

УДК 543.51:614.7

Определение приоритетных органических токсикантов при санитарно-химической и экологической экспертизах: методологические подходы и методическое обеспечение

А. И. Крылов

АНАТОЛИЙ ИВАНОВИЧ КРЫЛОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Область научных интересов: хроматография, хромато-масс-спектрометрия, спектральные методы, анализ объектов окружающей среды, промышленных продуктов и материалов.

198005 Санкт-Петербург, Московский просп., 19, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», тел. (812)327-55-93, факс (812)327-97-76, E-mail lkonop@mail.rcom.ru

Получение информации о составе и содержании органических токсикантов в объектах окружающей среды (воздухе, воде, почве, донных отложениях и др.) — определяющий этап экологических экспертиз. Особенно важно своевременное получение данных о загрязнении окружающей среды в районах экологических бедствий, техногенных аварий, катастроф и т.д. Неменьшее значение имеют сведения о составе и концентрациях токсикантов в объектах окружающей среды и в «обычных» регионах (в первую очередь в районах интенсивной хозяйственной деятельности), поскольку они позволяют адекватно оценивать степень техногенной нагрузки на окружающую среду и вероятность риска неблагоприятного воздействия ее на население.

Методологические подходы к проведению санитарно-химической и экологической экспертиз

В рамках экологических и санитарно-химических экспертиз аналитические задачи могут быть сведены к двум типам: определение степени загрязненности объекта конкретными веществами и определение загрязненности объекта в условиях, когда можно ожидать присутствия практически любых соединений. С точки зрения требований к результатам анализа можно выделить два основных подхода к реализации этих двух типовых задач. Первый подход заключается в том, что проводится анализ на содержание конкретного вещества или группы веществ с целью их обнаружения и количественного определения. Такой традиционный аналитический подход можно условно обозначить как «анализ целевых соединений». Он реализован в существующих официальных методиках, список и характеристики которых приведены в справочнике [1].

Современная инструментально-измерительная техника позволяет реализовать подход, предусматривающий проведение комплексного исследования объектов окружающей среды, — так называемый «анализ пробы неизвестного состава». В этом случае определяются не конкретные, заранее оговоренные компоненты, а предпринимается исследование качественного состава загрязнителей с последующей оценкой концентраций идентифицированных веществ. Получаемая в этом случае информация особенно важна при экологической оценке различных экстремальных ситуаций, а также для составления перечня приоритетных загряз-

нителей объектов или регионов. На рис. 1 приведены области применения двух указанных химико-аналитических подходов.

Эти два подхода не разобщены друг от друга, во многих работах [2—10] описывается анализ объектов окружающей среды с использованием различных их сочетаний. Чтобы иметь более четкое и полное представление о путях реализации этих подходов и границах их применения, рассмотрим каждый из них в отдельности.

Любая аналитическая процедура определения микроколичеств веществ в объектах окружающей среды, вне зависимости от применяемого подхода, включает, как правило, две основные стадии: а) предварительную обработку пробы, концентрирование микропри-



Рис. 1. Области применения анализа по типу пробы неизвестного состава и целевого анализа

месей, разделение содержащихся в пробе веществ на группы в соответствии с их химической природой, уровнем концентраций и т.п.; б) собственно анализ с применением инструментальных методов, в том числе хроматографическое разделение компонентов сложной смеси, их идентификация и количественное определение.

Прежде чем перейти к рассмотрению двух подходов к проведению санитарно-химической и экологической экспертиз внесем разъяснение в термин «идентификация». На наш взгляд [11], целесообразно выделить два основных аспекта этого понятия:

— идентификация как установление соответствия наблюдаемого аналитического сигнала определяемому известному веществу;

— идентификация как установление природы и (или) структуры вещества, обуславливающих наблюдаемый аналитический сигнал.

Эти два аспекта идентификации по сути дела отражают упомянутые выше подходы, обозначенные как «анализ целевых соединений» и «анализ пробы неизвестного состава».

Анализ «пробы неизвестного состава»

Основной конечной целью анализа пробы неизвестного состава является получение максимально полной информации о качественном и количественном составе токсикантов в обследуемых объектах. Нами проведено исследование методологии, предполагающей проведение анализов объектов по максимально широкому спектру веществ и позволяющей идентифицировать неизвестные регистрируемые вещества. Конкретно решались задачи контроля качества воды, систем водоочистки в г. Кириши Ленинградской области, оценка опасности аварийных сбросов на Сясьском целлюлозно-бумажном комбинате, оценка ситуации на полигоне «Красный Бор», контроль качества воздуха в рабочей зоне различных предприятий и др.) [12–14]. Цели и методическое обеспечение работы распределялись следующим образом:

— определение общей фракции экстрагируемых органических соединений из проб воды, почвы, донных отложений и воздуха с последующей идентификацией компонентов с использованием методов газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), компьютерных библиотек масс-спектров NBS и WILEY, а также, в случае необходимости, с привлечением метода ГЖХ в сочетании с ИК-фурье-спектроскопией (ГЖХ-ИКФС);

— дополнительный анализ с целью определения содержания конкретных групп соединений (включая наиболее опасные вещества) по специфичным методикам, обеспечивающим необходимую чувствительность анализа.

