

К.К. Цымбалюк, Ю.М. Деньга, В.П. Антонович

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЧЕРНОГО МОРЯ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Проведена идентификация и количественное определение 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии в морских донных отложениях из района Одесского залива. Оптимизирована методика пробоподготовки. Определено их суммарное содержание во всех пробах донных отложений, которое находится в интервале от 1 до 407 мкг/кг с преобладанием четырех- и пятициклических соединений.

Полиароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) — ограниченно-летучие стойкие органические загрязнители (СОЗ), обладающие канцерогенным, мутагенным, тератогенным, гепатотоксическим, антихолинэстеразным и другими действиями. Они способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов и вызывать различные тяжелые заболевания. Ситуация значительно усугубляется возможными синергическими эффектами за счет совместного воздействия ПАУ и тяжелых металлов, радионуклидов и других менее токсичных химических веществ. Полиарены — одни из основных и наиболее часто встречающихся загрязнителей окружающей среды. Их отличительные свойства — высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов. Полиарены попадают в окружающую среду в результате разливов нефти, транспортировке и хранении топлива, а также с выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания и вследствие сжигания мусора.

ПАУ в водной системе находятся в растворенной и адсорбированной на твердых частицах формах. Легкость сорбции приводит к тому, что существенно преобладает вторая из указанных форм, и масса сорбированных полиаренов может составлять несколько десятков миллиграмм ПАУ в одном килограмме сухого вещества [1—3]. Накопление в донных осадках микропримесей нефтяных углеводородов приводит к вторичному загрязнению водной среды. Причины десорбции или выделения этих веществ связаны с химическими и биохимическими процессами, происходящими в донных отложениях. При изменении состава воды или при увеличении ее турбулентности происходит возрастание растворимости ПАУ, которые

также способны включаться в коллоидные частицы, существующие в воде, и в этой форме могут быть перенесены водой на большие расстояния [1].

Открытым остается вопрос о числе ПАУ, которые обязательно следует определять в объектах окружающей среды. EU WFD (EU Water Framework Directive) предлагает проводить мониторинг пяти полиаренов в окружающей среде: бензо(*g,h,i*)перилен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен и бенз(*a*)пирен [4]. В международной программе интеркалибрации по мониторингу морской среды QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe) предложено определять 10 полиаренов [5]. Авторы статей [6, 7], посвященных методам определения ПАУ в объектах окружающей среды, определяют 16 приоритетных полиаренов: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(*a*)антрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, дибенз(*a,h*)антрацен, бензо(*g,h,i*)перилен, предложенных Агентством по защите окружающей среды в США (US Environmental Protection Agency, US EPA) [8]. По мнению US EPA, именно эти полиарены наиболее полно характеризуют антропогенное воздействие на окружающую среду. Однако в случае объектов морской среды иногда ограничиваются 12 ПАУ: фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(*a*)антрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, дибенз(*a,h*)антрацен, бензо(*g,h,i*)перилен [4].

Объекты окружающей среды бассейна Черного моря, прежде всего донные отложения, на содержание полиаренов систематически не исследованы. Цель данной работы — определение 16 при-

оритетных ПАУ согласно US EPA в донных отложениях Одесского залива. В работе для идентификации и количественного определения индивидуальных ПАУ в их сложных смесях использовали наиболее эффективный для таких задач метод хромато-масс-спектрометрии после предварительного выделения и концентрирования суммы полиаренов из анализируемых объектов.

Выделение ПАУ из образцов донных отложений проводили по усовершенствованной методике, разработанной в Украинском научном центре экологии моря, согласно которой для экстракционного извлечения указанных соединений наряду с уменьшением навески испытуемых образцов с 20 до 5 г также уменьшили расход растворителей (гексан : дихлорметан, объемное соотношение 1:1), объем которых снижен с 250 до 50 мл. Нами экспериментально установлено, что внесенные изменения не ухудшили метрологические характеристики методики, поскольку хроматограммы регистрировали масс-селективным детектором в режиме селективного мониторинга ионов (режим SIM), что позволило снизить пределы обнаружения ПАУ.

