проб и анализа бенз(*a*)пирена и других ПАУ, которые включают отбор проб из воздуха на фильтр, извлечении веществ органическим растворителем (н-гексаном, толуолом), концентрировании экстракта и последующем хроматографическом определении. Диапазон измеряемых концентраций: в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0,0005 - 10 мкг/м³ при отборе 5 м³ пробы; в воздухе рабочей зоны составляет 0,02-5,0 мкг/м³ при отборе пробы объемом 150-300 дм³.

Методы определения содержания бенз(*a*)пирена, выделяющегося из образцов упаковки (укупорочных средств) в воздушные и водные модельные среды (дистиллированная вода, 0,3%-ный и 3,0%-ный раствор молочной кислоты) методом ВЭЖХ с ФЛД описаны в стандартах ГОСТ 34166-2017 [48] и ГОСТ 34167-2017 [49].

ГОСТ 34166-2017 основан на протягивании воздушной вытяжки из стеклянной емкости (эксикатора) с образцов упаковки через фильтр АФА-ХА-20 с последующей экстракцией определяемого вещества органическим растворителем, концентрировании, растворении в объеме подвижной фазы и хроматографическом определении. Диапазон значений от 0,000025 до 0,0001 мг/м³.

ГОСТ 34167-2017 основан на экстракции бенз(*a*)пирена из полученных вытяжек органическим растворителем, концентрировании, растворении сухого остатка в объеме подвижной фазы и определении методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в диапазоне значений от 0,000005 до 0,00002 мг/дм³.

3 Приготовление вытяжек для определения миграции бенз(а)пирена в водные и воздушную среды

При анализе миграции вредных веществ в водную и воздушную среды приготовление вытяжек и проведение пробоподготовки относятся к основным факторам, которые влияют на погрешность и достоверность полученных результатов.

Пробоподготовка продукции на соответствие ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков» и ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек проводится согласно [50–52].

При приготовлении водной вытяжки исследуемый образец измельчают на кусочки размером 1 x 1 см и помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой, заливают дистиллированной водой и выдерживают в течение 3 ч при температуре 37 °С. Соотношение массы игрушки и объема воды должно быть 1:10 соответственно. Исследование миграции вредных химических веществ в водную среду из образцов: щетки зубные, щетки зубные электрические с питанием от химических источников тока, массажеры для десен и аналогичные изделия, заявленные изготовителем как предназначенные для детей и подростков, проводится при максимальном приближении к режимам эксплуатации с некоторой аггравацией. При этом вытяжку готовят следующим образом: исследуемый образец заливают дистиллированной водой из расчета на 2 см² поверхности – 1 см³ дистиллированной воды (с учетом площади обеих поверхностей) и помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой, выдерживают в течение 2 ч при температуре 40 °С.

Исследование миграции вредных химических веществ в воздушную среду проводится в статическом или, при необходимости, динамическом режиме.

При изучении миграции вредных химических веществ в воздушную среду в статическом режиме исследуемый образец помещают в тщательно вымытые герметически закрытые емкости (эксикатор), выдерживают в них в течение 24 часов при температуре 37 °С. При отборе проб воздуха через поглотители протягивают трехкратный объем воздуха эксикатора, содержащего образец.

Соотношение веса образца к объему воздушной среды эксикатора составляет 100:1 г/м³. Если образец не помещается в камеру-термостат или эксикатор, допускается разборка его на составные части (из мягконабивной игрушки выделяется элемент с наполнителем при его наличии). Параллельно готовится «холостая проба»: отбирается проба воздуха на содержание того же вредного химического вещества из идентичной герметически закрытой емкости, в которой отсутствует образец. Воздушные пробы,

полученные как в основном, так и в контрольном опытах, исследуют в идентичных условиях.

Исследование миграции вредных химических веществ из образцов в воздушную модельную среду в динамическом режиме проводят в камере-термостате. Камера-термостат тщательно моется, вытирается досуха, затем в камеру подается в течение 30 минут воздух. Для проверки чистоты камеры-термостата проводится контрольный опыт.

В камеру помещают исследуемый образец, устанавливают температуру 37 °С, воздухообмен 0,5 объём/час и выдерживают образец при данных условиях в течение 24 часов. Соотношение веса образца к объёму воздушной среды камеры составляет 100:1 г/м³. Скорость и время отбора при исследовании в динамическом режиме определяется конкретной методикой, согласно которой определяется данное летучее вещество.

4 Анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(а)пирена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций

4.1 Физико-химические методы анализа бенз(а)пирена в водных средах

Как видно из рассмотрения в предыдущей части результатов имеющихся методических документов по определению бенз(а)пирена в водных и воздушных средах, основными методами его определения являются обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография с флуориметрическим, ультрафиолетовым или масс-спектроскопическим детектированием и газовая хроматография с масс-селективным и пламенно-ионизационным детектированием [53, 54].

Известен также метод электрохимического определения бенз(а)пирена [55]. В данной работе предложена методика экстракционного концентрирования бенз(а)пирена при помощи легкоплавких органических веществ. В работе использовали полярограф ПУ-1 с индикаторным электродом из стеклоуглерода (СУ-2000) и графита, для сравнения – хлоридсеребряный электрод. Для экстракции использовали сублимированный нафталин. Фоновым электролитом служил 0,3 М LiClO₄ или 0,25 М CH₃COOK в смеси (1 : 1) изопропанола и гексана. Для извлечения и концентрирования бенз(а)пирена 1-5 л воды (в зависимости от ожидаемого содержания бенз(а)пирена) нагревали до 82 °С. Затем добавляли 1 мл 50% раствора нафталина в ацетоне и переносили на магнитную мешалку со скоростью вращения от 400 до 1200 об/мин. В центре вращающейся пробы воды по мере ее охлаждения образовывалась нафталиновая «таблетка», которую высушивали фильтровальной бумагой и растворяли в 15 - 20 мл гексана. Раствор нафталина в гексане последовательно обрабатывали водными растворами 2 М H₂SO₄ и KOH, промывали дистиллированной водой до контрольной реакции. Гексановый раствор упаривали, добавляли определенный объем фонового электролита, переносили в электролизер и трижды регистрировали показатели вольтамперограммы. Затем добавляли в электролизер 1 мл раствора сравнения бенз(а)пирена с концентрацией, дающей примерно двукратное увеличение высоты волны (пика) и вновь регистрировали показатели вольтамперограммы. Концентрацию бенз(а)пирена находили по методу добавок или калибровочному графику.

Степень извлечения полиаренов из воды нафталином зависит от pH среды, количества экстрагента, присутствия посторонних мешающих веществ. Эксперименты показали, что максимальная степень извлечения при однократной экстракции бенз(а)пирена (90%) достигается при pH 5-8. Установлено, что в этом интервале pH

водные растворы бенз(а)пирена наиболее устойчивы. Максимальное его извлечение получено при использовании 0,5 г нафталина. На практике удобно использовать 50%-ный раствор нафталина и вводить его в количестве 1 мл на 1 л анализируемой пробы.

Определению бенз(а)пирена в воде мешают вещества, способные к электроокислению на графитовом электроде. Ионы металлов, как правило, находятся в высшей степени окисления и не влияют на результаты определения бенз(а)пирена. А из органических веществ на графитовом электроде по принципу структурного подобия могут окисляться только молекулы с фенильными кольцами. Следовательно, точному определению бенз(а)пирена по данной методике могут помешать фенолы, ароматические амины и их производные. Поэтому перед вольтамперометрическим определением бенз(а)пирена проводили кислотнo-щелочную обработку нафталинового экстракта для перевода фенолов и аминов в их водорастворимые соединения и последующего удаления полученных продуктов из анализируемого неводного раствора. Экспериментальным путем установлен характер изменения вольтамперограммы после кислотнo-щелочной обработки. Неорганические соли не влияют на величину степени извлечения.

Длительное воздействие высокой температуры может вызвать частичное разрушение бенз(а)пирена, поэтому авторами изучено влияние температуры на устойчивость бенз(а)пирена в условиях экстракции. Пробы воды, содержащие бенз(а)пирен, выдерживали при температуре экстракции 82 °С от 5 до 45 мин и регистрировали показатели вольтамперограммы. Измерения показали, что при продолжительности экстракции 10-15 мин бенз(а)пирен (в концентрации от 1 до 0,005 мкг/л) не подвергается заметному разложению (через 15 мин извлекается $90 \pm 8\%$ бенз(а)пирена). Граница определяемых концентраций бенз(а)пирена составляет 0,0005 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение в интервале изученных концентраций (57,94-81,08 г/л) составило 0,016-0,056. Продолжительность концентрирования бенз(а)пирена расплавом нафталина из одной пробы, включая кислотнo-щелочную обработку, составляет 40-50 мин. Авторы работы получили результаты, отличающиеся хорошей сходимостью с результатами, полученными с использованием холодной экстракции бенз(а)пирена гексаном и дальнейшим его определением методом люминесценции. Однако данный метод широкого распространения не получил, учитывая сложность проведения анализа.

Имеются методики, предполагающие определение бенз(а)пирена в питьевых и природных водах методами вольтамперометрии. Согласно методике [56] измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах питьевой воды проводят вольтамперометрическим методом на электроде из стеклоуглерода СУ-2000 в неводной

среде. В основу метода положена аналитическая реакция электроокисления (ЭО) полициклических ароматических углеводородов на структурно подобных им гексагонах графитового электрода. Метод основан на извлечении БП из анализируемой воды гексаном, проведении кислотно-щелочной обработки полученного экстракта для устранения влияния сопутствующих, мешающих веществ, электроокислении бенз(а)пирена на электроде из СУ-2000 в фоновом растворе, содержащем 0,1 моль/дм³ NaClO₄ или 0,5 моль/дм³ LiClO₄, в смеси (1 : 1) изопропанола и гексана, определении массовой концентрации бенз(а)пирена путем измерения высот пика тока ЭО в анализируемом растворе до и после добавления стандартного раствора с концентрацией 500-5000 нг/см³. Высоты пика тока ЭО бенз(а)пирена регистрируются на полярографе в дифференциальном режиме. По значению величины предельного тока определяется концентрация вещества, находящегося в растворе. Селективность определения обусловлена тем, что бенз(а)пирен в условиях проведения измерений имеет наименьшее по сравнению с другими ПАУ (хризен, бенз(с)пирен, пирен, перилен, бензантрацен, бензфлуорантен) значение потенциала ЭО. Это дает возможность определить бенз(а)пирен отдельно с другими изомерами, например, бенз(с)пиреном, имеющим потенциал ЭО на 200 мВ выше. Однако данная методика достаточно трудоемка и не отличается высокой селективностью и точностью.

Перспективным методом определения ПАУ является твердофазная люминесценция, которая сочетает сорбционное концентрирование вещества на твердой матрице с его последующим люминесцентным определением. ТФЛ-анализ обладает высокой чувствительностью, не требует применения сложной аппаратуры и длительной пробоподготовки, что позволяет предложить его для экспресс-контроля объектов окружающей среды. В работе [57] использована пленка из диацетата целлюлозы (ДАЦ) в качестве твердофазной матрицы для сорбции бенз(а)пирена в водных средах и последующего определения его методом ТФЛ.

Сорбцию веществ из водных растворов на матрицы ДАЦ авторы осуществляли с помощью системы, состоящей из одноразового стерильного шприца объемом 10 мл, оправы шприцевого фильтра для удерживания сорбента (материал поликарбонат с силиконовым уплотнением) и приемного резервуара. Сорбцию проводили в динамическом режиме, для этого пробу анализируемого раствора объемом 10 мл пятикратно пропускали через мембрану, матрицу извлекали, высушивали и регистрировали спектры ТФЛ. Флуоресцентный анализ проводили на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама. Авторы отмечают, что спектральные характеристики соединений в растворах и на матрицах идентичны и интенсивность

спектров на матрицах из ДАЦ превышает флуоресценцию в растворе, из которого проводилась сорбция.

Преимуществом метода также является то, что интенсивность сигнала вещества на матрице остается на одном уровне в течение 2 месяцев, что удобно для сохранения результатов определения.

В работе [58] подходы к определению бенз(а)пирена также основаны на твердофазной экстракции аналита на нейлоновой мембране и его последующем флуоресцентном или фосфоресцентном определении. В то время как естественная флуоресценция бенз(а)пирена, удерживаемого на нейлоновой поверхности, измеряется непосредственно, фосфоресценция при комнатной температуре вызывается добавками в несколько микролитров раствора нитрата таллия (эффект тяжелого атома). Улучшение сигнала фосфоресценции отмечалось, когда измерения проводились в атмосфере азота. Аналитические показатели качества, полученные при подобранных экспериментальных условиях демонстрируют возможность обнаружения бенз(а)пирена на уровне 10^{-12} . Были изучены потенциальные помехи от других распространенных ПАУ, а также от ионов различных металлов. Возможность определения бенз(а)пирена в реальных образцах была успешно оценена путем анализа подземных и минеральных проб воды разного происхождения, а также воды с добавкой бенз(а)пирена.