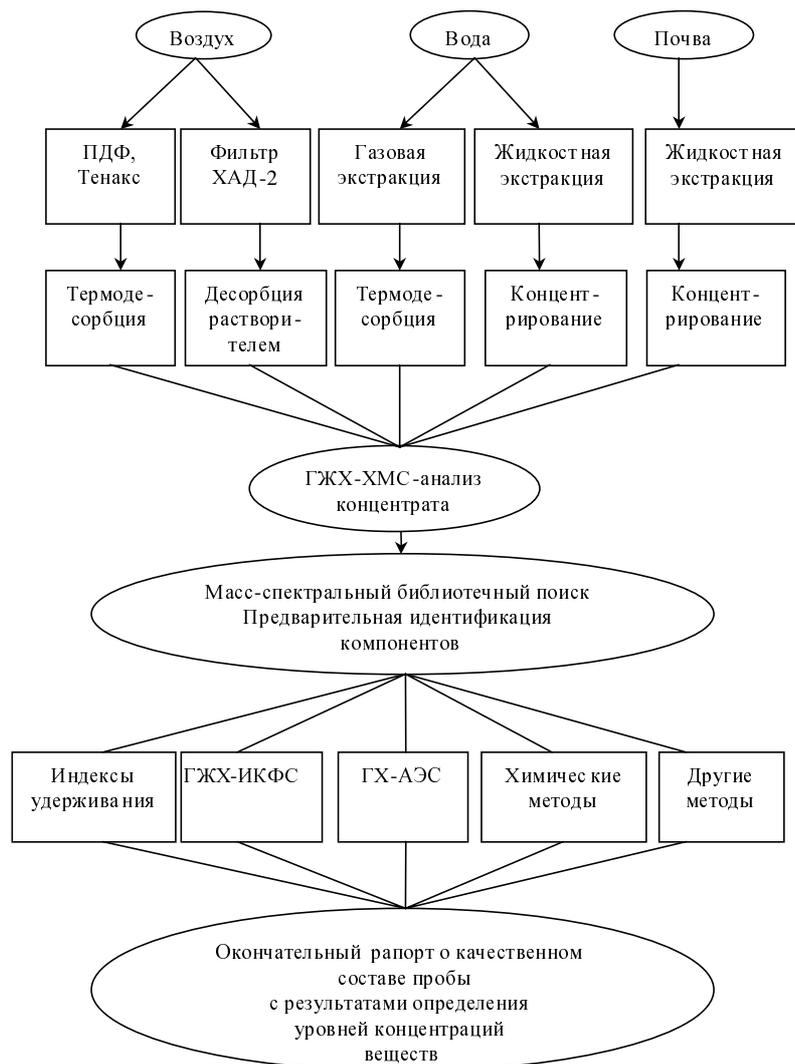


Рис. 2. Общая схема химико-экологического контроля объектов окружающей среды по типу анализа пробы неизвестного состава.

ПДФ и Тенакс — сорбенты для концентрирования; фильтр — АФА-ХП или стекловолоконный; ХАД-2 — сорбент, сополимер стирола и дивинилбензола; ГХ-АЭС — сочетание газовой хроматографии и атомно-эмиссионной спектроскопии)

Общая схема проведения исследований различных матриц по типу анализа пробы неизвестного состава, используемая нами в различных экспертизах, приведена на рис. 2.

Основные требования к отдельным стадиям анализа пробы неизвестного состава обсуждались многими авторами [11, 15–17]. Важнейшим этапом при проведении такого типа исследований является идентификация зафиксированных компонентов. Среди разнообразных методов, используемых для идентификации компонентов (УФ- и ИК-спектроскопия, по хроматографическим параметрам удерживания и др.), наиболее полные возможности с точки зрения установления химической структуры имеет хромато-масс-спектрометрия.

Идентификация отдельных компонентов смеси, анализируемой методом ХМС, проводится главным образом с помощью компьютерной библиотеки масс-

спектров. Возможности идентификации при этом определяются в первую очередь используемым алгоритмом поиска, качеством и размером библиотек. Библиотеки, используемые для обработки масс-спектральных данных и входящие в комплект различных хромато-масс-спектрометрических комплексов, насчитывают сотни тысяч масс-спектров. Однако даже самая обширная библиотека содержит данные только для малой части от общего числа известных органических соединений, поэтому всегда существует вероятность того, что масс-спектр определяемого соединения отсутствует в данной библиотеке. В этих случаях могут быть использованы интерпретирующие системы, которые позволяют по корреляциям между структурой соединения и масс-спектрами воссоздать отдельные фрагменты структур или даже всю молекулу анализируемого соединения. Примерами таких систем являются система STIRS (Self-trained interpretative and retrieve system) [18, 19], информационно-поисковая система, разработанная в Институте органической химии СО АН СССР [20, 21], и широко используемая в последние годы система AMDIS [22].

Результатом компьютерного библиотечного поиска, как правило, является сообщение, в котором дается перечень имеющихся в данной библиотеке соединений, расположенных в порядке убывания сходства их масс-спектров и масс-спектром искомого соединения. В то же время совпадение масс-спектров является вероятностным событием и не может указывать, точно ли идентифицировано вещество или нет. С наибольшей уверенностью можно говорить о том, что соединение идентифицировано, если имеет место совпадение масс-спектра вещества в смеси и масс-спектра соответствующего стандартного соединения, зарегистрированного на том же приборе и в тех же условиях, что и для анализируемого соединения (при совпадении относительных или абсолютных хроматографических времен удерживания). Именно такое совпадение, соответствующее определенным критериям [23], составляет понятие «позитивная» идентификация, используемое в методах EPA (Environmental Protection Agency USA).

Для большинства соединений в сложной многокомпонентной смеси невозможно провести «позитивную» идентификацию, поэтому о результатах идентификации можно говорить только с той или иной степенью вероятности. Учитывая данное обстоятельство, в некоторых работах, посвященных анализу образцов методом хромато-масс-спектрометрии с применением компьютерного поиска [24], вводится термин «идентифицировано ХМС», который означает, что идентификация произведена на основании библиотечного поиска, причем авторы отдают себе отчет во всех ограничениях такого подхода. Тем не менее, в рамках экологических экспертиз результаты прямого библиотечного поиска дают возможность представить общую картину состава органических загрязнителей, провести классификацию компонентов, выделить компоненты, для которых необходимо углубленное исследование (подтверждение идентификации с помощью стандартов, запись ионных хроматограмм, применение мягких методов ионизации для определения молекулярной массы, параметров удерживания для идентификации изомеров, имеющих близкие масс-спектры и т.п.).

В качестве ярких примеров, иллюстрирующих не-

обходимость привлечения дополнительной информации к имеющимся данным ХМС-анализа, можно привести проведенные нами исследования состава полициклических ароматических углеводородов в каменноугольных пеках и в воздухе рабочей зоны Новолипецкого металлургического комбината, а также аналогичные исследования компонентного состава масел (пихтовое) и промышленных выбросов ароматизаторов пищевых производств. В рамках этих химико-экологических экспертиз решалась задача изомер-специфичного анализа органических соединений таких рядов, как алкилбензолы, фенолы, полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные соединения и др. Как известно, токсикологические характеристики для многих изомеров различных (изомерные этил- и диметилбензолы, нафталин—азулен, бенз[а]пирен—бенз[е]пирен и т.д.).

При проведении химико-экологической экспертизы на Новолипецком комбинате нами был изучен состав каменноугольного пека — продукта возгонки каменноугольной смолы, образующейся в коксохимическом производстве. На рис. 3 представлены фрагменты хроматограмм по полному ионному току (ХМС) и по поглощению в ИК-области спектра (ГЖХ-ИКФС) экстракта каменноугольного пека (нумерация хроматографических пиков соответствует номерам соединений в табл. 1).