В работе использовали растворители — гексан, дихлорметан, ацетон квалификации “for residue analysis” фирмы Merck. Определение ПАУ проводили на хромато-масс-спектрометре Fisons GC 8000/MD800, для градуировки которого использовали стандартную смесь, содержащую 16 полиаренов, N 4-9156 производства фирмы Supelco с концентрацией каждого компонента 2000 мкг/мл, растворенных в смеси ацетон : бензол (1:1). Из этой стандартной смеси готовили калибровочные растворы с концентрацией каждого ПАУ 1, 10, 250, 500 нг/мл в дихлорметане. Интервал определяемых концентраций ПАУ составляет от 1 до 500 мкг/кг. В качестве внутреннего стандарта использовали дейтерированный антрацен (anthracene-*d*<sub>10</sub>) производства Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). Для каждой серии образцов проводили контрольный опыт (“холостой”). Для подтверждения контроля правильности получаемых результатов анализировали стандартный образец донных отложений Standard Reference Material SRM IAEA-383 с аттестованным содержанием ПАУ. Соответствующие результаты определения приведены в табл. 1, которые для большинства соединений удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями с учетом больших допустимых погрешностей измерения малых содержаний.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения ПАУ в Standard Reference Material SRM IAEA-383

Соединение	Полученное значение	Рекомендуемое значение	Доверительный интервал
	мкг/кг		
Нафталин	55	96	52–110
Аценафтилен	38	47	31–59
Аценафтен	14	16	13–21
Флуорен	25	27	24–34
Фенантрен	152	160	140–190
Антрацен	28	30	25–34
Флуорантен	262	290	260–350
Пирен	275	280	210–350
Бенз( <i>a</i> )антрацен*	107	105	83–130
Хризен	164	170	120–220
Бенз( <i>b</i> )флуорантен	166	150	96–190
Бенз( <i>k</i> )флуорантен	80	73	48–76
Бенз( <i>a</i> )пирен	133	120	77–140
Индено(1,2,3- <i>cd</i> )пирен	168	150	130–160
Дибенз( <i>a,h</i> )антрацен	40	20	18–41
Бензо( <i>g,h,i</i> )перилен	235	190	69–230

Т а б л и ц а 2

Места отбора проб донных отложений

Номер станции	Координаты	Глубина, м
1	46°32'N; 30°48'E	8
2	46°26'N; 30°49'E	22
3	46°20'N; 30°50'E	25
4	46°14'N; 30°51'E	28
5	46°08'N; 30°52'E	30

В табл. 2 представлены координаты точек (станций) отбора проб донных отложений из района Одесского залива. Отбор проводили с помощью дночерпателя из нержавеющей стали конструкции Фоппе Смедеса [9].

Пробы донных отложений высушивали до воздушно-сухого состояния с помощью лиофильной сушки в аппарате CHRIST ALPHA 1-4. К высушенным пробам донных отложений (каждая массой 5 г) добавляли раствор внутреннего стан-

дарт, после чего проводили экстракцию органических веществ в аппарате Сокслета на протяжении 24 ч с помощью 50 мл смеси гексан : дихлорметан (1:1). Степень извлечения определяемых соединений при таких условиях составляет 80—90 %. Полученный экстракт упаривали до 1 мл и подвергали обработке активированной медью с целью удаления элементной серы и серосодержащих веществ, мешающих при хромато-масс-спектрометрическом определении. ПАУ в донных отложениях, как правило, находятся в относительно низких концентрациях по сравнению с алифатическими углеводородами, содержание которых на 2—3 порядка выше. Поэтому очищенный от серы и серосодержащих веществ экстракт подвергали фракционированию на колонке, последовательно заполненной силикагелем, оксидом алюминия и сульфатом натрия. Первую фракцию элюировали 60 мл гексана. В ней преимущественно содержатся алифатические углеводороды. Вторую фракцию элюировали 30 мл смеси гексан : дихлор-

метан (9:1). В ней преимущественно содержатся ПАУ. Полученную фракцию, содержащую ПАУ, упаривали под слабым током азота до 1 мл и подвергали качественному и количественному анализу. Условия хромато-масс-спектрометрического определения: капиллярная колонка — Rtx-5MS (30 м×0.32 мм×0.25 мкм), скорость газа-носителя гелия — 1.2 мл/мин, метод ввода — splitless, объем вводимой пробы — 1 мкл, температура инжектора — 300 °С; температурная программа: начальная температура — 70 °С (1 мин), скорость нагрева — 10 °С·мин<sup>-1</sup>, изотерма — 190 °С (1 мин), скорость нагрева — 4 °С·мин<sup>-1</sup>, изотерма — 280 °С (20 мин); электронно-ударная ионизация — 70 эВ, метод сбора данных — режим SIM, температура интерфейса — 280 °С, температура источника ионов — 200 °С. Идентификацию ПАУ проводили по временам удерживания и характеристическим ионам определяемых соединений.