Высокая чувствительность, достигаемая с помощью нейлоновой мембраны, связана с чувствительностью методов молекулярной люминесценции и простотой применяемой экспериментальной процедуры. Дополнительным преимуществом предлагаемого метода является отказ от токсичных органических растворителей, которые обычно используются в более традиционных процедурах экстракции и элюирования. Также авторы отметили, что использование фосфоресценции при определении бенз(а)пирена более предпочтительно, чем флуоресценции.

Авторами [59] разработан метод экспресс-определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в воде, включающий твердофазную экстракцию ПАУ пенополиуретаном (ППУ) и их определение в твердой фазе с помощью люминесцентной спектроскопии. Коэффициенты распределения были получены для нафталина, фенантрена, антрацена, пирена и бенз(а)пирена. Полиэфирные ППУ продемонстрировали отличную эффективность концентрирования ПАУ из воды. Люминесценция твердой матрицы измерялась от поглощенных люминофоров с использованием соответствующих длин волн возбуждения. Бенз(а)пирен определяли на уровне 0,02 нг/мл.

В основе большинства аттестованных методик определения ПАУ в водах лежит метод ВЭЖХ. Некоторые из таких методов были уже описаны ранее [33, 35, 37–43]. Имеется также метод ПНД Ф 14.1:2:4.70-96 [60], который позволяет определять 15 ПАУ методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием в питьевых, природных и сточных водах после экстракции из водной пробы гексаном и концентрирования экстракта упариванием. Однако нижние границы определяемых содержаний аналитов находятся на уровне ПДК. Таким образом, данная методика не дает возможности контролировать содержание полиаренов с целью прогноза оперативного вмешательства для ликвидации загрязнения. Следует отметить, что ВЭЖХ-метод не лишен определенных недостатков. Так, при использовании обращенно-фазовой ВЭЖХ необходим большой расход особо чистых реактивов, в процессе пробоподготовки требуется операция смены растворителя, что приводит к потере аналитов. Выбор условий хроматографирования, в частности профиля градиента элюирования и оптимальных длин волн детектирования для разных типов ПАУ, также является трудоемким.

Тем не менее, учитывая простоту метода, существует большое количество исследований, посвященных вопросам определения и совершенствования определения бенз(а)пирена методом ВЭЖХ [61, 62].

В работе [61] исследуется загрязнение бенз(а)пиреном озер Южного Урала с применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Анализ проводили с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02» с хроматографической приставкой ВЭЖХ-3. Бенз(а)пирен экстрагировали из проб воды н-гексаном и хлористым метиленом.

Авторами [62] предложен удобный и очень чувствительный метод определения бенз(а)пирена концентрацией до 50 нг/дм^3 с использованием метода ВЭЖХ и флуоресцентного детектирования.

Газовая хромато-масс-спектрометрия при определенных условиях может быть альтернативой методу ВЭЖХ. Этот метод лишен ряда упомянутых выше недостатков и является на сегодняшний день одним из основных методов анализа вод, позволяющим благодаря наличию интегрированной библиотеки спектров идентифицировать большинство загрязнителей и определять их на уровне ниже ПДК [63].

Необходимость контроля низких концентраций бенз(а)пирена в водных и воздушных средах выдвигает требования не только к чувствительности и селективности методов детекции, но и к процессам пробоподготовки, которые влияют на степень извлечения и погрешность результатов. Пробоподготовка позволяет не только выделить исследуемое вещество, но и сконцентрировать его. Основные трудности стадии

пробоподготовки при определении ПАУ в водах – сложность максимального извлечения целевых компонентов и необходимость устранения матричного влияния. Кроме того, при анализе водных объектов газохроматографическими методами после количественного извлечения ПАУ в органический растворитель, необходимо осушение экстракта для исключения возможности гидролиза неподвижной жидкой фазы капиллярной колонки. Обычно экстракт пропускают через безводный сульфат натрия, что приводит к дополнительным потерям аналита.

Авторами [64] рассмотрена возможность газохроматографического анализа бенз(а)пирена в сточной воде по градуировочным графикам на основе данных удерживания стандартных растворов, прошедших все стадии пробоподготовки реальных сточных вод. Показано, что при данном подходе погрешность анализа снижается в несколько раз по сравнению с градуировкой по стандартным растворам. Определение бенз(а)пирена проводили на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. При пробоподготовке проводили жидкостно-жидкостное экстрагирование бенз(а)пирена

Вопросам экстракции посвящен обзор, приведенный в работе [63]. Одним из перспективных способов извлечения ПАУ из водных сред считается твердофазная экстракция, причем успешно применяют как обращено-фазовые [65], так и пористые полимерные сорбенты [66].

С использованием амберлита ХАД-2 для экстракции и предварительного фракционирования 14 ПАУ из водных образцов пределы обнаружения аналитов варьировались от 0,1 до 4 нг/л [66]. Это – один из наиболее популярных полимерных сорбентов для улавливания примесей токсичных веществ, однако длительность процедуры ограничивает его использование. Описано применение для извлечения ПАУ из природных вод методом ТФЭ полимеров с молекулярной памятью (ПМП) [67], однако из-за сложной матрицы объектов необходима промывка сорбента, что может привести к потере целевых компонентов. Кроме того, некоторые сопутствующие соединения могут связываться с полимерной матрицей, что приведет к потере способности распознавания определяемых компонентов сорбентами, например, взаимодействие катионов кальция и магния с карбоксильными группами ПМП. Кроме того, катионы кальция и магния природных вод способны взаимодействовать с карбоксильными группами ПМП, а некоторые сопутствующие соединения могут связываться с полимерной матрицей, что приведет к потере способности распознавания определяемых компонентов сорбентами [68].

Известны примеры сочетания техники ТФЭ и жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ). Предложено [69] экспрессное определение 16 полиаренов в образцах природных вод с последовательным использованием дисперсионной жидкостно-жидкостной и дисперсионной твердофазной микроэкстракции. В данном случае в качестве экстрагента применяли октанол-1 совместно с дериватизированными магнитными наночастицами, а для интенсификации процесса — вихревую мешалку. Частицы отделяли от раствора с помощью магнита, десорбировали ПАУ ацетонитрилом при обработке ультразвуком. Раствор анализировали методом ГХ–МС в режиме мониторинга выделенных ионов. Пределы обнаружения аналитов варьировались от 0,05 до 0,21 мкг/л. Данный метод по сравнению с традиционным вариантом ТФЭ позволяет исключить стадию центрифугирования, неудобную и длительную для рутинных исследований. Он обладает рядом преимуществ — простота, экспрессность, уменьшение потерь на этапе пробоподготовки. Увеличение площади контакта фаз за счет равномерного распределения магнитного сорбента в растворе обеспечивает быстрый массоперенос и выделение аналитов из сложных объектов без предварительного отделения компонентов матрицы. Вместе с тем избыточная свободная энергия магнитных наночастиц определяет их склонность к агрегации в растворе с формированием агломератов и ослаблением или утратой ряда физико-химических свойств [70].

Несмотря на многообразие инновационных методов извлечения ПАУ из водных объектов, ЖЖЭ остается одним из наиболее распространенных способов выделения и концентрирования ПАУ. Аналиты извлекают, как правило, индивидуальными органическими растворителями, использование одного экстрагента позволяет избежать внесения мешающих компонентов. Например, в работе [71] 16 ПАУ экстрагировали из 1 мл пробы воды дихлорметаном с дальнейшим осушением экстракта безводным сульфатом натрия. Данный метод, несмотря на экспрессность и простоту, не обеспечивает низких пределов определения (10 мкг/мл). Потери аналитов обусловлены использованием большого количества сульфата натрия, который связывает не только воду, но частично и органический экстракт.

Эффективным инструментом ускорения экстракции органических и неорганических соединений из водных образцов является ультразвуковая обработка [72].

Например, 10 ПАУ извлекали ультразвуковой эмульсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией из 12 мл образца природной воды в 11 мм³ толуола; центрифугированием разделяли водную и органическую фазы [73]. Экстракт анализировали методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным

детектированием. Пределы обнаружения для разных ПАУ варьировались от 0,02 до 0,05 мкг/л.

В работе [63] из 1 л пробы воды ПАУ извлекали ультразвуковой жидкостно-жидкостной экстракцией. Оценены основные метрологические характеристики методики. Нижняя граница определяемых содержаний составила 0,5 (бенз(а)пирен) – 50 (нафталин) нг/л, верхняя граница определяемых содержаний – 250 нг/л для всех ПАУ. Методика апробирована на модельных системах и реальных объектах.

При разработке методики авторами проведено сравнительное исследование извлечения ПАУ из водных проб при их низких содержаниях [63] методами ТФЭ на патроне с модифицированным силикагелем С18, жидкостно-жидкостной микроэкстракцией (ЖЖМЭ) при перемешивании магнитной мешалкой с *n*-гексаном в качестве экстрагента и ультразвуковой эмульсионной жидкостно-жидкостной экстракции (УЭЖЖЭ) при частоте 35 кГц. Определение ПАУ выполняли методом ГХ–МС. Было установлено, что извлечение аналита максимально при использовании УЭЖЖЭ. Авторы связывают это с бóльшим увеличением площади взаимодействия экстрагента с анализируемой пробой, чем при ЖЖМЭ. При концентрировании методом ТФЭ возникают трудности, связанные с проскоком некоторых аналитов при концентрациях на уровне верхней границы диапазона и длительностью процедуры извлечения (порядка нескольких часов) из-за необходимости прокачивания большого объема пробы через патрон при концентрировании следовых количеств загрязнителей. Условия УЭЖЖЭ оптимизировали, варьируя объем экстрагента и продолжительность ультразвуковой обработки. Полученные экстракты анализировали методом ГХ–МС. Максимальное извлечение аналитов достигнуто при объеме экстрагента 30 мл. Спустя 20 мин в органическую фазу переходило 80% от максимально возможного количества, максимум извлечения для всех ПАУ достигался через 30 мин. Дальнейшее увеличение времени экстракции не привело к существенному увеличению извлечения ПАУ. Таким образом, авторы предлагают извлекать ПАУ из 1 л пробы воды методом УЭЖЖЭ с использованием 30 мл *n*-гексана в течение 30 мин. Сравнение результатов двух способов осушения полученных экстрактов – с использованием безводного сульфата натрия и вымораживанием – показало, что во втором случае потери аналитов меньше, что приводит к снижению пределов обнаружения загрязнителей. С целью концентрирования аналитов осушенные экстракты упаривали в потоке азота до объема 1–2 мл, остаток количественно переносили во флакон, осторожно выпаривали на воздухе до едва заметных следов *n*-гексана и оставляли до полного испарения растворителя. По окончании упаривания во флакон микрошприцем добавляли 100 мм³ *n*-гексана и 2 мм³ пробы вводили в хроматограф. Для учета потерь аналитов на

различных этапах выполнения анализа каждый градуировочный раствор проводили через все стадии пробоподготовки, строили градуировочные графики как зависимость площади пика молекулярного иона индивидуального ПАУ от его концентрации в воде (нг/л). Определяемые индивидуальные ПАУ идентифицировали по массам молекулярных ионов в масс-спектре (режим мониторинга выделенных ионов), а также по временам удерживания пиков индивидуальных стандартов. Количественное определение индивидуальных ПАУ проводили по соотношению площадей их хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного раствора и экстракта пробы воды. Метрологические характеристики методики определения полициклических ароматических углеводородов в поверхностных водах оценивали методом введено-найденно с использованием аттестованных стандартных образцов. Правильность разработанной методики определения полиаренов в водах проверяли с использованием метрологически аттестованной ВЭЖХ-методики определения ПАУ. Полученные результаты свидетельствуют об удовлетворительной сходимости и возможности использования предложенной авторами методики для определения содержания ПАУ в поверхностных водах.

В работе [74] проведено сравнительное исследование методов жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракции для концентрирования бенз(а)пирена из поверхностных вод с последующим определением методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Применение автоматизированной системы твердофазной экстракции AutoTrace SPE-280 на патронах DIONEX SolEx C18 и жидкость-жидкостной экстракцией показали, что концентрация бенз(а)пирена в пробах в 2-3 раза превышает величины концентраций, определенных классическим методом жидкость-жидкостной экстракции. Это связано с тем, что в процессе экстракции большим объемом экстрагента дихлорметана и последующей очисткой экстрактов колоночной хроматографией происходят потери токсиканта, а в твердофазной экстракции пробоподготовка происходит автоматически с малым количеством экстрагента, с минимальными потерями и без участия людей.