Из всех зарегистрированных на масс-хроматограмме компонентов с помощью масс-спектрального библиотечного поиска только один компонент — флуорен удалось идентифицировать однозначно. Остальным 12-ти соединениям согласно результатам предварительной масс-спектральной идентификации соответствует группа альтернативных структур (вторая графа табл. 1). Для 9-ти компонентов альтернативными структурами являются геометрические изомеры, характеризующиеся общей брутто-формулой (графа 3). Исключение составляют 5-й и 7-й компоненты: для 7-го компонента в группу альтернативных по масс-спектру структур входят четыре соединения, которые описываются разными брутто-формулами и относятся к разным классам, но имеют одинаковые молекулярные массы, а также одинаковые изобарные молекулярные и некоторые осколочные ионы в масс-спектрах. В случае 7-го компонента первому номеру в рапорте библиотечного поиска соответствует дибензофуран (правильный ответ). Однако дибензофуран обозначен еще 3-м и 5-м номерами в рапорте, а под 2-м и 4-м номерами в рапорте представлены азотсодержащие вещества альтернативной природы.

В общем случае вероятность ошибок групповой идентификации за счет изобарных фрагментов разного состава, трудно распознаваемых по масс-спектрам, не связана с длиной углеводородной цепи. Возможны ошибки также при идентификации веществ, содержащих фрагменты структуры с массовым числом 28, — это карбонильные, азо-, этиленовые или этилиденовые группы. Эти фрагменты могут входить в ароматические или любые иные циклы, находиться в сопряжении с другими функциональными группами и т.д. Таким образом, основываясь на результатах библиотечного поиска только по масс-спектру, для подобных соединений, особенно в случае отсутствия их масс-спектров в библиотеке, в рапорте мы получим не

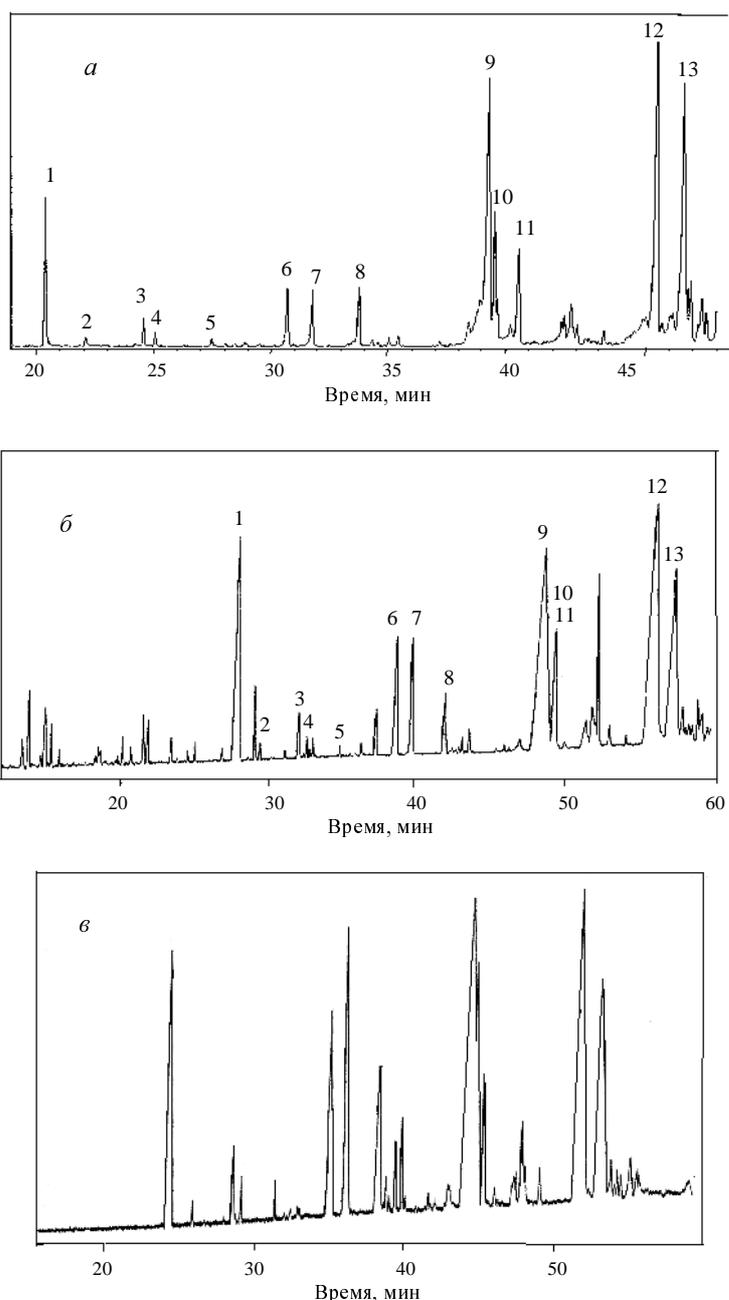


Рис. 3. Хроматограммы полициклических ароматических углеводородов из каменноугольного пека:

a — масс-хроматограмма; *б* — ИКФС-хроматограмма; *в* — ИКФС-хроматограмма воздуха рабочей зоны пекоразливщика

набор структурно-подобных аналогов, а вещества абсолютно иной химической природы.

При идентификации по ИК-спектрам всем искомым структурам соответствовала первая позиция в рапорте библиотечного поиска. Но если искомое вещество в базе данных ИК-спектров отсутствует, то в рапорте библиотечного поиска с высокой степенью совпадения могут оказаться соединения другого типа. Таким образом, метод ГЖХ-ИКФС в сочетании с компьютерным библиотечным поиском может использоваться как самостоятельный метод надежной иден-

тификации только для решения некоторых частных задач, но в большинстве случаев его следует рассматривать как дополнительный метод в сочетании с другими методами, в первую очередь с методом хромато-масс-спектрометрии.

По результатам изучения состава каменноугольного пека был сформирован перечень приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны и промышленных выбросов Новолипецкого комбината, с учетом которого проводился санитарно-химический и химико-экологический контроль (типовая хроматограмма приведена на рис. 3).

Во многих случаях привлечение второго спектрального метода для уточнения результатов идентификации не требуется. Так, например, уточнение структуры изомеров нафталин—азулен или флуорантен—пирен может быть проведено по хроматографическим параметрам удерживания (индексам удерживания). Разумеется, для эффективного использования данного критерия (индексы удерживания) необходимо развитие и пополнение баз данных, создание соответствующих алгоритмов работы с ними, подбор критериев надежности идентификации на основе индексов удерживания. Накопленная таким образом информация, в том числе и по индексам удерживания при программировании температуры, может применяться как для идентификации при анализе пробы неизвестного состава (в дополнение к спектральным данным), так и для идентификации в целевом анализе, т.е. при определении конкретных соединений.

