

УДК 543.054

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАУ ИЗ ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ПО ТЕХНИКЕ QuEChERS С ПОСЛЕДУЮЩИМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ

© 2023 г. З. А. Темердашев^a, *, С. К. Овсепян^a, Т. Н. Мусорина^a,
Л. В. Васильева^a, А. М. Васильев^a, И. Г. Корпакова^a

^aКубанский государственный университет
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: TemZA@kubsu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Изучены особенности извлечения ПАУ с применением техники QuEChERS при подготовке проб почв и донных отложений различного состава с последующим их хромато-масс-спектрометрическим анализом. Объектами исследования были почвы песчаного, супесчаного, суглинистого, глинистого типов и донные отложения супесчаного типа. На основании изучения минералогического состава исследуемых образцов и установленного содержания в них органического вещества спрогнозирован характер удерживания ПАУ исследуемыми образцами почв и донных отложений, оценено влияние УЗ-воздействия на извлечение аналитов для последующего хроматографического определения. Показано, что при извлечении и определении всех ПАУ (до 100%) в почвах песчаного и супесчаного типов, а также низкомолекулярных ПАУ в исследуемых образцах проведение УЗ-обработки не требуется. Для извлечения и определения высокомолекулярных ПАУ в образцах почвы глинистого типа и донных отложениях супесчаного типа с техникой QuEChERS потребовалась 10-минутная УЗ-обработка, при этом степени извлечения аналитов составили более 87 и 90% соответственно. Наиболее трудно анализируемым объектом оказался образец почвы суглинистого типа с большим содержанием органического вещества. Для извлечения более 70% высокомолекулярных ПАУ из образца данного типа по технике QuEChERS использовали вместо общепринятого ацетонитрила бинарный экстрагент ацетонитрил–ацетон (1 : 1) и одновременное 15-минутное УЗ-воздействие.

Ключевые слова: накопление ПАУ, QuEChERS, почва, донные отложения, хроматографическое определение.

DOI: 10.31857/S0044450223090177, **EDN:** ZYKNQL

Основными экологическими объектами, депонирующими полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), являются почвы и донные отложения. Гидрофобность, липофильность, замедленная микробиологическая трансформация, наличие конденсированной многоядерной ароматической структуры способствуют устойчивости и агрегации данных соединений в почвах [1].

Интенсивность накопления ПАУ почвами и донными отложениями имеет многофакторную зависимость, значимое влияние при этом оказывают содержание в них органического вещества и минералогический состав матрицы. Органическое вещество почвы и донных отложений представляет собой многокомпонентную неоднородную смесь, в которой значительная доля приходится на гетерополимерные соединения и/или супрамолекулярные сочетания гуминовых веществ (фульвокислоты, гуминовые кислоты и гумины) [2]. Механизм

сорбции ПАУ органическим веществом основывается на их π – π и гидрофобных взаимодействиях [3, 4]. С увеличением доли органического углерода в почве и донных отложениях накопление ПАУ различного строения повышается [5, 6], а с уменьшением его содержания возрастает влияние других факторов, среди которых можно отметить минералогический состав матрицы [7–9]. Такие взаимодействия обусловлены силами Ван-дер-Ваальса, связями типа катион– π на поверхности глинистых минералов. Имобилизация ПАУ глинистой фракцией почвы и донных отложений зависит от удельной площади поверхности минерала и его катионообменной емкости. Для набухающих глинистых минералов – смектитов возможно образование квазикристаллов, способствующих физическому захвату полиаренов в межплоскостном пространстве [7, 8]. Накоплению низкомолекулярных

ПАУ могут способствовать также карбонаты в минералогическом составе объекта исследования [9].