Аналогичные выводы сделали авторы работы [75], элюирование бенз(а)пирена проводилось смесью этилацетата и дихлорметана в соотношении 1 : 1.

В работе [76] рассмотрена возможность газохроматографического анализа бенз(а)пирена в сточной воде по градуировочным графикам на основе данных удерживания стандартных растворов, прошедших все стадии пробоподготовки реальных сточных вод. Показано, что при данном подходе погрешность анализа снижается в несколько раз по сравнению с градуировкой по стандартным растворам. Определение

бенз(а)пирена проводили на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. При пробоподготовке проводили жидкостно-жидкостное экстрагирование бенз(а)пирена

В работе [77] на примере бенз(а)пирена также изучена возможность использования метода твердофазной экстракции для концентрирования полициклических ароматических углеводородов с применением концентрирующих патронов DIONEX SolEx C18 на автоматизированной системе для твердофазной экстракции «AutoTrace SPE – 280» из поверхностных вод и последующего анализа конечных экстрактов методом ВЭЖХ. Полученные органические экстракты пропускали через колонку с безводным сульфатом натрия, который затем промывали чистым растворителем (или смесью растворителей). Растворители из объединенных экстрактов удаляли досуха в вакууме на роторном испарителе при температуре не выше 40 °С. Реэкстракцию ПАУ, оставшихся после упаривания растворителей в виде сухого остатка, проводили смесью ацетонитрил: вода (7:3), объемом 1 мл. Полученные сконцентрированные экстракты использовали для идентификации и определения БП в природных водах методом жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием (жидкостной хроматограф UltiMate 3000, Dionex, США). В работе была исследована возможность многократного использования картриджа для твердофазной экстракции. Патрон для ТФЭ можно использовать не менее 5 раз.

В работе [78] представлена методика определения бенз(а)пирена в некоторых объектах легкой промышленности, основанная на предварительном сорбционном концентрировании данного аналита алюмосиликатом и последующем определении методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Достоинствами предлагаемой методики являются высокие метрологические характеристики, простота исполнения, экономическая доступность и возможность замены импортных сорбционных материалов. Она может быть использована в практике лабораторий, осуществляющих мониторинг качества объектов легкой промышленности.

К недостаткам существующих методов определения бенз(а)пирена в объектах окружающей среды относятся необходимость проведения периодической экстракции токсичными органическими растворителями и использование концентрационных патронов с дорогостоящими импортными сорбционными материалами

Авторами разработана методика определения бенз(а)пирена в вытяжках их товаров потребления, обладающая высокими метрологическими характеристиками и позволяющая нивелировать матричный эффект в объектах сложного химического состава. Предложено сорбционное концентрирование бенз(а)пирена экономически доступными и

эффективными алюмосиликатами, позволяющими замещать дорогостоящие импортные сорбенты.

В работе использовали жидкостной хроматограф «Agilent Infinity 1260» с флуориметрическим детектором. В качестве неподвижной фазы была выбрана колонка Luna C18 (3 мкм, 150×3,0 мм), которую термостатировали при 30 °С. В качестве подвижной фазы использовали элюент состава ацетонитрил : вода (75 : 25).

Сорбцию бенз(а)пирена из водных растворов изучали в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании. Определение оптимальных условий сорбции проводили в растворах объемом 20 мл с концентрацией аналита $1,02 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл, содержащих 0,2 г сорбента. На основании зависимостей степени сорбции от значений рН и времени, находили оптимальный интервал рН протекания процесса и время сорбции.

Анализ изотермы показал, что коэффициенты распределения в системе сорбент – бенз(а)пирен при концентрации аналита до $1,0 \cdot 10^{-6}$ г/мл и оптимальных условиях сорбции достигают $\sim 1,5 \cdot 10^3$, а сорбционная емкость материала значительно больше максимально необходимой (исходя из ПДК) для определения данного ПАУ в реальных объектах различной природы.

Авторами проведено систематическое изучение десорбции бенз(а)пирена с поверхности алюмосиликата различными растворителями (гексан, хлороформ, дихлорметан, этилацетат, смесь гексана и дихлорметана (8:2)). Установлено, что количественная десорбция достигается промывкой концентрата на фильтре 18–20 мл хлороформа при температуре 20 ± 1 °С. Десорбция (99,9%) аналита хлороформом при незначительном нагревании до 40 ± 1 °С приводит к сокращению необходимого объема хлороформа до 12–14 мл.

Анализ метрологических характеристик сорбционно-хроматографического определения бенз(а)пирена в объектах легкой промышленности показывает высокую чувствительность и воспроизводимость результатов (s_r не превышает 0,10). Предел обнаружения аналита по разработанной методике составляет 1 нг/кг.

В работе [79] изучено присутствие в окружающей среде полициклического ароматического углеводорода бенз(а)пирена в городе Гранада с использованием флуоресценции при комнатной температуре с применением микроэмульсий. Было проведено изучение различных составов нескольких микроэмульсий и вариация инструментальных параметров. Было установлено, что аналитическая кривая калибровки имеет линейную динамику в диапазоне 3,9-100 нг/мл с пределом обнаружения 3,9 нг/мл. Этот метод позволяет проводить прямое определение бенз(а)пирена в дорожной пыли и в

частицах, осажденных на листьях кипарисовика. Данный метод быстр, прост в применении и может использоваться в качестве рутинного для определения бенз(а)пирена в образцах окружающей среды.

ПАУ на уровне 10^{-9} моль/л могут быть определены и разделены с помощью капиллярного электрофореза с УФ-детектированием после двухступенчатой системы концентрирования [80]. При подобранных условиях жидкостно-жидкостной экстракции процент экстракции бенз(а)пирена при концентрации 10^{-6} моль/л составил 102 %. Диапазон определения бенз(а)пирена составил $6,4 \cdot 10^{-9}$ – $8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Предел обнаружения бенз(а)пирена составлял $1,6 \cdot 10^{-9}$.

В работе [81] была оценена эффективность извлечения следовых количеств (нг/л) органических загрязнителей (углеводородов, хлорированных соединений) сорбентами XAD-2 и C18 Empore 90 мм. В то время как экстракционный диск C18 Empore показал более высокую эффективность экстракции алифатических углеводородов из морской воды и воды с добавками ксенобиотиков, колонка Amberlite XAD-2 была более эффективной для экстракции отдельных конгенов полихлорированных бифенилов и большинства исходных ПАУ.

Пять полициклических ароматических углеводородов (аценафтен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен и бенз(а)пирен) одновременно определяли [82] с помощью микроэмульсионной фосфориметрии с синхронным сканированием под переменным углом (VASS) при комнатной температуре. Эмиссия фосфоресценции пяти соединений была получена с использованием сульфита натрия в качестве поглотителя кислорода и нитрата таллия в водных растворах микроэмульсий додецилсульфата натрия. Для получения оптимальных откликов фосфоресценции применялась статистическая модель центрального композитного типа конструкции. Несмотря на близкое перекрытие профилей пяти фосфоресцирующих соединений, повышенная селективность, обеспечиваемая методом VASS, позволила их одновременное определение после добавления к образцам дорожной пыли, давая среднее извлечение 87,6% с относительным стандартным отклонением 3,0% ($n = 5$).

Авторы [83] использовали лазерно-индуцированную флуоресцентную спектроскопию для определения ПАУ в аэрозолях. Система волоконно-оптических датчиков для определения ПАУ с помощью лазерно-индуцированной флуоресценции с временным разрешением сочетается с термодесорбционным устройством. Система датчиков включает аэрозольную проточную кювету, которая с использованием оптоволоконна соединена с импульсным азотным лазером для возбуждения и системой обнаружения. Спектры излучения флуоресценции с временным разрешением

регистрируются монохроматором, оснащенным фотоумножителем и быстрым цифровым запоминающим осциллографом. Термодесорбция ПАУ позволяет избежать проблем, связанных с гашением флуоресценции ПАУ или образованием эксимеров на поверхности аэрозоля. Для исследуемых ПАУ была значительно улучшена чувствительность, и были достигнуты пределы обнаружения от 110 до 850 нг/м³. Калибровка ПАУ на сверхмелкозернистой саже и аэрозолях NaCl проводилась независимо от аэрозольного субстрата.

Использование лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии (LIFS) справедливо считается быстрым и надежным методом онлайн-обнаружения загрязнений полициклическими ароматическими углеводородами и нефтью подземных вод и почв. Работа [84] была сосредоточена не только на оценке этих загрязнений, но и на использовании LIFS в качестве универсального инструмента для оценки подземных загрязнений. Методы распознавания образов были успешно применены для нанесения на карту шлейфов загрязняющих веществ, окружающих свалки отходов. Определение отдельных аналитов (в частности, пирена, бенз(а)пирена) в сложных смесях флуоресцентных соединений стало возможным благодаря использованию времени затухания флуоресценции и применению калибровки для конкретного участка.

В статье [85] представлена методика RT-фосфоресценции на твердом носителе для определения полициклических ароматических углеводородов, основанная на использовании ксеноновой импульсной лампы в качестве источника возбуждения, оптоволоконного датчика в качестве светодиода, спектрографа для формирования изображений и охлаждаемого устройства с двухмерной зарядовой связью в качестве детектора. В качестве твердого субстрата использовали нефлуоресцентную фильтровальную бумагу Whatman №1, а для усиления фосфоресценции пирена, бензо(а)антрацена, нафталина, фенантрена, дибензотиофена, флуорена, коронена и флуорантена при комнатной температуре использовали нитрат таллия и йодид натрия. Аналитические кривые восьми люминофоров дают линейные динамические диапазоны от полутора до двух декад, и сообщается о пределах детекции от фемтомолярного до пикомолярного уровня на пятно (10^{-15} – 10^{-12}). Количественный анализ смесей проводился также методом внутреннего стандарта. Результаты привели к повышению точности определения пирена и бензо(а)антрацена на 10%.

Метод сорбционной экстракции с мешалкой используется для определения полициклических ароматических углеводородов в водных образцах [86]. ПАУ экстрагируют 10-миллиметровыми мешалками (Gerstel Twister), покрытыми полидиметилсилоксаном (0,5 мм), и анализируют с помощью системы газовой хромато-

масс-спектрометрии. Исследовалось влияние добавления метанола и гиамина к образцам для предотвращения влияния стенок сосуда при 100 нг/л. Результаты указывают на улучшение чувствительности при добавлении гиамина в образцы. Оптимальное время экстракции составляло от 3 до 4 часов. Воспроизводимость метода, определенная с помощью девяти повторных измерений, составляла от 5 до 15 % при 10 нг/л и от 3 до 9 % при 50 нг/л. Метод показал отличную линейность для калибровки по 5 точкам. Пределы обнаружения составляли от 0,1 до 2 нг/л.

В статье [87] представлена разработка двух оптосенсоров для определения четырех ПАУ (антрацен, бенз(а)пирен, флуорантен и бензо(б)флуорантен) с помощью фотоумножителя и устройства с усиленным связанным зарядом (ICCD) в качестве оптических преобразователей. Эти оптосенсоры основаны на онлайн иммобилизации аналитов на твердом носителе из неионогенной смолы (Amberlite XAD-4) в непрерывном потоке с последующим измерением их естественной флуоресценции. Определения проводили с использованием буферного раствора с pH 7: 15 мМ $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ и 25% 1,4-диоксана. Пределы обнаружения составляли 1,7 нг/мл и 7,8 нг/мл для бенз(а)пирена с помощью оптосенсора 1 или 2, соответственно. Относительные стандартные отклонения для бенз(а)пирена составляли 6,7 и 11,6 при 50 нг/мл с использованием оптосенсора 1 или 2, соответственно.

В работе [88] предложено проводить микроэкстракцию бенз(а)пирена из воды с использованием надмолекулярного растворителя, состоящего из мицелл нонановой кислоты. Процедура включала экстракцию пробы воды (9 мл) надмолекулярным растворителем, состоящим из 250 мм³ нонановой кислоты и 1 мл тетрагидрофурана. Для повышения эффективности экстракции применяли вихревое встряхивание. Были исследованы параметры, влияющие на извлечение: выбор алкилкарбоновой кислоты, процентное содержание тетрагидрофурана, количество декановой кислоты, температура, время экстракции и время центрифугирования. При подобранных оптимальных условиях линейный диапазон бенз(а)пирена составлял 10-800 нг/мл, коэффициент корреляции калибровочных кривых составил 0,9999, относительные стандартные отклонения (RSD, при n = 5) составили 1,44–4,79%, а пределы обнаружения (LOD) составляли 4,1 нг/мл в пробах воды. Результаты показали, что метод прост и быстр, обеспечивает точные результаты и может использоваться для определения бенз(а)пирена в пробах воды.