Для повышения точности и надежности идентификации на основе индексов удерживания при программировании температуры нами предложены и экспериментально обоснованы способы улучшения воспроизводимости результатов анализа этим методом путем снижения систематической погрешности определения значений индексов удерживания для *n*-алканов [25]. На основе разработанных алгоритмов можно пополнять имеющиеся базы данных по индексам удерживания и активнее применять их в сочетании с результатами спектрального поиска для идентификации состава исследуемой пробы. Так, на примере анализа состава терпенов в природном масле (пихтовом), показано, что использование индексов удерживания при программировании температуры в сочетании с масс-спектрометрической информацией более информативно, чем применение второго спектрального метода, в частности ИК-фурье-спектроскопии [26]. Разработанные в рамках упомянутой выше работы подходы и полученные данные по индексам удерживания при программировании температуры были использованы при определении состава ароматизаторов и душистых веществ в воздухе рабочей

Результаты идентификации компонентов каменноугольного пека с использованием комплекса методов хромато-масс-спектрометрии и газожидкостной хроматографии — ИК-фурье-спектроскопии)

№	Предварительная идентификация по масс-спектру	Брутто-формула	Уточненная идентификация по ИК-спектру
1	1, 2, 8)*) Азулен (91—3)**) 3—6, 9) Нафталин (72—49) 7) 1-Метилен-1-Н-инден (53)	C ₁₀ H ₈	Нафталин
2	1) Изохинолин (95) 2) Хинолин (94) 3) 3-Фенил-2-пропеннитрил (91)	C ₉ H ₇ N	Хинолин
3	1) 7-Н-Бензоциклопентен (83) 2) 1,4-Дигидро-1,4-метано-нафталин (78) 3) Винилинден (72) 4, 5, 6) 1-Метилнафталин (70—60) 7) 2-Метилнафталин (55—49)	C ₁₁ H ₁₀	2-Метилнафталин
4	1) 7Н-Бензоциклопентен (90) 2) Винилинден (87) 3) Бензорборнадиен (87) 4, 6, 8) 1-Метилнафталин (87—68) 5, 7) 2-Метилнафталин (70—68)	C ₁₁ H ₁₀	1-Метилнафталин
5	1, 4, 5) Дифенил (38—25) 2) Аценафтен (38) 3) 2-Хинолинкарбонитрил	C ₁₂ H ₁₀ C ₁₀ H ₆ N ₂	Дифенил
6	1, 3-6) Аценафтен (60—49) 2) 2,4-Циклопентадиен-1 или диметилбензол (60)	C ₁₂ H ₁₀	Аценафтен
7	1, 3, 5) Дибензофуран (91, 43, 37) 2) 2β-Диэтиламиноэтинил-Δ(2)-оксазолин (80) 4) 9Н-Пиридо[3,4] индол (40) 6) 1,3,5-Триметоксibenзол (37)	C ₁₂ H ₈ O C ₉ H ₁₆ N ₂ O C ₁₁ H ₈ N ₂ C ₉ H ₁₂ O ₃	Дибензофуран
8	1—3, 5—7) 9Н-Флуорен (93—60)	C ₁₃ H ₁₀	9Н-Флуорен
9	1) 1,1'-(1,2-Этенидил)бисбензол (91) 2, 4) Фенантрен (91—81) 3) Антрацен (83)	C ₁₄ H ₁₀	Фенантрен
10	1) 9Н-Метилен-9Н-флуорен (95) 2, 3) Антрацен (95—93) 4—6) Фенантрен (93—91)	C ₁₄ H ₁₀	Антрацен
11	(1, 10) 5Н-Индено-[1,2-пиридин] (91, 52) (2, 5, 8, 9) 9Н-Карбазол (89—58) 3) 9Н-Индено-[1,2-пиридин] (83) 4) 5Н-Индено-[1,2-пиридин] (83)	C ₁₂ H ₉ N	9Н-Карбазол
12	(1—4, 8) Флуорантен (95—58) (5—7) Пирен (76—62)	C ₁₆ H ₁₀	Флуорантен
13	(1, 2, 6, 9) Пирен (96—62) (3—5, 7, 8) Флуорантен (93—74)	C ₁₆ H ₁₀	Пирен

*) Номера, под которыми данное вещество представлено в рапорте о результатах библиотечного поиска.

**) Значение функции *P* (%), характеризующей степень совпадения масс-спектра с библиотечным.

зоны и промышленных выбросах предприятий пищевой промышленности (завод «ДИРОЛ», кондитерская фабрика им. Крупской и др.).

Приведенная на рис. 2 схема выполнения исследований при проведении санитарно-химической и экологической экспертиз может быть усовершенствована и дополнена. В этом отношении определенные перспективы открываются с расширением и уточнением существующих баз данных и алгоритмов библиотечного поиска, а также с развитием инструментальной техники. Для целей химико-экологических экспертиз эффективна хромато-масс-спектрометрия высокого

разрешения, позволяющая существенно повысить надежность и однозначность идентификации.

Методическое обеспечение определения приоритетных органических токсикантов

Число веществ, попадающих в окружающую среду в результате хозяйственной деятельности человека, неуклонно растет. Одновременно расширяется перечень нормируемых компонентов, контроль за содержанием которых в объектах окружающей среды является обязательным. Для обеспечения надежного химико-экологического контроля требуется усовершенство-

ование существующих методик определения отдельных органических загрязнителей и разработка новых унифицированных методик, охватывающих широкий спектр анализируемых компонентов и позволяющих тем самым сузить количество методов определения контролируемых в объектах окружающей среды веществ. Нами разработан ряд унифицированных методик контроля нескольких групп веществ, отнесенных к приоритетным загрязнителям окружающей среды.

Летучие органические соединения

Для определения широкого спектра летучих органических соединений в воздухе нами предложено использовать хроматографические капиллярные колонки большого диаметра (не менее 0,53 мм) с толстой пленкой неподвижной фазы (до 7 мкм). Такие колонки позволяют десорбировать поглощенные твердым сорбентом загрязнители воздуха с помощью испарителя или термодесорбера непосредственно в хроматографическую колонку, исключая стадию криофокусирования. На этой основе нами были разработаны унифицированные методы анализа широкой группы органических загрязнителей (более 20 веществ различных классов) в воздухе и газовой фазе выбросов промышленных предприятий. Интервал измеряемых концентраций составляет от 0,001 до 20 мг/м³. Для измерения концентраций от 0,001 до 0,1 мг/м³ необходим отбор 5 л воздуха, от 0,1 до 20 мг/м³ — 1 л воздуха, а при ожидаемых концентрациях свыше 20 мг/м³ (например, при исследовании газовых выбросов) достаточно 0,1 л контролируемого воздуха. В качестве пробоотборных трубок используются стеклянные вкладыши испарителя, заполненные сорбентом на основе полидифенилфталата (ПДФ-1) или фирменные трубки для термодесорбера с сорбентом Тенакс ТА.