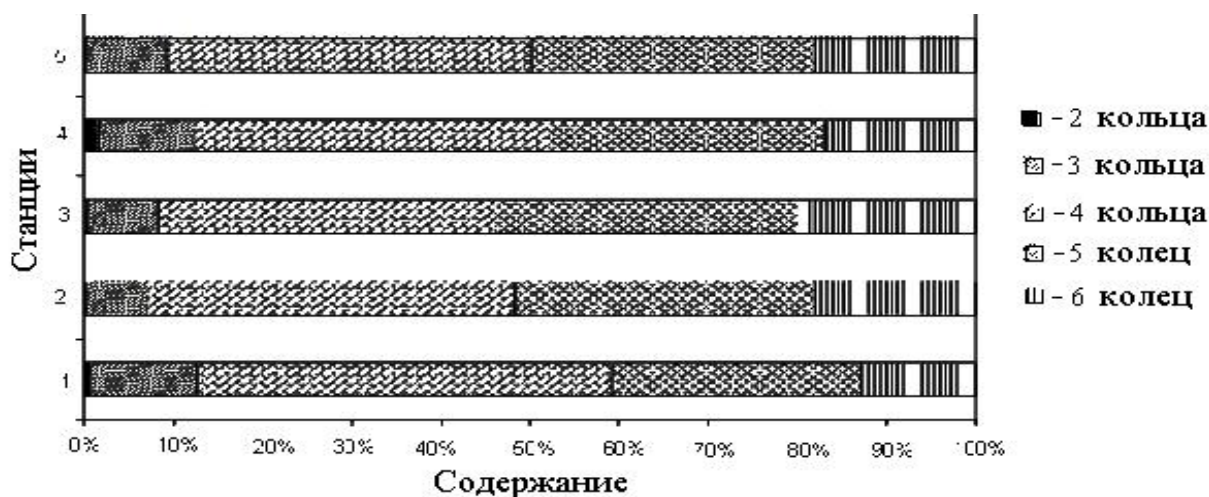
В донных отложениях Одесского залива идентифицированы и количественно определены 16 при-

Т а б л и ц а 3

Результаты хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ в донных отложениях Одесского залива (1–5 — станции отбора проб)

ПАУ	Число колец	Характеристические ионы	Концентрация ПАУ, мкг/кг				
			1	2	3	4	5
Нафталин	2	128, 127	18	<1	3	24	2
Аценафтилен	3	152, 153	<1	<1	3	7	3
Аценафтен	3	154, 153	<1	<1	2	7	2
Флуорен	3	166, 165	23	<1	6	167	7
Фенантрен	3	178, 176	236	37	45	114	51
Антрацен	3	178, 176	46	6	6	21	7
Флуорантен	4	202, 200, 101	407	90	102	232	128
Пирен	4	202, 200, 101	322	66	82	174	98
<b>Бенз(а)антрацен*</b>	4	228, 226, 114	201	40	40	86	40
<b>Хризен</b>	4	228, 226, 114	228	59	60	121	67
<b>Бенз(б)флуорантен</b>	5	252, 250, 126	244	87	99	172	118
<b>Бенз(к)флуорантен</b>	5	252, 250, 126	169	54	79	145	67
<b>Бенз(а)пирен</b>	5	252, 250, 126	239	59	12	21	11
<b>Индено(1,2,3-сd)пирен</b>	6	276, 138	174	63	84	144	83
<b>Дибенз(а, h)антрацен</b>	5	278, 139	32	6	12	21	11
<b>Бензо(г, h, i)перилен</b>	6	276, 138	138	48	63	108	63
$\Sigma$ ПАУ			2477	615	698	1564	805
$\Sigma_{\text{канц. ПАУ}}/\Sigma_{\text{ПАУ}} \cdot 100$			58	68	64	52	61
Фенантрен–антрацен			5	6	7.5	5.4	7.3
Флуорантен–пирен			1.3	1.4	1.2	1.3	1.3

\* Жирным шрифтом обозначены канцерогенные ПАУ.



Соотношение 16 ПАУ в донных отложениях по числу колец в молекуле.

оритетных полиаренов. Полученные результаты средних значений двух параллельных определений представлены в табл. 3.

Согласно исследованиям [10], морские донные отложения могут быть классифицированы по трем категориям в зависимости от общего содержания в них ПАУ: легко загрязненные ( $\Sigma\text{ПАУ} < 250$  мкг/кг), загрязненные ( $\Sigma\text{ПАУ}$  от 250 до 500 мкг/кг) и очень загрязненные ( $\Sigma\text{ПАУ} > 500$  мкг/кг). Проанализированные нами донные отложения из акватории Одесского залива можно классифицировать как очень загрязненные. Как видно из диаграммы (рисунок), в наибольших концентрациях в образцах донных отложений присутствуют ПАУ с числом колец 4 и 5, которые поступают в окружающую среду, в основном, в результате антропогенного воздействия.