Разработан метод испытаний для определения бенз(а)пирена в природной воде [88], основанный на использовании полиэтиленового фильтра (фритты) с адсорбированными специфическими антителами, помещенного в прозрачную колонку. В исследуемом растворе аналит адсорбируется на фритте аналогично процессу

иммуноаффинного концентрирования. Предел обнаружения бенз(*a*)пирена в воде составляет около 0,5 нг/мл.

В работе [89] была проведена иммобилизация природных (моноклональные антитела) или синтетических (молекулярно импринтированный полимер, МИП) антител на поверхности золотого электрода для последующего использования в емкостной сенсорной системе. Для модификации электрода моноклональным антителом к бенз(*a*)пирену в качестве связующего использовали тирамин. Сравнивались различные подходы к полимеризации для синтеза надежного и многоцветного бенз(*a*)пирен-специфичного МИП. Первый вариант заключался в предварительном периодическом синтезе шариков, которые впоследствии были ковалентно связаны с поверхностью электрода. Другой подход заключался в синтезе МИП непосредственно на поверхности электрода. Последний подход дал наилучшие результаты. В то время как электроды, модифицированные моноклональными антителами, были значительно более чувствительными (определяемые концентрации выражались в нг/л, а не в мкг/л) и демонстрировали более широкий линейный диапазон, электроды, покрытые МИП, демонстрировали более высокую возможность повторного использования для анализа образцов пресной воды.

Авторами [90] получен и исследован координационный полимер изоникотината меди (II) ($\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$) в качестве сорбента для проточной твердофазной экстракции в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией для определения следов полициклических ароматических углеводородов в матрицах окружающей среды. В качестве модельных аналитов использовали бензо(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен и бензо(*ghi*)перилен различной формы, размера и гидрофобности. Пористость координационного полимера позволяет молекулам ПАУ диффундировать в промежуточную структуру, а форма и размер пор приводят к избирательности поглощения. Предколонка, заполненная координационным полимером, оказалась перспективной для твердофазной экстракции ПАУ в образцах окружающей среды с последующим разделением ВЭЖХ и УФ-детектированием. Были получены пределы обнаружения (соотношение сигнал/шум = 3/1), составляющие 2–14 нг/л. Разработанный метод был применен к определению следовых количеств ПАУ в сертифицированном стандартном образце (угольная летучая зола) и местных пробах воды.

Сообщается [91] об использовании разновидности флуориметрии с синхронным сканированием с постоянной длиной волны для определения трех полициклических ароматических углеводородов, загрязняющих питьевую воду (диапазон линейности 0,4–4 мкг/л). Пределы обнаружения (LD) и количественного определения (LQ) (мкг/л)

составляют 0,01 и 0,07 для бензо(*b*)флуорантена, 0,03 и 0,12 для бензо(*a*)пирена и 0,19 и 0,57 для индено(*1,2,3-cd*)пирена в присутствии трех других загрязнителей, бензо(*k*)флуорантена, бензо(*ghi*)перилена и флуорантена. Прецизионность и степень извлечения составляли 10,6% и 85%.

В работе [92] представлена методология анализа питьевой воды на наличие одного из самых сильных известных канцерогенов – бенз(*a*)пирена, в присутствии других мешающих ПАУ. Описанная методология основана на последовательном инъекционном анализе образца в микроколону, содержащую 5 мг C18, где происходит экстракция и концентрирование бенз(*a*)пирена с последующим элюированием его 1 мл 1,4-диоксана и последующим детектированием при использовании переменного угла флуоресценции. Преимуществами метода являются – небольшое количество используемой неподвижной фазы вместе с возможностью повторного использования фазы для выполнения большого количества инъекций без необходимости повторной упаковки колонки. Также следует отметить небольшой объем 1,4-диоксана, используемый для элюирования бенз(*a*)пирена, оставшегося на колонке, и небольшие объемы образца (9-10 мл), необходимые для достижения пределов обнаружения на уровне нг/л. Таким образом, получена методика определения бенз(*a*)пирена, соответствующая требованиям Директивы 98/83/ЕС, которая устанавливает максимально допустимую концентрацию этого загрязнителя в воде для общественного потребления на уровне 10 нг/л. Полученные спектры с переменным углом дополнительно обрабатываются с помощью метода множественной линейной регрессии. Предел обнаружения составляет 2,5 нг/л, а линейный диапазон составляет от 7,5 до 280,0 нг/л.

Описан проточный производный синхронный спектрофлуориметрический датчик для определения ПАУ [93]. Этот датчик был использован для одновременного определения смесей ПАУ (пирена, бенз(*a*)пирена и бензо(*ghi*)перилена). Получены линейные диапазоны калибровки от 10 до 500 нг/мл с приемлемой точностью (повторяемость, выраженная в виде относительного стандартного отклонения, менее 4,6%). Этот метод был применен для определения целевых аналитов в пробах воды с внесенными добавками аналитов с отличными результатами. Извлечение составляло от 94 до 108 %.

4.2 Физико-химические методы анализа бенз(*a*)пирена в воздушной среде

ПАУ, в том числе бенз(*a*)пирен, могут находиться в воздушной среде в виде газов и паров, паров и аэрозолей, в адсорбированном виде на взвешенных частицах, присутствующих в воздухе [53].

Анализ методической и научно-технической литературы показал, что в начальных методических разработках по определению ПАУ в воздухе исследователи применяли в основном метод газовой хроматографии (ГХ/ДИП, ГХ/МС). Начиная с 2000 годов большая часть разработок проводилась с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением флуориметрического и ультрафиолетового детекторов.

При определении в воздухе бенз(а)пирена на стадии отбора в основном используются материалы для улавливания аэрозоля (фильтры АФА, кварцевые фильтры, диски), реже отбираются одновременно аэрозоль и пары (с использованием сорбентов ХАД-2, пенополиуретана, силикагеля С18, флорисила, тенакса и др.). В процессе длительного отбора проб воздуха на фильтры происходит нитрование пирена и других полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), присутствующих в воздухе [94]. Так, в результате этой реакции происходит значительное снижение первоначальной концентрации бенз(а)пирена. При изучении поведения ПАУ на стекловолокнистых фильтрах в процессе пробоотбора концентрация бенз(а)пирена может снизиться до 65 % от первоначальной [95]. При этом доказано, что эти потери не результат испарения бенз(а)пирена, а следствие протекания химических реакций, в результате которых образуются различного рода производные ПАУ. Методика, основанная на улавливании ПАУ из воздуха на аэрозольные фильтры и сорбенты ХАД-2, пенополиуретан [96] и тенакс [97] с последующей экстракцией органическим растворителем и анализом методом газовой хроматографии, показала, что при высокой температуре ПАУ активно реагируют с диоксидом азота, содержащимся в воздухе. Количественное изменение состава пробы при анализе ПАУ может происходить при увеличении скорости аспирирования воздуха через аэрозольный фильтр. При определении в воздухе ПАУ, сорбированных на твердых частицах (пыль, сажа, зола) в процессе отбора на стекловолокнистые фильтры накопление ПАУ может сопровождаться значительной систематической погрешностью при слишком большой скорости аспирации, например, при скорости 37,5 л/мин [98]. При длительном пробоотборе (около 45 мин) происходит заметное изменение содержаний ПАУ и окисленных форм ПАУ за счет химических реакций на аэрозольном фильтре. В связи с этим отмечается проблематичность длительного отбора проб получения представительной пробы.

Для извлечения отобранных проб применяют различные способы – экстракция органическим растворителем без применения и применением аппарата Сокслета, твердофазная экстракция, ультразвуковая экстракция сверхкритическая флюидная экстракция. Одним из способов повышения эффективности экстракции токсичных

органических соединений с фильтров и сорбентов является увеличение объема экстрагента или использование системы растворителей. Для выбора оптимальной системы растворитель-сорбент необходимо испытывать различные их комбинации для конкретных соединений пробы. Подходящий растворитель выбирают с учетом полярности и растворимости соединения, совместимости с сорбентом. Для извлечения бенз(а)пирена и других ПАУ из отобранных проб в качестве экстрагентов применяют органические растворители циклогексан, бензол, гексан, 10 % раствор диэтилового эфира в гексане, ацетон, хлористый метилен, ацетонитрил, смесь гексана и ацетона в соотношении 70:30 по объему, октан, смесь ундеканола с ацетонитрилом. Для более полного извлечения ряд авторов проводят экстракцию образцов в условиях ультразвуковой обработки. При использовании сверхкритической флюидной экстракции ПАУ из твердых аэрозольных частиц воздуха наиболее эффективным экстрагентом является N_2O с добавкой 5 % метанола [99].

Чувствительность определения бенз(а)пирена и других ПАУ в большей степени зависит от объема отобранного воздуха, который может варьировать в диапазоне от 2-100 м³ в воздухе рабочей зоны до 100-1000 м³ в атмосферном воздухе, и в меньшей степени от конечного объема сконцентрированного экстракта, который может составлять 0,5-5 см³.

Ниже приведено краткое описание процедур проведения анализа бенз(а)пирена и других ПАУ в воздухе с применением различных аналитических методов и способов пробоподготовки.

В работе [100] предлагается анализировать сумму изомеров бензпирена (бенз(е)пирена и бенз(а)пирена) в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии с детектированием на пламенно-ионизационным детекторе с предварительным выделением аналитов методом ТСХ. Пробы отбираются на фильтр АФА-ХП-20 или АФА-ХА-20 со скоростью 100 дм³/мин в течение 30 минут, объем отобранной пробы 3 м³. Фильтр с отобранной пробой переносится в аппарат Сокслета. Экстракцию бензпирена с фильтров АФА-ХА проводится 140 см³ бензола, с фильтров АФА-ХП 140 см³ гексана в течение 6-8 часов. Полученные экстракты концентрируются путем упаривания в фарфоровых чашках на водяной бане при температуре 50-65 °С до объема 0,2 см³. Остаток количественно переносится в пробирки, экстракт вновь упаривается в пробирках до объема 0,2-0,3 см³. Весь сконцентрированный бензольный или гексановый экстракт наносится в виде точек на пластинку окисью алюминия. Одновременно с пробой на пластинку наносится стандартный раствор бенз(а)пирена. Разделение на пластинке проводится смесью бензола и гексана в соотношении 1:4. На

пластинке выделяется зона анализируемой пробы на уровне элюирования стандартного раствора и переносится в воронку с пористым фильтром. Воронка помещается в цилиндр и проводится элюирование пробы с окиси алюминия 20-25 см³ бензола. Полученный элюат упаривается в фарфоровых чашках, затем в пробирках досуха. Остаток растворяется в 0,2 см³ гексана и анализируется на газовом хроматографе на набивной колонке длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм³ с неподвижной жидкой фазой OV-17 при температуре испарителя и термостата колонок 220 °С и скорости газа-носителя 75 мл/мин. Количественное определение проводится методом абсолютной градуировки по бенз(а)пирену. Предел измерения в воздухе 0,15 мкг/м³ при отборе 3 м³ воздуха. Диапазон измеряемых концентраций от 0,15 до 0,4 мкг/м³. Относительная погрешность измерения бензпирена в воздухе составляет 25 %.

Автор Vacaloni A. с соавторами проводили анализ бензо(а)пирена бензо(б)флуорантена, бензо(к)флуорантена и бензо(ghi)перилена в атмосферном воздухе, присутствующих в аэрозольных твердых частицах, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием (ВЭЖХ/ФЛД). Пробы атмосферных твердых частиц отбирали на фильтры из стекловолокна диаметром 47 мм, с размером пор 0,8 мкм (производство фирмы Сарториус) со скоростью 15 л/мин в течение 13-15 часов в течение двух последовательных дней. Общий объем отобранного воздуха составлял 11-13 м³. После завершения отбора проб фильтры хранили при температуре -18 °С до проведения анализа. Фильтр разрезали на мелкие кусочки, помещали во флакон с завинчивающейся крышкой, добавляли 3 см³ ацетонитрила. ПАУ экстрагировали в ультразвуковой бане мощностью 60 Вт и частотой 38 кГц с в течение 30 мин. Экстракт фильтровали через шприцевой фильтр из ПТФЭ (политетрафторэтилен) с размером пор 0,45 мкм. Проводили концентрирование экстракта под слабым потоком азота при комнатной температуре (18-20 °С) до объема 100 мм³. Экстракцию повторяли в общей сложности четыре раза, а извлеченные экстракты концентрировали и анализировали индивидуально. Хроматографический анализ проводили методом обращено-фазной ВЭЖХ с использованием ацетонитрила в качестве подвижной фазы, скорость потока подвижной фазы 0,2 мл/мин. Детектирование проводили при длине волны возбуждения $\lambda_{ex}=290$ нм и длине волны излучения флуоресценции $\lambda_{em}=440$ нм. Степень экстракции бенз(а)пирена с фильтров в трехкратной повторности составила 99,3 %. Нижний предел обнаружения бенз(а)пирена 0,1 нг/м³. Авторы отмечают, что при использовании метода ВЭЖХ-ФЛД не требуется предварительного этапа очистки благодаря высокой селективности и чувствительности предложенной методики, поэтому определение ПАУ становится более быстрым и легким [101].