Моделирование условий пробоотбора и ГЖХ-анализа с применением растворов, содержащих органические соединения различных классов (предельные, ароматические, галогенсодержащие углеводороды), показали, что степень извлечения с сорбента для соединений исследуемой группы составляла более 80% (по каждому из соединений).

Идентификацию веществ проводили с использованием входящей в методики базы данных по температурно-программируемым индексам удерживания. Сравнение индексов удерживания соединений, рассчитанных для условий термодесорбции при разделении на четырех используемых стационарных фазах, с величинами индексов удерживания из банка данных позволяет проводить достаточно надежную идентификацию этих соединений без привлечения дополнительных методов (хромато-масс-спектрометрии, ИК-фурье-спектроскопии и т.д.).

Предложенный метод анализа органических загрязнителей воздуха прошел метрологическую аттестацию и положен в основу официально зарегистрированных методик [27—29]. Впоследствии был развит аналогичный подход для определения летучих органических соединений в воде и реализован в виде соответствующей аттестованной методики [30].

Полициклические ароматические углеводороды

Полициклические ароматические углеводороды выделены в группу приоритетных соединений из-за их высокой токсичности и канцерогенности. Контроль за

их содержанием в различных объектах окружающей среды является необходимым этапом экологической экспертизы. В России до недавних пор системы мониторинга окружающей среды обеспечивали контроль только за содержанием бенз[а]пирена. В развитых странах в список приоритетных полициклических ароматических углеводородов входят 16 веществ. Таким образом, возникает необходимость пересмотра используемых в России аналитических подходов с учетом норм, принятых международным сообществом.

С целью оптимизации методов анализа приоритетных органических токсикантов из группы полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды нами были изучены основные параметры их сорбции на различного типа сорбентах [31—34]. С учетом полученных результатов на основе принципа высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) нами были разработаны и аттестованы унифицированные методики для определения полициклических ароматических соединений в промышленных выбросах и в воздухе рабочей зоны [35], в воде водоемов и сточной воде [36], в почве и донных отложениях [37].

Для отбора проб воздуха используются фильтры АФА-ХП-20 с последовательно присоединенными к ним трубками с сорбентом ХАД-2 (сополимер стирола и дивинилбензола). Последующее выделение фракции полициклических ароматических углеводородов из смеси сопутствующих органических веществ для их качественного и количественного определения проводится методом твердофазной экстракции, которая позволяет выделить нужную фракцию без значительных потерь и в достаточно чистом виде. При этом выделение полициклических ароматических углеводородов из твердых матриц (почва, донные отложения) осуществляется путем ультразвуковой обработки с последующей очисткой и фракционированием полученного экстракта методом твердофазной экстракции. В случае водной матрицы (вода водоемов, сточная вода) методом твердофазной экстракции проводится отбор проб и последующее выделение фракции из смеси сопутствующих органических веществ. Использование на этапах пробоотбора и пробоподготовки одних и тех же колонок, заполненных пористым полимерным сорбентом, значительно уменьшает потери определяемых веществ и снижает время и трудозатраты на проведение анализа.

Методики были апробированы в рамках нескольких проектов, в том числе российско-голландской программы PSO/95/RF/3/1 «Извлечение и удаление загрязненных донных отложений в Санкт-Петербурге». На первом этапе были разработаны нормы и критерии загрязненности донных отложений водных объектов Санкт-Петербурга [38], при этом за основу принимались нормы и критерии, предложенные Агентством по охране окружающей среды Голландии (DCMR) и Центром исследования почв и грунтов (TNO) фирмы «Haskoning». Отработаны основные хроматографические параметры анализа 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов методом ВЭЖХ с использованием флуоресцентного детектора и УФ-детектора на основе диодной матрицы. Разделение осуществляется на высокоэффективных обращеннофазных колонках с изократическим или градиентным режимом подачи элюента.

В ходе работы мы проанализировали свыше 60 проб донных отложений, отобранных из разных мест

Содержание полициклических ароматических углеводородов (в мг/кг) в донных отложениях водоемов Санкт-Петербурга

Вещество	Обводный канал	Екатерингофка	Мойка	Крюков канал	Канал Грибоедова
Нафталин	0,03–0,79	0,03–0,91	—	—	—
Фенантрен	0,38–9,5	0,06–7,4	0,15–9,4	0,09–1,7	0,01–0,20
Антрацен	0,09–5,2	0,03–2,4	0,06–4,2	0,035–0,93	0,02–0,09
Флуорантен	0,99–45	0,05–8,3	0,38–18	0,20–4,6	0,12–0,36
Хризен	0,003–5,8	0,02–3,5	0,07–3,8	0,024–0,23	0,03–0,12
Бенз[а]антрацен	0,003–12	0,003–7,9	0,19–5,7	0,07–0,81	0,03–0,16
Бенз[а]пирен	0,03–6,2	0,02–1,6	0,07–2,8	0,02–0,23	0,003–0,08
Бенз[к]флуорантен	0,004–1,2	0,004–0,59	0,03–1,4	0,02–0,05	0,004–0,08
Индено[1,2,3-с,д]пирен	0,004–1,2	0,004–0,37	0,02–1,9	0,02–0,09	0,02–0,12
Бенз[g,h,i]перилен	0,01–2,2	0,01–0,64	0,03–2,0	0,02–0,08	0,005–0,12

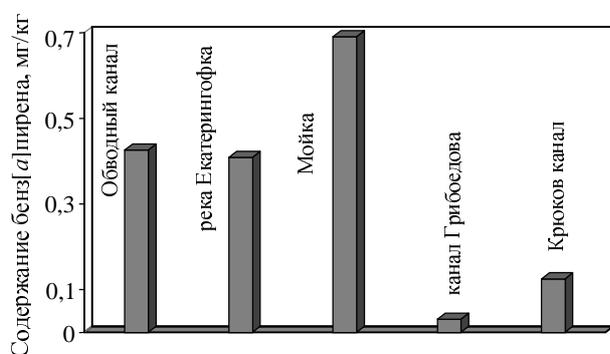


Рис. 4. Диаграмма средних концентраций бенз[а]пирена в донных отложениях водоемов Санкт-Петербурга

Обводного канала (26 проб), реки Екатерингофки (22 пробы), реки Мойки (5 проб), канала Грибоедова (8 проб), Крюкова канала (2 пробы). Результаты исследований представлены на рис. 4 и в табл. 2. В некоторых пробах было обнаружено до 23 полициклических ароматических углеводородов, начиная с нафталина и его производных и кончая антантеном и пиценом.