Образец 1 содержит наибольшее количество ПАУ. Сумма 16 ПАУ составляет 2477 мкг/кг. Для исследованных образцов донных отложений наибольшая концентрация зафиксирована для флуорантена, концентрация которого на первой станции отбора составляет 407 мкг/кг. При сравнении концентраций отдельных углеводородов с суммарной концентрацией ПАУ в донных отложениях обнаружено, что на всех станциях доминируют канцерогенные полиарены: бенз(*a*)антрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, дибенз(*a,h*)антрацен, бензо(*g,h,i*)перилен. Сумма канцерогенных ПАУ в образцах 1 и 4 составляет соответственно 1425 и 923 мкг/кг, то есть 58 и 52 % от общей кон-

центрации ПАУ. Необходимо отметить, что станция 1 расположена в непосредственной близости от места выпуска сточных вод станции биологической очистки СБО „Северная”, а станция 4 — в непосредственной близости к месту дампинга грунтов из акватории Одесского порта. На станциях 2, 3 и 5 доля канцерогенных ПАУ составляет соответственно 68, 64 и 61 %, но сумма ПАУ находится в интервале 615—805 мкг/кг. Степень техногенности ПАУ оценивается как отношение так называемых „техногенных” ПАУ к „природным”. Техногенными принято считать ПАУ с числом циклов 5 и 6, а природными — с числом циклов 2–4. Полициклические углеводороды, которые образованы в природных условиях, характеризуются доминированием ПАУ с числом циклов 2–4 и преобладанием фенантрена и пирена, тогда как концентрация высших соединений мала. Соотношения фенантрен—антрацен  $> 10$ , а флуорантен—пирен  $< 1$  свидетельствуют о том, что ПАУ имеют нефтяное происхождение, а соотношение фенантрен—антрацен  $< 10$  и флуорантен—пирен  $> 1$  указывает на антропогенное происхождение ПАУ [10]. Как видно из табл. 2, полученные для исследованных образцов донных отложений соотношения фенантрен—антрацен и флуорантен—пирен характерны для ПАУ антропогенного происхождения. Высокие концентрации канцерогенных ПАУ, составляющие более половины от суммарной концентрации ПАУ, также указывают на их техногенное происхождение.

Среди обнаруженных ПАУ в наиболее высо-

ких концентрациях присутствуют (мкг/кг): бенз(*a*)пирен (11 – 239), флуорантен (90 – 407), пирен (66 – 322) и хризен (59 – 228). В Украине в настоящее время не регламентированы ПДК полиаренов в морских донных отложениях. Но согласно нормам, принятым в Евросоюзе (Нидерланды), ПДК в донных отложениях для бенз(*a*)пирена составляет 25, хризена — 20, флуорантена — 15 мкг/кг. Результаты наших исследований указывают на значительную антропогенную нагрузку на исследованную акваторию Черного моря в результате сброса промышленных и коммунальных стоков, хозяйственной деятельности при дампинге грунтов из портовых территорий.

**РЕЗЮМЕ.** Проведена ідентифікація та кількісне визначення 16 пріоритетних поліциклічних ароматичних вуглеводнів методом хромато-мас-спектрометрії в морських донних відкладеннях з району Одеської затоки. Для визначення ПАУ була використана вдосконалена методика Українського наукового центру екології моря. Встановлено, що сумарний вміст ПАУ у донних відкладеннях знаходиться в інтервалі концентрацій від 1 до 407 мкг/кг. У всіх пробах донних відкладень відзначено переважання ПАУ з кількістю циклів 4, 5.

Украинский научный центр экологии моря, Одесса  
Физико-химический институт им. А.В. Богатского  
НАН Украины, Одесса

**SUMMARY.** In marine sediments from Odessa bay were determined 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons. PAHs in marine sediments were determined following improved method of the Ukrainian scientific center of ecology sea. PAHs in the marine sediments deposits in the interval of concentrations from 1 to 407 g/kg and in all samples four- and five-ring compounds prevailed.

1. Гурчыс Я., Цабан-Пабиан Б. // Химия и технология воды. -2003. -**25**, № 24. -С. 350—357.
2. Janjszka B., Bukowski W., Bodzek D. // Ochrona Srodowiska. -1994. -№ 1/4. -S. 39—44.
3. Girczys J., Caban-Pabian B. // Wiadomosci Gornicze. -1999. -№ 4. -S. 180—185.
4. Filipkowska A., Lubecki L., Kowalewska G. // Anal. Chim. Acta. -2005. -**257**. -P. 243—254.
5. Law R., Klungsoyr J., Freriks I. // Mar. Pollut. Bul. -1997. -№ 35. -P. 64—71.
6. Soclo H., Carrigues P., Ewald M. // Ibid. -2000. -№ 40. -P. 387—395.
7. Gimeno R., Altelaar A., Merce R., Borrul F. // J. Chromatogr. A. -2002. -**958**. -P. 141—152.
8. U.S. EPA Method 610 40 CFR part 136, Appl. A-National environmental methods, 2004.
9. Smedes F. // Trends in anal. chem. -1997. -**16**, № 9. -P. 503—517.
10. Traven L., Zaja R., Loncar J. et al. // Toxicology in vitro. -2008. -**28**, № 6. -P. 1648—1656.

Поступила 11.12.2008