В соответствии с методикой EPA TO-13A при определении бенз(а)пирена и других ПАУ в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии/масс-спектрометрии одновременно отбирают взвешенные частицы на кварцевый фильтр и газовую фазу на картридж с сорбентом PUF (пенополиуретан) или XAD-2 (стирол/дивилбензоловая смола, размер пор 0,65). В процессе отбора взвешенных частиц возможны потери части аналитов из-за улетучивания, поэтому после фильтра устанавливается картридж с сорбентом, улавливающий газовую фазу. Извлечение с фильтра и сорбента осуществляется вместе, чтобы обеспечить точное измерение общей концентрации ПАУ в воздухе. Пробы отбираются со скоростью 220 л/мин в течение 24 часов. Объем отобранной пробы 300 м³. Эффективность сбора целевых ПАУ превышает 95 %. Отобранная на фильтр и картридж с сорбентом проба помещается в аппарат Сокслета для экстракции соответствующим растворителем. Экстракционный растворитель для XAD-2 – метилхлорид, для PUF (пенополиуретан) – смесь гексана и хлористого метилена. Полученный экстракт концентрируется в испарителе, при необходимости экстракт подвергается очистке силикагелем с использованием колоночной хроматографии для удаления потенциальных помех перед анализом методом ГХ/МС. Разделение ПАУ проводят на капиллярной колонке DB-5 (30 м x 0,32 мм ID) с 5 % фенилметилсиликона, толщина пленки 1,0 мкм. Газ-носитель гелий подается со скоростью 28-29 см³/сек, температура испарителя 250-300 °С, режим температурного программирования термостата колонок: начальная температура: 70 °С, начальное время удержания: 4,0 ± 0,1 мин, скорость повышения температуры 10 °С/мин, конечная температура 300 °С, удержание в течение 10 мин для полного элюирования компонентов пробы. Объем анализируемой пробы 2 мм³. Режим работы масс-спектрометра: температура передаточной линии 290 °С, энергия генерации электронов 70 вольт, электронная ионизация получения масс-ионов, диапазон масс: от 35 до 500 m/z, режим сбора сканирующих данных: время сканирования не менее 5 сканирований на пик, не более 1 секунды на сканирование. Идентификация ПАУ в образцах с использованием ГХ/МС основана на сочетании времени удерживания и относительного содержания выбранных ионов. Для бенз(а)пирена проверяются три иона (прекурсор-ион 252, дочерние ионы 253 и 126). Идентификация каждого хроматографического пика проводится по библиотечным данным. Градуировка проводится методом внутреннего стандарта, в качестве внутренних стандартов предлагается использовать меченые изотопы ПАУ: 10D-флуорантен, 2D-бензо(а)пирен, 10D-флуорен, 10D-пирен, 2D-перилен, 10D-аценафтен, 12D-хризен, 8D-нафталин и 10D-фенантрен. Внутренние стандарты, используемые для количественного анализа целевых соединений, выбираются по наиболее близкому к

времени удерживания индивидуального аналита. Для расчета концентрации ПАУ в образце используется относительный коэффициент отклика калибровочного стандартного раствора, проанализированного в одной последовательности с пробой. Пределы обнаружения ПАУ данным методом составляют от 1 нг до 10 пг. СКО – не более 30 %.

С целью избежания повторного загрязнения пробы в методе ЕРА ТО-13А прописываются процедуры очистки растворителей, реактивов, стеклянной посуды, материалов. Фильтры и стеклянные картриджи с сорбентами очищают в растворителях и сушат в вакууме. Фильтры и картриджи с сорбентами хранятся в баночках с завинчивающимися крышками, завернутых в алюминиевую фольгу (или иным образом защищенных от света). Стеклянная посуда должна быть тщательно ополоснута высокочистым ацетоном и гексаном, промыта моющим средством с горячей водой, большим количеством водопроводной воды и несколькими порциями реагентной воды. Затем стеклянную посуду следует высушить и нагреть в муфельной печи при температуре 400 °С в течение четырех часов. Мерную стеклянную посуду не следует нагревать в муфельной печи, а промыть очищенным ацетоном и гексаном. После сушки и промывки стеклянная посуда должна быть запечатана и храниться в чистой среде, чтобы предотвратить любое накопление пыли или других загрязнений. Стеклянная посуда должна храниться перевернутой или закрытой алюминиевой фольгой. Использование воды высокой чистоты, реагентов и растворителей помогает свести к минимуму проблему загрязнения. Очистку растворителей рекомендуется проводить дистилляцией в цельностеклянных системах. После очистки рекомендуется проанализировать каждый растворитель в рабочем режиме ГХ/МС системы. Во время транспортировки и анализа образца высокая температура, озон, диоксид азота и ультрафиолетовый свет могут привести к деградации образца. В связи с этим транспортировку образцов осуществляют охлажденными (~4°C) в контейнерах с сухим льдом. Матричные помехи могут быть вызваны загрязняющими соединениями, которые совместно извлекаются из образца. С этой целью используется дополнительная очистка на силикагеле с помощью колоночной хроматографии. Для активации силикагель продувают в течение часа очищенным газообразным азотом при температуре 180 °С [102].

В методических указаниях МУК 4.1.1273-03 представлена методика анализа бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Определение в атмосферном воздухе основано на улавливании бенз(а)пирена на аэрозольные фильтры АФА-ХП-20 или АФА-ВП-20, установленные в двух параллельных каналах электроасpirатора АВА-3 при расходе воздуха через один канал до 140 дм³/мин,

общий объем пробы, отобранной на оба фильтра, не менее 5 м³. Экспонированные фильтры помещают в коническую колбу и добавляют 20 см³ гексана, колбу помещают в ультразвуковую ванну и дважды проводят экстракцию в течение 15 мин. Экстракты фильтруют через фильтр "красная лента" в колбу для отгонки растворителя. Объединенный фильтрат упаривают в вакууме водоструйного насоса при температуре не выше 40-50 °С или ротационного испарителя досуха, остаток растворяют в 0,5 см³ ацетонитрила. Если в измеряемых пробах ожидается присутствие высокого содержания мешающих примесей, экстракт упаривают до объема 1-2 см³ и проводят очистку колоночной хроматографией. Осторожно наносят экстракт на колонку с оксидом алюминия (внутренний диаметр не менее 14 мм, длина 20 см), не допуская осушения головной части сорбента, промывают 20 см³ гексана, отбрасывая выходящий из колонки элюат. Затем элюируют полициклические ароматические углеводороды, в том числе и бенз(а)пирен, 50 см³ смеси хлористого метилена и гексана в объемном соотношении 10:90. Экстракт упаривают досуха, растворяют сухой остаток в 0,5 см³ ацетонитрила анализируют на жидкостном хроматографе. Идентификацию бенз(а)пирена в пробе проводят путем сравнения времен удерживания хроматографических пиков в анализируемой пробе и стандартном растворе или с помощью добавки стандартного раствора в анализируемую пробу по увеличению высоты (площади) предполагаемого пика бенз(а)пирена. Разделение проводят на обращено-фазной колонке с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрила и воды в объемном соотношении 8 : 2, скорость элюирования 0,2 см³/мин, длина волны возбуждения 292 нм, длина волны регистрации – 405 нм. Методика позволяет определять бенз(а)пирен в атмосферном воздухе в диапазоне 0,0005-10 мкг/м³ при отборе пробы воздуха 5 м³ [103].

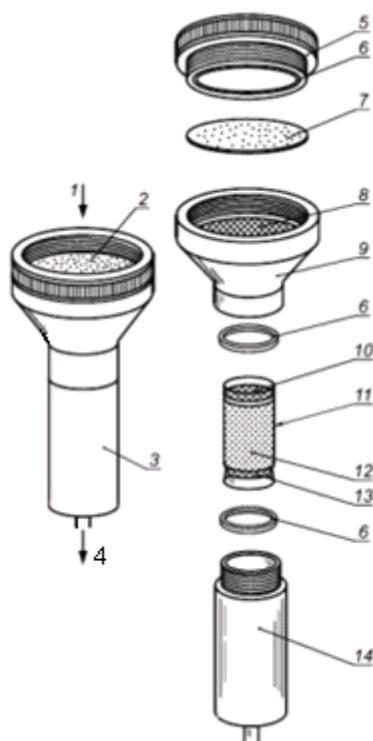
В работе [104] описана процедура отбора проб воздуха на фильтр и ловушку с сорбентом с последующим анализом на содержание ПАУ методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии в переводе с международного стандарта ISO 12884:2000 «Ambient air - Determination of total (gas and particle phase) polycyclic aromatic hydrocarbons - Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses». В документе отмечается, что давление насыщенных паров ПАУ при температуре 25 °С составляет от 10-2 кПа для нафталина до 10-13 кПа для коронена. ПАУ с давлением насыщенного пара, превышающим 10-8 кПа, могут быть распределены между газовой и твердой фазами в зависимости от температуры и влажности окружающей среды, типа и содержания ПАУ и аэрозольных частиц, а также от времени нахождения ПАУ в атмосферном воздухе. ПАУ, в особенности с давлением насыщенного пара более 10⁻⁸ кПа, имеют тенденцию улетучиваться с фильтра во время отбора проб. Поэтому для

эффективного отбора ПАУ пропускают воздух через фильтр для улавливания взвешенных частиц и на последовательно соединенный к фильтру картридж для улавливания паров. В летние месяцы, особенно в жарком климате, улетучивание с фильтра ПАУ с давлением насыщенного пара более 10^{-6} кПа может составлять более 90 %. При температуре окружающей среды 30 °С до 20 % бенз(а)пирена и перилена (давление насыщенного пара составляет $7 \cdot 10^{-10}$ кПа) было обнаружено в ловушке для улавливания паров. Отбор проб проводится на фильтры из кварцевого волокна и сорбент из пенополиуретана или полимерный сорбент ХАД-2 со скоростью 225 л/мин в течение 24 часов, объем отобранной пробы составляет 350 м³. Отобранная проба транспортируется в емкости со льдом при температуре 0 °С.

Устройство для отбора проб представлено на рисунке 3. Оно состоит из фильтродержателя, в который вставляется фильтр диаметром 102 мм, поддерживаемый сеткой из нержавеющей стали толщиной 1,2 мм, 50 % площади которой открыты для прохождения воздуха. Фильтродержатель прикрепляется к металлическому цилиндрическому корпусу, в который вставлен картридж из боросиликатного стекла с внешним диаметром 64 мм, внутренним диаметром 58 мм, высотой 125 мм, заполненный сорбентом. Фильтродержатель снабжен уплотнительными прокладками из инертного материала, например, из политетрафторэтилена (ПТФЭ), установленным с обеих сторон фильтра. Картридж с сорбентом с обоих концов снабжен пластичными уплотнительными прокладками из инертного материала, например, из силиконовой резины), обеспечивающими герметичность устройства. Слой сорбента в картридже поддерживается сеткой из нержавеющей стали толщиной 1,2 мм.

Извлечение ПАУ с фильтра и полиуретанового сорбента проводят в экстракторе Сокслета раствором диэтилового эфира в н-гексане с объемной долей 10 %, можно использовать для экстракции циклогексан или толуол.