Стойкие органические загрязнители

В ряду приоритетных стойких органических загрязнителей окружающей среды особое место занимают хлорорганические соединения. Прежде всего это хлорорганические пестициды, полихлорированные дифенилы (бифенилы) и полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны. Сложность санитарно-гигиенического и экологического контроля этих соединений вызвана как необходимостью проведения аналитических измерений при очень низком уровне концентраций, так и проблемой отделения токсичных конгенов и изомеров от нетоксичных (в особенности при определении полихлорированных дибензодиоксинов/дибензофуранов).

К настоящему времени практически единственным адекватным методом определения полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов является сочетание капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрией высокого или низкого разрешения. В России имеются соответствующие официальные мето-

дики контроля этих веществ [39–42], которые по своим характеристикам близки к официальным методикам Агентства по защите окружающей среды США [43]. В качестве примера, иллюстрирующего сферу применения методик [39–42], приведем результаты определения полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов в промышленных выбросах.

Известно [44], что процессы сжигания бытовых и промышленных отходов (включая илы с очистных сооружений) являются одними из организованных источников поступления в окружающую среду стойких органических загрязнителей, включая полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны. Количество выделяющихся загрязнителей зависит от состава сжигаемых отходов, а также от конструктивных особенностей мусоросжигательной печи и технологических параметров процесса. Нами проведены измерения содержания полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов в пробах газовых выбросов и летучей золы для ряда печей, различающихся по конструкции и назначению: двух печей разных систем для сжигания бытового мусора, печи для сжигания иловых осадков с очистных сооружений и используемой для сжигания мусора печи ТЭЦ. Типовая хроматограмма тетрахлордибензофуранов приведена на рис. 5. Полученные результаты исследований (данные в пересчете на диоксиновый эквивалент токсичности — Э.Т.) приведены в табл. 3.

Как и следовало ожидать, вопреки официальным данным производителей мусоросжигательных печей, нами было установлено, что при сжигании мусора в мусоросжигательных печах образуются полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны. Следует отметить, что технологические параметры трех печей (см. табл. 3) соответствуют рекомендованным международными организациями условиям снижения выброса данных токсикантов (температура выше 850 °С, время экспозиции 2 с, турбулентность). Вероятно, по этой причине в первых трех случаях (см. табл. 3) концентрация полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов в газовых выбросах практически не превышает установленного для процессов сжигания отходов международного норматива — 0,1 нг Э.Т./м³.

Использование для сжигания мусора нецелевых установок, в данном случае печи ТЭЦ, приводит к значи-

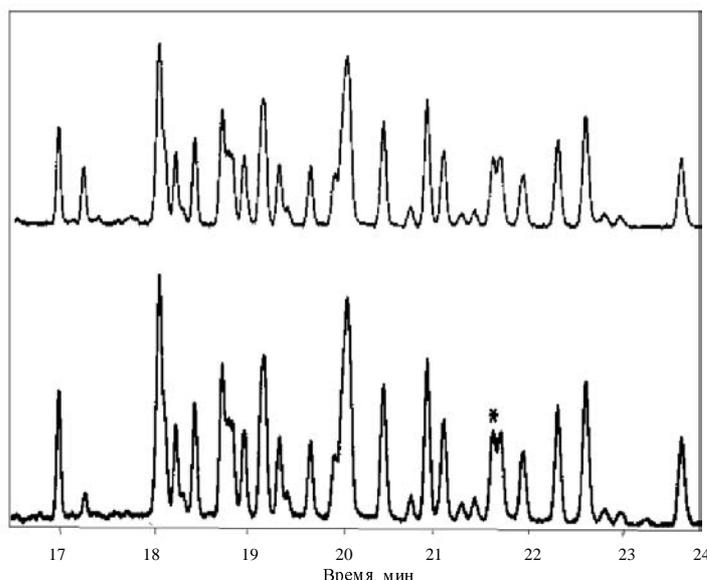


Рис. 5. Хроматограмма, полученная в режиме селективного ионного детектирования фракции полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов, выделенной из выбросов мусоросжигательной установки.

Верхняя масс-фрагментограмма — по иону $m/z = 304$, нижняя — по иону $m/z = 306$.

Режим регистрации по группе тетрахлордифенанов; звездочкой отмечен пик токсичного изомера 2,3,7,8-ТХДФ

тельному увеличению эмиссии в окружающую среду стойких органических загрязнителей. Температурный режим сжигания (около 400 °С) соответствует образованию диоксиноподобных соединений в топочных газах. На данном примере хорошо видна зависимость содержания полихлорированных дибензодиоксинов/дифенанов в газовых выбросах от характера сжигаемого мусора (проба 1 — сжигаемое топливо, проба 2 — бумажная упаковка с полимерным покрытием). Таким образом, использование нецелевых установок для утилизации отходов (сжигания в качестве топлива) может быть существенным и неконтролируемым фактором загрязнения окружающей среды веществами группы стойких органических загрязнителей.

Определение веществ групп хлорорганических пестицидов и полихлорированных дифенилов, наряду с полициклическими ароматическими углеводородами, предусмотрено при текущем мониторинге почв и донных отложений (см. нормы и критерии загрязненности донных отложений [38]). Используемые в некоторых лабораториях газохроматографические методики

(газожидкостный хроматограф с детектором электронного захвата) не всегда позволяют надежно определять указанные вещества на уровне фонового содержания, и даже при значительных концентрациях этих загрязнителей могут приводить к ошибочным результатам вследствие недостаточно надежной идентификации.

Нами разработана, метрологически аттестована и апробирована методика хромато-масс-спектрометрического определения хлорорганических пестицидов в почве и донных отложениях [45], основу которой составляют их экстракция под действием ультразвука, последующая очистка экстрактов на флорисиле и хромато-масс-спектрометрический анализ в режиме регистрации избранных ионов.

Что касается санитарно-гигиенического и экологического контроля полихлорированных дифенилов в объектах окружающей среды, то это весьма актуальная для России проблема в связи со значительными количествами как применявшихся ранее, так и используемых до сих пор в промышленности смесей на основе этих веществ (компоненты трансформаторных масел и теплоносителей). Анализ полихлорированных дифенилов в целом представляет сложную задачу, поскольку эти соединения, как прави-

ло, поступают в окружающую среду в составе многокомпонентных промышленных смесей, таких как совтолы и соволы (Россия), арохлоры (США), клофены (Германия). Полное количественное определение всех компонентов смесей — трудоемкая и дорогостоящая процедура, малоприменяемая для целей контроля. В научной и нормативной (зарубежной) литературе можно найти разнообразные подходы и методики оценки общего содержания полихлорированных дифенилов на основе «профилей» промышленных смесей, однако главным ограничением их является невозможность воспроизводимости результатов и неполная их адекватность составу смесей этих веществ в объектах окружающей среды.