Извлечение ПАУ из почв и донных отложений осуществляют различными экстракционными методами [10–13]. Многокомпонентность исследуемых образцов требует введения стадии очистки при подготовке проб к анализу, для этих целей часто применяют методы твердофазной экстракции, некоторые из них позволяют совмещать извлечение целевых и удаление мешающих компонентов матрицы объекта исследования [14]. К таковым относят матричное твердофазное диспергирование, в условиях которого проводится непосредственное смешивание образца с сорбентом [15]. Широкое применение для этих целей получил метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe), совмещающий жидкостную и дисперсионную твердофазную экстракцию (dSPE) [16, 17]. Введение стадии очистки при подготовке проб почв и донных отложений к анализу может также снижать матричную нагрузку объекта исследования на узлы аналитического оборудования, сохраняя чувствительность определения аналитов в течение длительного времени [18].

ПАУ преимущественно определяют хроматографическими методами, характеризующимися высокой разделяющей способностью, чувствительностью и селективностью. Наибольшее применение в экологическом мониторинге ПАУ в почвах и донных отложениях получили методы высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с флуориметрическим или ультрафиолетовым детектированием [19–21] и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) [22]. Использование последнего в режиме селективного сканирования ионов позволяет нивелировать влияние сложной матрицы объекта, применение капиллярных колонок способствует эффективному разделению сходных по свойствам изомерных соединений, а наличие интегрированных библиотек масс-спектров обеспечивает достоверность идентификации аналитов.

При сочетании метода QuEChERS с хроматографическим определением ПАУ в почвах и донных отложениях возможно снижение влияния матричной основы анализируемого образца – органического вещества и минералогического состава. Разработка такого рода специфичных подходов, учитывающих особенности компонентного состава исследуемого образца при определении суперэко-токсикантов, позволит значительно улучшить методологические характеристики аналитических методов.

Цель данного исследования – изучение особенностей извлечения ПАУ по технике QuEChERS с последующим их хроматографическим определением в зависимости от природы почв и донных отложений с учетом содержания органического вещества и минералогического состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований. Исследования проводили с использованием реальных воздушно-сухих образцов почв и донных отложений: почва сельхозугодий, хутор Октябрьский, Краснодар; образец с песчаного карьера, Краснодарский край; почва с Куликово-Курчанской группы лиманов, Темрюкский р-н; почва с Дагестанского глинистого месторождения; донные отложения с Таманского терминала навалочных грузов.

Материалы и реактивы. Для идентификации и определения ПАУ использовали индивидуальные стандартные образцы состава в виде раствора аналита в ацетонитриле – нафталин (СОП 0109-03), 2-метилнафталин (СОП 0101-03), аценафтилен (СОП 0104-03), бифенил (СОП 0107-03), аценафтен (СОП 0103-03), флуорен (СОП 0113-03), фенантрен (СОП 0111-03), антрацен (СОП 0102-03), флуорантен (СОП 0112-03), пирен (СОП 0110-03), бенз(b)флуорантен (СОП 0115-03), бенз(a)пирен (СОП 0106-03), бенз(k)флуорантен (СОП 0116-03), дибенз(a,h)антрацен (СОП 0108-03) и бенз(g,h,i)перилен (СОП 0117-03) (Экрос, Россия). Также использовали аналитический стандарт индено(1,2,3-с,d)пирена (CAS 193-39-5) в циклогексане (CAS 217-59-4) (Sigma-Aldrich, США).

В экспериментальных исследованиях использовали ацетонитрил 99.9% для ВЭЖХ (Sigma-Aldrich, США), ацетон ос. ч. (Криохром, Россия), силикагель “Sorbfil”, фракция 5–50 мкм (Имид, Россия).

Подготовка проб к анализу. Навеску 0.50 г испытуемого образца помещали в центрифужную пробирку, добавляли 200 мг силикагеля. В качестве экстрагентов использовали по 1 мл ацетонитрила и его смесь с ацетоном в соотношении 1 : 1. Полученные смеси интенсивно встряхивали в течение 5 мин, затем центрифугировали в течение 10 мин при скорости ротора 12000 об/мин на центрифуге Mini Spin plus (Eppendorf, Германия). Полученные экстракты хроматографировали.