- 1 - вход потока воздуха;
- 2 - фильтр;
- 3 - собранное устройство отбора проб;
- 4 - выход потока воздуха;
- 5 - крепежное кольцо фильтра;
- 6 - уплотнительная прокладка;



- 7 - фильтр из кварцевого волокна (102 мм);
- 8 - сетка для удерживания фильтра;
- 9 - фильтродержатель (модуль 2);
- 10 - сетка для удерживания (при использовании XAD-2);
- 11 - стеклянный картридж;
- 12 - сорбент (PUF или XAD-2);
- 13 - сетка для удерживания;
- 14 - корпус ловушки (модуль 1)

Рисунок 3 – Устройство для отбора проб

При использовании смолы XAD-2 для улавливания паров в качестве растворителя для экстракции используют раствор диэтилового эфира в н-гексане или дихлорметане с объемной долей 10 %. Циклогексан или толуол могут быть альтернативными растворителями при условии подтверждения их пригодности пользователем. Если проводят экстракцию без извлечения сорбента из картриджа, объем соответствующего экстрагента составляет 600 см^3 , при извлечении сорбента с картриджа – 300 см^3 . Длительность экстракции 14-24 часа. Охлажденный экстракт пропускают через осушительную колонку, содержащую приблизительно 10 г предварительно очищенного безводного сульфата натрия. Проводят концентрирование экстракта до объема 5 см^3 в устройстве для концентрирования. Переносят экстракт в пробирку и упаривают пробу до 1 см^3 в слабом потоке азота при температуре 30-40 °С. При необходимости проводят очистку экстракта на колонке с силикагелем, предварительно пропуская через слой силикагеля 40 см^3 пентана. Если для экстракции пробы в качестве растворителя использовался дихлорметан, необходимо заменить его на н-гексан. Для этого экстракт разбавляют гексаном как минимум два раза и затем выпаривают в потоке чистого азота при температуре 30 °С до получения объема 1 см^3 . Процедуру повторяют минимум 2 раза. Загружают 1 см^3 гексанового экстракта на колонку, элюируют 25 см^3 пентана, пентановую фракцию элюата, содержащую алифатические углеводороды, отбрасывают. Окончательно

колонку элюируют со скоростью 2 см³/мин раствором дихлорметана в пентане объемом 25 см³ (с объемным отношением 4:6), полученный элюат до объема 1 см³ в слабом потоке чистого азота. После очистки проб и до помещения их на хранение в морозильную камеру добавляют в пробы внутренние стандарты для количественного определения, в качестве которых используют дейтерированные аналоги ПАУ, в частности для бенз(а)пирена добавляют Перилен-d12. Анализ проводят на газовом хроматографе с масс-спектрометром с ионизацией электронным ударом (при энергии ионизации 70 эВ) в режиме селективного мониторинга ионов (SIM). Хроматографическое разделение ПАУ проводят на капиллярной колонке длиной от 30 до 50 м и диаметром 0,25 мм, со сшитой неподвижной фазой 5%-ным фенилметилсилоконом (с толщиной пленки 0,25 мкм) в режиме программирования температуры термостата колонки от 60 °С до 290 °С со скоростью 8 °С/мин. Объем вводимой пробы 1-3 мм³. При анализе в режиме SIM идентификацию аналитов осуществляют по временам удерживания и отношениям интенсивностей пиков ионов. При отборе пробы объемом 350 м³ предел обнаружения метода составляет 0,05 нг/м³. Прецизионность измерений составляет не более ±25 %, расширенная неопределенность – не более ±50 %.

Автор Vogtas E. с соавтором при определении бенз(а)пирена и других полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в атмосферных аэрозолях методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) изучили эффективность извлечения ПАУ с четырёх типов аэрозольных фильтров, используемых для отбора взвешенных частиц из атмосферы – фильтры из стекловолокна (GF/A, диаметр 47 мм), кварцевые фильтры (QMA диаметр 47 мм), фильтры из политетрафторэтилена (ПТФЭ) (производство Whatman, Великобритания, диаметр 47 мм) и нейлоновые мембранные фильтры (производство Sartorius, Германия, диаметр 47 мм). Экстракция с фильтров стандартной смеси 16 ПАУ в циклогексане (нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бенз[а]пирен, инден[1,2,3-с,d]пирен, бенз[g,h,i]перилен, дибензо[а,h]антрацен) растворителями разной полярности показала, что наиболее подходящими для извлечения являются кварцевые и стекловолоконные фильтры. Самый низкий процент извлечения (<39 %) получен при использовании фильтров ПТФЭ, наиболее плохая воспроизводимость (76±58 %) была установлена при экстракции с нейлоновых фильтров. Для бенз(а)пирена степень извлечения с кварцевого фильтра составила 80±15 %, с фильтра из стекловолокна 65±25 %, с фильтра ПТФЭ 18±22 %, с нейлонового фильтра 90±70 %. В качестве экстрагентов исследованы циклогексан, дихлорметан, изооктан, гексан, ацетонитрил, бензол, метанол и толуол. В качестве

способа экстракции авторы использовали технику ультразвуковой экстракции в связи с коротким временем экстракции и небольшим объемом органического растворителя-экстрагента, необходимого для извлечения. Извлечение смесью CH_2Cl_2 и циклогексана (в объемном отношении 1:1) показало отсутствие пиков некоторых аналитов на хроматограмме, степень экстракции извлеченных ПАУ составила 65 %. Экстракция толуолом показала отсутствие многих пиков анализируемых ПАУ на хроматограмме, а время его испарения в концентраторе было слишком высоким по сравнению с другими растворителями, хотя процент извлечения был адекватным – около 75 %. Смесью ацетонитрила и хлористого метилена (в объемном отношении 1:1) показала низкий процент извлечения отдельных ПАУ (12-70 %). Смесью бензола и метанола (в объемном соотношении 1:1) обеспечивала приемлемый процент извлечения соединений ПАУ (85 %), однако бензол относится к высокотоксичным соединениям. Процент извлечения ПАУ хлористым метиленом составил более 95 %, за исключением нафталина (25 %). Для дальнейших исследований авторами были выбраны три растворителя циклогексан, хлористый метилен и толуол, причем процент извлечения бенз(а)пирена циклогексаном составил в среднем 75 %, хлористым метиленом 85 %, толуолом 300 %. В конечном итоге в качестве экстрагента для 16 ПАУ авторы выбрали хлористый метилен. Предложенная процедура извлечения ПАУ с кварцевых фильтров состояла в двукратной ультразвуковой экстракции 15 см^3 хлористого метилена в течение 15 мин каждая. Экстракты объединяли, очищали и концентрировали на ротационном испарителе до объема не менее 500 мм^3 , чтобы избежать потерь на стадии концентрирования. Перед концентрированием проводили очистку экстракта от углеводородов и других мешающих органических соединений, присутствующих в отобранных образцах, с использованием колоночной хроматографии, поскольку она является простой и селективной системой и не требует стадии фильтрации. В качестве растворителя был выбран хлористый метилен. Предварительно колонку с силикагелем промывали 10 см^3 хлористого метилена. Фракционирование проводили с помощью полуавтоматической системы для сбора фракций, позволяющей собирать аликвоты с различными объемами, изменять скорость потока и время элюирования. Минимальный объем для элюирования всех ПАУ составил 7 см^3 . Экстракт концентрировали в токе азота. Было установлено, что потери при улетучивании хлористого метилена наблюдались, если пробы пересушивались, независимо от скорости подачи потока. Процент извлечения соединений ПАУ, присутствующих в сертифицированной стандартной смеси, составил $(78 \pm 9) \%$. Высушенный экстракт растворяли в циклогексане и анализировали пробу в количестве 1 мм^3 на газовом хроматографе с масс-спектрометром. Разделение проводилось на

капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с толщиной пленки 0,25 мкм (5 % Ph Me Siloxane). Температура испарителя 280 °С, выход GC в MS - при температуре 300 °С. Программирование термостата колонок: начальная температура 90 °С в течение 1 мин, повышение температуры со скоростью от 10 °С/мин до 120 °С, далее со скоростью 4 °С/мин до 280 °С, выдержка при температуре 280 °С в течение 10 минут. Расход газа-носителя гелия 50 мл/мин, поток на колонке 1 мл/мин. В ходе анализа использовалась электронная ионизация (ЭИ) при 70 вольт. Для качественного анализа авторы использовали режим полного сканирования, при котором детектор регистрировал фрагмент-ионы в диапазоне m/z 50-650, для количественного анализа выбран режим ионного мониторинга (SIM). Чувствительность определения бенз(а)пирена не более 0,2 мкг/см³ экстракта [105].

Наиболее распространенным является способ определения бенз(а)пирена в воздухе [106], включающий его улавливание с помощью аэрозольного фильтра или сорбента, обработку этих материалов экстрагентами, упаривание экстракта с целью удаления растворителя и количественное определение бенз(а)пирена в полученном концентрате методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Весьма важной стадией анализа является извлечение осажденного на аналитическом фильтре бенз(а)пирена органическим растворителем, поскольку от степени извлечения зависит надежность, воспроизводимость и чувствительность анализа.

В качестве растворителя (экстрагента) может быть использовано любое органическое вещество, в котором бенз(а)пирен хорошо растворим. При выборе экстрагента предпочтение отдается летучим растворителям, поскольку это уменьшает время последующего упаривания экстракта и ускоряет проведение анализа.

Авторами [107] предложен способ извлечения бенз(а)пирена из фильтра включающий экстракцию бенз(а)пирена ультразвуковой обработкой фильтра в органическом растворителе. В качестве органического растворителя используют смесь диэтилового эфира и метилизопропилового эфира. Доля диэтилового эфира в смеси составляет 40-60%, а доля метилизопропилового эфира в смеси составляет 60-40%. В качестве фильтра используют аэрозольный фильтр АФА-ХП-20. Технический результат: увеличение степени извлечения бенз(а)пирена из фильтра, повышение точности анализа и сокращение его длительности.

Известно также изобретение [107], которое относится к технике контроля за выбросами в атмосфере канцерогенных ПАУ с продуктами сгорания углеводородных топлив теплоэнергетических установок, в частности для определения выбросов бенз(а)пирена авиационными газотурбинными двигателями. Способ включает

пропускание продуктов сгорания через охлажденный пробоотборник, линию отбора, фильтрующий элемент и экстрагирование бенз(а)пирена. Продукты сгорания из пробоотборника попадают непосредственно в фильтрующий элемент, охлаждают их в нем, а экстрагирование бенз(а)пирена производят ультразвуковой обработкой пробоотборника и криогенной ловушкой в бензоле.

Таким образом, в настоящее время для определения бенз(а)пирена и других ПАУ в воздушной среде приоритетными являются методы высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием и капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Для извлечения аналитов из отобранных проб в основном используются различные варианты жидкостной экстракции органическими растворителями, в качестве которых предлагается широкий спектр полярных и неполярных растворителей, что свидетельствует об актуальности проведения исследований по изучению эффективности извлечения бенз(а)пирена из отобранной пробы воздуха с учетом применяемых материалов, реактивов, способа экстракции и метода хроматографического анализа. Большое внимание при анализе бенз(а)пирена исследователи уделяют чистоте материалов, реактивов, лабораторной посуды, вспомогательного и измерительного оборудования. С целью исключения положительных или отрицательных артефактов авторы рекомендуют проводить анализ холостых проб в каждой серии измерений.

5 Проект технического задания на разработку методики определения миграции бенз(а)пирена в водные и воздушную среды

На основании проведенных исследований разработан проект технического задания на разработку методики определения уровня миграции бенз(а)пирена, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций. Проект технического задания представлен в Приложении 1.

Разработка методики предполагает проведение сравнительных исследований определения бенз(а)пирена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и хромато-масс-спектрометрическим определением, подбор оптимальных условий хроматографирования, подбор условий пробоподготовки водных и воздушных вытяжек, набор данных для метрологической аттестации методики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ международного опыта, научно-информационных источников и результатов теоретических и экспериментальных исследований в части применяемых методов и методик определения массовой концентрации бенз(*a*)пирена в водных и воздушной средах, в том числе выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций. Отражена историография по исследуемой проблематике. Временные границы анализируемого периода составили 80 лет (с 1939 г. по 2020 г.).

Учитывая, что содержание бенз(*a*)пирена в водных и воздушных вытяжках согласно Техническим регламентам таможенного союза «О безопасности товаров для детей и подростков», «О безопасности игрушек» не допускается, определение бенз(*a*)пирена является сложной аналитической задачей, включающей извлечение его из исследуемого образца, концентрирования, последующего хроматографического разделения и детектирования с помощью различных детекторов.

Показано, что основные методы определения бенз(*a*)пирена основаны на газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического и пламенно-ионизационного детекторов, и высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением масс-спектрометрического, флуориметрического и ультрафиолетового детекторов.

Приведено описание способов приготовления водных и воздушных вытяжек из товаров народного потребления согласно методическим документам, включенным в перечни к ТР ТС 007/2011 и ТР ТС 008/2011.

Из группы современных инструментальных хроматографических методов анализа бенз(*a*)пирена и других ПАУ, газо-жидкостная хроматография и газовая хроматография с масс-детектированием не удовлетворяют требованиям мягкости воздействия на анализируемое вещество, поскольку переход анализируемых соединений в газовую фазу в рамках этих методов происходит при температуре 270—325 °С. При этом возникает возможность термического разложения, а в ряде случаев каталитического превращения компонентов пробы, искажающие результаты анализа. Возможно протекание гетерогенных каталитических процессов образования ПАУ из простых углеводов.