Наиболее унифицированный и сравнительно нетрудоемкий в исполнении подход основан на контроле ограниченного числа реперных полихлорированных дифенилов (ПХБ 28, 52, 101, 138, 153, 180), принятый в ряде европейских стран, в частности в Голландии и Финляндии. Преимущество данного подхода заключается в том, что на его основе могут быть разработаны

Таблица 3

Сравнительные результаты определения полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов в выбросах печей по сжиганию отходов

Объект исследования	Легучая зола, мг Э.Т./г	Газовые выбросы, мг Э.Т./м ³	
		проба 1	проба 2
Мусоросжигательная печь, Англия	0,1	0,04	0,16
Мусоросжигательная печь, Россия	0,4	0,03	0,08
Печь по сжиганию иловых осадков (Франция/Россия)	Анализ не проводился	0,01	0,02
ТЭЦ	Анализ не проводился	0,05	2,68

* Диоксиновый эквивалент токсичности.

аналитические методики, поддающиеся строгой метрологической аттестации. Этот подход мы использовали для разработки методик, предназначенных для экологического контроля полихлорированных дифенилов. Однако при этом следовало учитывать отсутствие в России нормативной базы для санитарно-гигиенического и экологического контроля по реперным соединениям, поскольку основным нормируемым показателем является общее содержание веществ этой группы. В связи с этим требовалось найти пути к адаптации результатов, полученных при анализе по реперным соединениям, для оценки общего содержания соединений этой группы в анализируемом образце.

Наиболее просто данная задача решается при проведении санитарно-гигиенического контроля, когда источник загрязнения известен (например, контроль выбросов и воздуха рабочей зоны предприятий, производящих или использующих определенную смесь полихлорированных дифенилов, а также анализ почвы на территории или вблизи таких предприятий). При этом достаточно измерить содержание реперных соединений или, более предпочтительно, суммы шести реперных соединений (см. выше) в указанной смеси и определить соответствующий фактор пересчета. Данный подход был реализован нами в «Методике выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии» [46].

При экологической экспертизе возникает проблема перехода от концентраций реперных соединений к суммарной концентрации, поскольку практически невозможно оценить вклад реперных соединений в суммарную загрязненность (полихлорированные дифенилы поступают из разных источников и претерпевают неконтролируемые превращения в природе). В этом случае прибегают к эмпирическим коэффициентам пересчета, возможность использования которых основана на хорошо известной повторяемости фоновых «профилей» этих веществ в определенных природных матрицах. На основании хромато-масс-спектрометрического анализа более 50 проб почв и донных отложений в городской и лесной зонах, в отстойниках городских стоков и других водоемах из разных городов России (Санкт-Петербург, Липецк, Гатчина, Тихвин, Приморск) показано, что при суммарном содержании полихлорированных дифенилов в пробах, варьирующем от 9,3 до 2155 мкг/кг, среднее процентное их содержание составляет 23,6% (среднеквадратичная погрешность 19%). Коэффициент пересчета содержания шести реперных соединений на суммарное содержание, равный 4,2, был предложен в «Методике выполнения измерений массовой доли полихлорированных бифенилов в почве и донных отложениях методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии» [47].

Работа по совершенствованию подходов к контролю объектов окружающей среды на содержание полихлорированных дифенилов должна быть продолжена, в первую очередь в плане определения диоксиноподобных конгенов полихлорированных дифенилов. Диоксиновая опасность этих соединений подтверждена включением ряда их конгенов в международные системы диоксиновых коэффициентов токсичности. Список, представленный Всемирной организацией

здравоохранения (Стокгольм, 1997 г.), содержит 12 конгенов (ПХБ 81, 77, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189).

В целом можно констатировать, что методическое обеспечение, разрабатываемое и внедряемое в настоящее время в практику текущего экологического и санитарно-химического контроля приоритетных органических токсикантов российскими организациями, является вполне сопоставимым и гармонизированным с европейскими и мировыми стандартами в этой области [48].

Особенности разработки методов анализа специфических загрязнителей

Рассмотренные выше методики посвящены определению важнейших групп приоритетных загрязнителей окружающей среды. Однако достаточно часто возникает проблема контроля локальных загрязнителей, характерных для какого-либо определенного типа предприятий или производств. Примеры разработки методик для санитарно-гигиенического контроля достаточно сложных с точки зрения анализа веществ ацетонциангидрина (производство синтетических волокон) и дибутилдитиофосфата (производство никеля, кобальта) приведены в работах [49, 50], общий список методик представлен в справочнике [1].

Следует отметить, что на стадии разработки такого типа методик, как и перед началом их применения, необходимо оценить возможное влияние сопутствующих веществ с учетом специфики технологических процессов конкретного производства. Таким образом, и в данном случае возникает необходимость в полной мере или частично использовать методологию анализа пробы неизвестного состава для уточнения границ применимости используемых методик определения целевых веществ (см., например, [50]).

Заключение

Оба подхода к анализу объектов окружающей среды — анализ пробы неизвестного состава и определение целевых соединений — являются взаимодополняющими. Очевидно, что анализ любой пробы с установлением качественного состава компонентов (анализ пробы неизвестного состава) в отдельных случаях должен дополняться параллельным количественным измерением веществ, определить которые без использования специфических методик с требуемой чувствительностью невозможно (например, полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны, некоторые соединения группы полициклических ароматических соединений и др.). Комплексный подход позволяет получить максимально полную информацию об уровнях загрязнений объектов окружающей среды. С другой стороны, как при разработке методик контроля приоритетных и специфических загрязнителей, так и при их внедрении необходимо предварительное исследование объектов окружающей среды по типу анализа пробы неизвестного состава для обеспечения требуемой точности и надежности результатов, получаемых при анализе по специализированным методикам.