Из современных хроматографических методов наиболее мягким по воздействию на бенз(*a*)пирен является метод ВЭЖХ, в котором анализ проходит при комнатных температурах или температурах, близких к комнатным. При этом чувствительность определения при использовании флуоресцентного детектирования доходит 10^{-3} нг/мм³.

На основании проведенных исследований разработан проект технического задания на разработку методики определения бенз(*a*)пирена в водных и воздушных средах,

предложено для разработки методики использовать метод жидкостной хроматографии с применением флуориметрического детектора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ровинский, Ф. Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф. Я. Ровинский, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева. – Л. : Гидрометеоиздат, 1988. – 223 с.
2. Сиродждинов, Ш. А. Бензапирен как загрязнитель воздуха урбанизированных территорий / Ш. А. Сиродждинов, М. С. Нигматов // Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов VII Всероссийской научно-практической конференции для студентов и учащейся молодежи, г. Юрга, 7-9 апреля 2016 г. : в 2 т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 2. – С. 216–219.
3. Сакулин, Н. В. Бенз(а)пирен химико-экологическая проблем современности / Н.В. Сакулин, Г.В. Иванцова // Вестник КГУ. – 2006. – № 1. – С. 115–117.
4. Шелепова, В. С. Бензапирен - химико-биологическая проблемы современности (C₂₀H₁₂) / В. С. Шелепова, А. В. Звягинцева // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2017. – Т. 1, № 8. – С. 477–480.
5. Benz(a)pyrene [Electronic resource] // Chemical structure database, United Kingdom, 2007. – Mode of access: <http://www.chemspider.com>. – Date of access: 19.10.2020.
6. Benz(a)pyrene [Electronic resource] // United States National Library of Medicine – US, 2003. – Mode of access: <https://chem.nlm.nih.gov>. – Date of access: 19.10.2020.
7. Чугаева, А. И. Современные методы экоаналитического контроля содержания полиароматических углеводородов / А. И. Чугаева, И. Г. Лисицкая // Вологдинские чтения, 2008. – № 5. – С. 178–180.
8. Грига, А. Д. Суммарное негативное воздействие вредных выбросов оксидов азота и бенз(а)пирена на окружающую среду / А. Д. Грига, М. С. Иваницкий // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2014. – № 1. – С. 112–114.
9. Бутенко, Г. С. Содержание 3,4-бенз(а)пирена в почвах техногенно-загрязненных территорий / Г. С. Бутенко, Д. Е. Полонская // Вестник КрасГАУ. – 2012. – № 7. – С. 86–90.
10. Дутт, Е. В. Оценка степени загрязненности воздуха урбанизированных территорий (на примере города Бийска Алтайского края) бенз(а)пиреном, формальдегидом и диоксидом азота / Е. В. Дутт // Вестник ТГПУ. – 2012. – Вып. 7 (122). – С. 160–166.
11. Цымбалюк, К. К. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор) / К. К. Цымбалюк, Ю. М. Деньга, В. П. Антонович // Методы и объекты химического анализа. – 2013. – Т. 8, № 2. – С. 50–62.

12. Клар, Э. Полициклические углеводороды: в 2 т. / Э. Клар ; пер с англ. – М. : Химия, 1971. – 2 т.
13. Болотникова, Т. Н. Эффекты Шпольского (К 100-летию со дня рождения Э. В. Шпольского) / Т. Н. Болотникова // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162, № 1. – С. 183–195.
14. Ильницкий, А. П. 60 лет деятельности комиссии по канцерогенным факторам / А. П. Ильницкий // История здравоохранения и медицины. – 2018. – Т. 62, № 3. – С. 157–163.
15. Физико-химические исследования канцерогенов в загрязнениях окружающей среды / А. Я. Хесина [и др.] // Вестник РОНЦ им. Н. Н. Блохина РАМН, 1999. – Т. 10. – С. 8–16.
16. Михайлова, Т. А. Оценка токсичности полициклических ароматических углеводородов для растений / Т. А. Михайлова, В. Н. Шмаков, Е. Н. Тараненко // Известия Иркутского государственного университета. – 2013. – Т. 6, № 2. – С. 27–33.
17. Профессиональные злокачественные новообразования легких и других локализаций и потенциально опасные производственные канцерогены / С. А. Бабанов [и др.] // Consilium Medicum. – 2017. – Т. 19, № 11. – С. 39–46.
18. Miller K. P. Impact of cellular metabolism on the biological effects of benzo[a]pyrene and related hydrocarbons / K. P. Miller, K. S. Ramos // Drug Metabolism Reviews – 2001. – Vol. 33, iss. 1. – P. 1–35.
19. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве : ГН 2.1.7.2041-06 : утв. гл. сан. врачом РФ от 19.01.2006. – Введ. 2006–04–01. – М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.
20. ГН 2.1.5.10-21-2003. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования : гигиен. норматив : утв. постановлением Гл. гос. санитар. врача Респ. Беларусь от 12.12.2003 № 163 // Сборник гигиенических нормативов по разделу коммунальной гигиены. – Минск, 2004. – С. 37–92.
21. ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции [Электронный ресурс] / Евразийская экономическая комиссия : утв. решением Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 № 880. – Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org>. – Дата доступа: 27.10.2020.
22. О внесении изменения № 1 в гигиенические нормативы 10-66 РБ 98

«Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека», об утверждении инструкции 2.2.5.11-11-23-2003 «Организация и проведение санитарно-гигиенической паспортизации канцерогеноопасных производств» [Электронный ресурс] : постановление Гл. гос. санитар. врача Респ. Беларусь, 21.11.2003 № 140 // КонсультантПлюс. Беларусь / ООО «ЮрСпектр», Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2020.

23. ТР ТС 005/2011. О безопасности упаковки [Электронный ресурс] / Евразийская экономическая комиссия : утв. решением Комиссии Таможенного союза от 16.08.2011 № 769. – Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org>. – Дата доступа: 27.10.2020.

24. ТР ТС 007/2011. О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков [Электронный ресурс] / Евразийская экономическая комиссия : утв. решением Комиссии Таможенного союза от 23.09.2011 № 797. – Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org>. – Дата доступа: 27.10.2020.

25. ТР ТС 008/2011. О безопасности игрушек [Электронный ресурс] / Евразийская экономическая комиссия : утв. решением Комиссии Таможенного союза от 23.09.2011 № 798. – Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org>. – Дата доступа: 27.10.2020.

26. Мясоедова, К. Н. Новое в изучении цитохромов P450 / К. Н. Мясоедова // Журнал биохимия. – 2008. – Т. 73, № 9. – С. 1199–1205.

27. Weil-Malherbe H. An experimental study of chromatography / H. Weil-Malherbe // Journal of Chemical Sciences (Bangalore). – 1943. – № 1. – P. 303–312.

28. Levy, W. J. Studies in qualitative organic analysis. Part II. Identification of alkyl halides, aromatic nitroso-compounds, aromatic hydrocarbons, and cyclopentadiene compounds / (Miss) W. J. Levy, N. Campbell // Journal of the Chemical Society (Resumed), 1939. – P. 1442.

29. Методические указания по отбору проб из объектов внешней среды и их подготовке к анализу на канцерогенные полициклические ароматические углеводороды: утв. зам. гл. сан. врача СССР от 09.08.1971 № 930-71. – М. : М-во здравоохранения СССР, 1972. – 24 с.

30. Продукты пищевые. Методы определения массовой доли бенз(а)пирена: ГОСТ Р 51650-2000. – Введ. 2001–07–01. – М. : Стандартинформ, 2004. – 16 с.

31. DOE: OM100R. Semivolatile Organic Compounds in Multimedia Samples by Capillary Column Ion Trap MS / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4795/. – Date of access: 19.10.2020.

32. EPA-EAD: 1625. Semivolatiles - Base/Neutrals, Acid Extractable, GC/MS / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4686/. – Date of access: 19.10.2020.
33. EPA-EAD: 610. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by GC / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4713/. – Date of access: 19.10.2020.
34. EPA-NERL: 625. Base Gas Chromatography with Mass Spectrometry Detection / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4714/. – Date of access: 19.10.2020.
35. EPA-NERL: 550. PAHs in Water Using HPLC/UV/FL / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4782/. – Date of access: 19.10.2020.
36. EPA-RCA: 8270D. Semivolatile Organic Compounds by GC/MS / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4726/. – Date of access: 19.10.2020.
37. EPA-RCA: 8310. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by HPLC Using Ultraviolet / National Environment Methods Index (NEMI) [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4726/. – Date of access: 19.10.2020.
38. Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена : ГОСТ Р 51650-2000. – Введ. 2002–11–01. – Минск : Госстандарт, 2001. – 10 с.
39. Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена : ГОСТ 31860-2012. – Введ. 2014–01–01. – М. : Стандартиформ, 2014. – 12 с.
40. МВИ.МН 1489-2001. Методика выполнения измерений концентраций бенз(а)пирена в воде методом жидкостной хроматографии : утв. Гл. гос. санитар. врачом Респ. Беларусь 11.11.2000. – Минск, 2001. – 11 с.
41. ПНД Ф 14.1:2:4.186-02. Методика измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах природных, питьевых (в том числе расфасованных в емкости) и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром» [Electronic resource] – Mode of access: https://www.lumex.ru/metodics/19ARU02.08.08-1_BaP_water.pdf – Date of access: 02.11.2020
42. Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена: СТ РК ГОСТ Р 51310-2003. – Введ. 01.05.2017. – Астана: Госстандарт, 2005. – 21 с.
43. Качество воды. Определение 15-ти полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с

флуоресцентным детектированием после экстракции жидкость-жидкость : ГОСТ ISO 17993-2016. – Введ. 01.05.2017. – Минск : Госстандарт, 2016. – 20 с.

44. Качество воды. Определение 15-ти полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием после экстракции жидкость-жидкость : СТБ ИСО 17993-2005. – Введ. 01.05.2006. – Минск : Госстандарт, 2005. – 18 с.

45. Хромато-масс-спектрометрическое определение фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена и бензо(а)пирена в воде : МУК 4.1.741-99. – Введ. 10.04.1999. – М. : Минздрав России, 1999. – 67 с.

46. Воздух атмосферный. Определение сорбированных на твердых частицах полициклических ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии : СТБ ИСО 16362-2006. – Введ. 01.05.2007. – Минск : Госстандарт, 2006. – 32 с.

47. Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием : МУК 4.1.1273-03. – Введ. 01.09.2003. – М. : Минздрав России, 2003. – 272 с.

48. Упаковка. Определение содержания бенз(а)пирена в воздушной среде : ГОСТ 34166-2017. – Введ. 01.07.2018. – Минск : Госстандарт, 2017. – 18 с.

49. Упаковка. Определение содержания бенз(а)пирена в модельных средах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии : ГОСТ 34167-2017. – Введ. 01.07.2018. – Минск : Госстандарт, 2018. – 18 с.

50. Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек : МУК 4.1/4.3.2038-05. – Введ. 2006-04-01. – Москва, 2006. – С. 8–9.

51. Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей : инструкция по применению № 016-1211. – Введ. 2011–12–15. – Минск, 2011. – 26 с.

52. Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля (водные вытяжки) [Электронный ресурс] : ГОСТ 25779-90. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data/73/7386.pdf>. – Дата доступа: 04.10.2020.

53. Другов, Ю. С. Мониторинг органических загрязнений природной среды / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 893 с.

54. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of siokolo fishing settlement / С. Anyakora [et al.] // Journal of chromatography A. – 2005. – Vol. 1073. – № 1-2. – P. 323–330.

55. Концентрирование бенз(а)пирена и его электрохимическое определение / В. Г. Киреев, [и др.] // Гигиена и санитария. – 2004. – № 4. – С. 72.
56. МР 146-1110. Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в питьевой воде вольтамперометрическим методом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200073850>. – Дата доступа: 27.10.2020.
57. Применение метода твердофазной люминесценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов / Е. В. Волкова [и др.] // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2016. – Т.16, № 4. – С. 377–382.
58. Bortolato, S. A. A novel application of nylon membranes to the luminescent determination of benzo[a]pyrene at ultra trace levels in water samples / S. A. Bortolato, J. A. Rancibia, G. M. Escandar // *Analytica Chimica Acta*. – 2008. – Vol. 613, № 2. – P. 218–227.
59. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry / S. G. Dmitrienko [et al.] // *Analytical letter*. – 2001. – Vol. 3, № 3. – P. 425–438.
60. ПНД Ф 14.1:2:4.70-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М., 2012. – 27 с.
61. Гаврилкина, С. В. Бенз(а)пирен в озерах южного Урала / С. В. Гаврилкина, А. В. Уржумова, А. В. Дьяченко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 25–33.
62. Juskowiak, B. Application of binaphthyl-based amphiphiles determination of benzo[a]pyrene by fluorescence energy transfer / B. Juskowiak, A. Mickiewicz // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – Vol. 306, № 2-3. – P. 323–331.
63. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в поверхностных водах / З. А. Темердашев [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73, № 12. – С. 897–905.
64. Каюткина, Н. И. Пробоподготовка и особенности хроматографического определения бенз[а]пирена в сточной воде / Н. И. Каюткина, И. А. Платонов, А. В. Буланова // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. – №8. – С.1392–1394.
65. Junk, G. A. Organics in water: solid phase extraction on a small scale // G. A. Junk, J. J. Richard // *Anal. Chem*. – 1988. – Vol. 60. – P. 451.
66. Крылов, А. И. Определение полиароматических углеводородов в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с концентрированием и

фракционированием на ХАД-2 / А. И. Крылов, И. О. Костюк, Н. Ф. Волынец // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 543.

67. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry / X. Song [et al.] // *Talanta*. – 2012. – Vol. 99. – P. 75.

68. Turiel, E. Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review / E. Turiel, A. Martm-Esteban // *Anal. Chim. Acta*. – 2010. – Vol. 668. – P. 87.

69. Shi, Z. G. Dispersive liquid - liquid microextraction coupled with dispersive-solid-phase extraction for the fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples / Z. G. Shi, H. K. Lee // *Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 82. – P. 1540.

70. Brownian motion of aggregating nanoparticles studied by photon correlation spectroscopy and measurements of dynamic magnetic properties / K. Petersson [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – Vol. 573–574. – P. 138.

71. Определение полициклических ароматических углеводородов в воде методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с ускоренной пробоподготовкой / О. В. Полякова [и др.] // *Масс-спектрометрия*. – 2012. – Т. 9, № 4. – С. 215.

72. Luque de Castro, M. D. Analytical applications of ultrasound / M. D. Luque de Castro, Capote F. Priego // *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 26. –P. 398.

73. Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples / A. Saleh [et al.] // *J. Chromatogr. A*. – 2009. – Vol. 1216. – P. 6673.

74. Захарова, А. В. Хроматографическое определение бенз(а)пирена в объектах окружающей среды / А. В. Захарова // Сборник материалов X Всероссийской, научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая», Кемерово, 24-27 апр. 2018 г. – Кемерово : Изд-во Кузбас. гос. техн. ун-та им. Т. Ф. Горбачева. – С. 53204.1-53204.4.

75. Челнокова, О. А. Оптимизация процедуры пробоподготовки для определения низких концентраций бенз(а)пирена в природных водах / О. А. Челнокова, Н. Ю. Третьяков // *Вестник рыбохозяйственной науки*. – 2017. – Т.4, № 2(14). – С. 76–82.

76. Каюткина, Н.И.¹, Платонов И.А.¹, Буланова А.В. Пробоподготовка и особенности хроматографического определения бенз[а]пирена в сточной воде / Н.И. Каюткина, И.А. Платонов, А.В. Буланова // *Журнал прикладной химии*. – 2004. - Т.77, №8 – С.1392-1394.

77. Определение бенз(а)пирена в поверхностных водах юга Тюменской области / В. А. Турнаев [и др.] // Стратегические проекты освоения водных ресурсов в XXI веке: Правовые, социально-экономические и экологические аспекты : сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. – Тюмень : Изд-во: ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», 2013. – С. 249–252.

78. Оскотская, Э. Р. Определение бенз(а)пирена в объектах легкой промышленности методом ВЭЖХ после предварительного концентрирования алюмосиликатом / Э. Р. Оскотская, Е. Н. Грибанов, Е. В. Тасканова / Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2017. – Т. 5, № 4. – С. 188–192.

79. Study of different normal-microemulsion compositions by room-temperature phosphorescence to determine benzo(a)pyrene in environmental samples / A. Carretero [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 474, № 1–2. – P. 91–98.

80. Takagai, Yoshitaka. UV-detection capillary electrophoresis for benzo(a)pyrene and pyrene following a two-step concentration system using homogeneous liquid-liquid extraction and a sweeping method // Yoshitaka Takagai, Shukuro Igarashi // *The Analyst*. – 2001. – Vol. 126, iss. 5. – P. 551–552.

81. Dachs, J. Large Volume preconcentration of dissolved hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from seawater. intercomparison between C₁₈ disks and XAD-2 column / J. Dachs, J. M. Bayona // *Chemosphere*. – 1997. – Vol. 35, iss. 8. – P. 1669–1679.

82. Carretero, A. S. Simultaneous microemulsion room temperature phosphorimetric determination of five polycyclic aromatic hydrocarbons by variable-angle synchronous scanning A. S. Carretero, C. C. Blanco, A. F. Gutierrez // *Analytica Chimica Acta*. – 1997. – Vol. 353, iss. 2-3. – P. 337–344.

83. On-line and in-situ detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on aerosols via thermodesorption and laser-induced fluorescence spectroscopy // U. Panne [et al.] // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 366, iss. 4. – P. 0408–0414.

84. Baumann, T. Applications of a laser-induced fluorescence spectroscopy sensor in aquatic systems / T. Baumann, S. Haaszio, R. Niessner // *Water Research*. – 2000. – Vol. 34, iss. 4. – P. 1318–1326.

85. Room temperature phosphorescence analyses of polycyclic aromatic hydrocarbons using an imaging sensing system combined with a bifurcated optical fiber and a cooled charge coupled device detector / A. Grauch [et al.] // *Talanta*. – 2000. – Vol. 51, iss. 4. – P. 807–816.

86. Kolahgar, B. Application of stir bar sorptive extraction to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples / B. Kolahgar, A. Hoffmann, A.C. Heiden // *Journal of chromatography A*. – 2002. – Vol. 963, iss. 1-2. – P. 225–230.

87. Fluorescence optosensors based on different transducers for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water / J. F. Fernandez-Sanchez [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 377, iss. 4. – P. 614–623.
88. A luminescence immunoassay test method for determining benzo[a]pyrene in natural water / N. V. Beloglazova [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 72, iss. 6. – P. 597–601.
89. Capacitive sensor for detection of benzo(a)pyrene in water / N. V. Beloglazova [et al.] // *Talanta*. – 2018. – Vol. 190. – P. 219–225.
90. Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials / Y.-Y. Zhou [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1116, iss. 1-2. – P. 172–178.
91. Second-derivative constant-wavelength synchronous scan spectrofluorimetry for determination of benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene and indeno[1,2,3-cd]pyrene in drinking water / M. J. L. De Alda Villaizan [et al.] // *Talanta*. – 1996. – Vol. 43, iss. 9. – P.1405–1412.
92. Fast sequential injection determination of benzo(a)pyrene using variable angle fluorescence with on-line solid-phase extraction / J. A. Erustes [et al.] // *The Analyst*. – 2001. – Vol. 126, iss. 4. – P. 451–456.
93. Canizares, P. Luque Flow-through sensor based on derivative synchronous fluorescence spectrometry for the simultaneous determination of pyrene, benzo(e)pyrene and benzo(ghi)perylene in water / P. Canizares, M.D. De Castro // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 1996. – Vol. 354, iss. 3. – P. 291–295.
94. Другов, Ю. С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред.: практическое руководство / Ю. С. Другов, И. Г. Зенкевич, А. А. Родин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 752 с.
95. Miguel A., de Andrade J. Aerosols: Form and React, Proc. // 2nd Int. Aerosol. Conf., Berlin (West). – Oxford, 1986. – P. 519–522.
96. Polycyclic organic material (POM) in urban air. Fractionation, chemical analysis and genotoxicity of particulate and vapor phases in an industrial town in Finland / H. Pyysalo [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 1987. – Vol. 21, iss. 5. – P. 1167–1180.
97. Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-no, episode in the Los Angeles Basin / J. Arey [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 1987. – Vol. 21, iss. 6. – P. 1437–1444.

98. Knecht U. PAH-losses from glass fiber filters under the conditions of different air volume sampling: results of field evaluations in occupational atmospheres / U. Knecht, H.-J. Woitowitz // *Fresenius Z Anal Chem.* – 1988. – Vol. 331. – P. 8–13.
99. Hawthorne, S. Extraction and Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Solids Using Supercritical Fluids / S. Hawthorne, D. Miller // *Anal. Chem.* – 1987. – Vol. 59. – P. 1705–1708.
100. МУ 4171-86. Методические указания по газохроматографическому измерению суммы концентраций бенз(а)пирена и бенз(е)пирена в воздухе рабочей зоны // Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны / М-во здравоохранения СССР. – М., 1986. – Вып. 9. – С. 50–55 ; С. 214–232.
101. Improved Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matter by HPLC-Fluorescence / A. Bacaloni [et al.] // *Ann. Chim.* – 2004. – Vol. 94, iss. 9–10. – P. 751–759.
102. Method EPA TO-13A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [Electronic resource]. – Mode of access: <https://settek.com/EPA-Method-TO-13A/>. – Date of access: 19.10.2020.
103. 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 // Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды : сб. методических указаний. – М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – С. 220–243 ; 268–272.
104. ГОСТ Р ИСО 12884-2007. Воздух атмосферный Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии. – М. : Стандартинформ, 2008. – 27 с.
105. Borrás, E. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry / E. Borrás, L. A. Tortajada-Genaro // *Analytica Chimica Acta.* – 2007. – Vol. 583. – P. 266–276.
106. Способ извлечения бензапирена из фильтра : пат. RU 2468849 / А. Д. Зорин, С. М. Швецов, В. Ф. Занозина, Ю. М. Циновой. – Оpubл. 10.12.2012.
107. Способ отбора пробы продуктов сгорания и подготовки ее к анализу на бенз(а)пирен: а.с. SU 1435991 / Ю. А. Куйбышев. – Оpubл. 07.11.1998.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Техническое задание

на разработку методики выполнения измерений «Массовая концентрация бенз(*a*)пирена в водных и воздушной средах из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций.

Методика выполнения измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»

(ПРОЕКТ)

УТВЕРЖДАЮ
Директор государственного
предприятия «НПЦГ»

С.И. Сычик

М.П.

_____ 20 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на разработку методики выполнения измерений «Массовая концентрация бенз(*a*)пирена в водных и воздушной средах из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций. Методика выполнения измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»

Сроки разработки: начало — 11.12.2020 г., окончание — 01.12.2021 г.

Основание для разработки методики: договор № Н-16/265 с ЕЭК от 01.10.2020 г.

Цель — разработка методики определения массовой концентрации бенз(*a*)пирена, выделяемого из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций, в водных и воздушной средах. Разработка методики проводится в соответствии с ГОСТ 8.010-2013, ТКП 8.006-2011, ГОСТ 34100.3-2017, СТБ ИСО 5725-2002.

Объекты исследования — водные и воздушные вытяжки из изделий из парафинов и восков, а также из изделий из резино-латексных композиций, процедуры приготовления которых осуществляются в соответствии с Методическими указаниями и Инструкциями, включенными в Перечни к ТР ТС 007/2011, ТР ТС 008/2011.

Диапазон измерения: Содержание бенз(*a*)пирена в водных вытяжках: от 0,000 0005 до 0,000 01 мг/дм³, в воздушных вытяжках: от 0,000 005 до 0,000 1 мг/м³.

Требования к метрологическим характеристикам методики:

Требования к метрологическим характеристикам методики приведены в таблице 1. Неопределенность измерений включает в себя неопределенность отбора проб из единичных образцов водной и воздушной вытяжки

Таблица 1 — Показатели точности и относительной расширенной неопределенности МВИ для веществ при доверительной вероятности $P = 0,95$

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³ (мг/м ³)	Предел повторяемости r , %, не более	Предел промежуточной прецизионности $r_{I(TO)}$, %, не более	Относительная расширенная неопределенность при $k = 2$ $U(X)$, %, не более
Бенз(<i>a</i>)пирен в водных вытяжках	0,0000005 – 0,00001	25	30	25
Бенз(<i>a</i>)пирен в воздушных вытяжках	0,000005 – 0,0001	25	30	25

Заместитель директора по сопровождению практического санитарно-эпидемиологического надзора и работе с ЕЭК

Е.В. Федоренко

Ответственный исполнитель НИР, заведующий лабораторией хроматографических исследований

Т.П. Крымская