Все цитируемые в данной работе методики, за исключением методик определения группы полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов, разработаны под руководством автора данной статьи с участием сотрудников ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»: И. А. Васильева, И. М. Вишнякова, И. О. Костюк,

Н. М. Макеева, Н. М. Хлебникова, которым автор выражает искреннюю признательность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Под ред. Л.К. Исаева. Санкт-Петербург: Экометрия, 1998, 851 с.
2. *Tong H.E., Shore D.L., Karasek F.W., Helland P., Jellum E. J. Chromatogr.*, 1984, v. 285, p. 423–441.
3. *Dietrich A.M., Millington D.S., Seo Y.H. Ibid.*, 1988, v. 436, p. 229.
4. *Hiroaki S., Akira O., Kaichiro F. Biomed. Mass Spectrom.*, 1985, v. 12, p. 86–93.
5. *Rivera J., Ventura F., Caixach J. e. a. Intern. J. Environ. Anal.*, 1987, v. 12, p. 15–35.
6. *Ye Ru Qui, Yang You Min, Liu Yong Xing e. a. Spectra*, 1986, v. 12, p. 56–62.
7. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Санкт-Петербург: Теза, 1999, 618 с.
8. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. Санкт-Петербург: Химия, 1992, 287 с.
9. *Зенкевич И.Г.* Ж. аналит. химии, 2001, т. 56, № 9, с. 915.
10. *Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др.* Фоновый мониторинг загрязнений экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеиздат, 1990, 270 с.
11. *Крылов А.И.* Ж. аналит. химии, 1995, т. 50, № 3, с. 230.
12. *Крылов А.И., Хлебникова Н.С., Вольнец Н.Ф. и др.* Ж. экол. химии, 1992, № 1, с. 112–123.
13. *Крылов А.И., Хлебникова Н.С., Вольнец Н.Ф. и др.* Там же, 1992, № 1, с. 124–134.
14. *Крылов А.И., Хлебникова Н.С., Макеева Н.М., Савельева Е.И.* В кн.: Диоксины: экологические проблемы и методы анализа. Уфа, 1995, с. 304–309.
15. *Зенкевич И.Г.* Ж. экол. химии, 1993, № 4, с. 287–293.
16. *Бродский Е.С., Клюев Н.А.* Там же, 1994, № 1, с. 1–9.
17. *Зенкевич И.Г.* Ж. аналит. химии, 1996, т. 51, № 11, с. 1140.
18. *Dayringer H.E., McLafferty F.W. Org. Mass Spectrom.*, 1977, v. 12, p. 53–57.
19. *Dayringer H.E., Pesina G.M., Venkataraghavan R., McLafferty F.W. Ibid.*, 1976, v. 11, p. 529–536.
20. *Коптюг В.А., Бочкарев В.С., Дерендяев Б.Т. и др.* Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 440–446.
21. *Лебедев К.С., Тормышев В.М., Шаранова О.Н. и др.* Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 54–60.
22. *Mallard W.G., Reed J. Automated Mass Spectral Deconvolution & Identification System. AMDIS - User Guide.* National Institute of Standards and Technology. 1999, Gaithersburg, USA, 59 p.
23. *Fisk J.F., Haerberger A.M., Kovell S.P. Spectra*, 1986, v. 10, p. 22.
24. *Tong H.E., Shore D.L., Karasek F.W. e. a. J. Chromatogr.*, 1984, v. 285, p. 423–431.
25. *Крылов А.И., Васильева И.А., Хлебникова Н.С.* Ж. аналит. химии, 1994, т. 49, № 10, с. 1097–1103.
26. *Савельева Е.И., Хлебникова Н.С., Васильева И.А., Крылов А.И.* Ж. общ. химии, 1996, т. 66, № 4, с. 678–686.
27. Методика выполнения измерений концентраций предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов в атмосферном воздухе. (Свид. аттест. № 2420/667-95/0779 от 05.10.1995).
28. Методика выполнения измерений концентраций предельных, ароматических и галогенпроизводных углеводородов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах. (Свид. аттест. № 2420/478-95/0616 от 02.08.1995).
29. Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в воздухе рабочей зоны и выбросах предприятий газохроматографическим методом с фотоионизационным детектором. ПНД Ф 13.1:2.91-98, Москва, 1998, 25 с.
30. Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ (18 соединений) в сточных водах газохроматографическим методом с использованием газовой экстракции и универсального многофазового пробоотборника. (Свид. аттест. № 2420/10-99 от 15.02.1999).
31. *Крылов А.И., Вольнец Н.Ф., Костюк И.О.* Ж. аналит. химии, 1993, т. 48, № 9, с. 1462–1468.
32. *Крылов А.И., Вольнец Н.Ф., Костюк И.О., Буевец В.В.* Там же, 1995, т. 50, № 9, с. 924–930.
33. *Крылов А.И., Костюк И.О., Вольнец Н.Ф.* Там же, 1995, т. 50, № 5, с. 543–551.
34. *Костюк И.О., Крылов А.И.* Там же, 1995, т. 50, № 5, с. 552–556.
35. Методика выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Свид. аттест. № 2420/10-99 от 15.02.1999).
36. Методика выполнения измерений массовой концентрации полиароматических углеводородов в пробах воды водоемов и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Свид. аттест. № 2420/103-99 от 24.12.1999).
37. Методика выполнения измерений массовой доли полиароматических углеводородов в пробах почвы и донных отложений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (Свид. аттест. № 2420/104-99 от 24.12.1999).
38. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Санкт-Петербург, 1996, 20 с.
39. Методика выполнения измерений массовых концентраций полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в атмосферном воздухе методом хромато-масс-спектрометрии. ПНД Ф 13.3.9-97. Москва, 1997, 25 с.
40. Методика выполнения измерений массовых концентраций полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в пробах газообразных выбросов в атмосферу методом хромато-масс-спектрометрии. ПНД Ф 13.1.10-97. Москва, 1997, 27 с.
41. Методика выполнения измерений массовых концентраций полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в пробах почв методом хромато-масс-спектрометрии. ПНД Ф 16.1.7-97. Москва, 1997, 26 с.
42. Методика выполнения измерений массовых концентраций полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в иловых осадках методом хромато-масс-спектрометрии. (Свид. аттест. № М7/97 от 31.01.1997).
43. The analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS). METHOD 8280A. Rev. 1, 1996. US EPA.
44. *Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.Н.* Диоксины в России. Под ред. Б.А. Курляндского. Москва, ВИНТИ, 2001, 212 с.
45. Методика выполнения измерений массовой доли хлорорганических пестицидов в почвах и донных отложениях методом хромато-масс-спектрометрии. ПНД Ф 16.1:2.26-97. Москва, 1997, 34 с.
46. Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. М МВИ 02-97. (Свид. аттест. № 2420/199-97/199 от 21.03.1997).
47. Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в почве и донных отложениях методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. М МВИ 09-97. (Свид. аттест. № 2420/463-97/0463 от 20.06.1997).
48. *Крылов А.И.* В кн.: Методы оценки качества почв в России и странах ЕС. С-Петербург, 2002, с. 135–138.
49. *Петрова Н.А., Михалева Л.П., Жаковская З.А. и др.* Ж. аналит. химии, 1993, т. 48, № 4, с. 759–762.
50. *Савельева Е.И., Тарарин П.А., Хлебникова Н.С., Крылов А.И.* Там же, 1995, т. 50, № 11, с. 1188–1192.