При изучении ультразвукового (УЗ) воздействия испытуемые пробы после встряхивания погружали в УЗ-ванну с частотой ультразвукового излучения 35 кГц (Сапфир, Россия) на 10–30 мин. Затем полученные смеси центрифугировали в течение 10 мин при скорости ротора 12000 об/мин, после чего экстракты анализировали.

Хромато-масс-спектрометрический анализ. Применяли хроматографическую систему, включающую газовый хроматограф GC-2010 Plus с кварцевой капиллярной колонкой Zebtron ZB-5MS (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и моноквадрольный масс-спектрометрический детектор GCMS-QP2020 (Shimadzu, Япония). Вещества идентифицировали с использованием интегрированных библиотек масс-спектров Wiley8 и NIST-17.1. Экстракты хроматографировали в оптимизированных усло-

Таблица 1. Условия хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ в экстрактах почв и донных отложений

Параметр	Значение
Газохроматографическое разделение	
Объем вкола	2 мкл
Температура испарителя	280°C
Скорость потока	1.35 мл/мин
Режим ввода	Split
Коэффициент деления потока	1 : 5
Температурный режим	60°C/1 мин – нагрев 15°C/мин – до 170°C/3 мин – нагрев 10°C/мин – до 280°C/8 мин – нагрев 10°C/мин – до 290°C/25 мин
Масс-спектрометрическое детектирование	
Задержка работы детектора	7 мин
Способ ионизации	Электронная, 70 эВ
Температура ионного источника	200°C
Температура интерфейса	280°C
Режим сканирования	SIM

виях определения 20 ПАУ различного строения в почвах и донных отложениях [18, 23] (табл. 1).

Содержание аналитов в образцах определяли по градуировочным зависимостям, построенным по растворам индивидуальных ПАУ с концентрациями каждого 500, 250, 200, 150, 100, 50, 10, 5, 2.5, 2, 1.5, 1, 0.5, 0.2 и 0.1 нг/мл. Коэффициенты аппроксимации для каждого аналита составили не менее 0.99 при пяти параллельных измерениях и доверительной вероятности 0.95. Градуировочные зависимости для фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а)пирена, индено(1,2,3-с,d)пирена, дибенз(а,h)антрацена и бенз(г,h,i)перилена линейны в диапазоне 1.0–500 нг/мл, для нафталина, 2-метилнафталина, аценафтилена, бифенила, аценафтена и флуорена – 2.0–500 нг/мл.

Определение массовой доли органического вещества в почве проводили методом Тюрина по ГОСТ 26213-2021 [24] окислением образца почвы раствором дихромата калия в серной кислоте с последующим фотометрическим определением трехвалентного хрома, содержание которого эквивалентно содержанию органического вещества. Аналит детектировали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония) с использованием кюветы толщиной 10 мм при 590 нм.

Содержание органического вещества в исследуемых образцах составило, мас. %: почва сельскохозяйий, хутор Октябрьский, Краснодар – 1.06; песчаный карьер, Краснодарский край – 0.48; почва Куликово-Курчанской группы лиманов, Темрюкский р-н – 5.45; почва Дагестанского глинистого месторождения – 1.48; донные отложения Таманского терминала навалочных грузов – 1.57.

Определение гранулометрического состава почв и донных отложений. Гранулометрический состав образцов устанавливали ситовым и ареометрическим методами по ГОСТ 12536–2014 [25]. Фракционирование ситовым методом для всех образцов проводили с промывкой водой. При установлении гранулометрического состава ареометрическим методом учитывали влажность и плотность образцов [26].

Для каждого из исследуемых образцов определяли содержание (%) фракций с размерами в диапазонах: 2–1, 1–0.5, 0.5–0.25, 0.25–0.1, 0.1–0.05, 0.05–0.01, 0.01–0.002 и менее 0.002 мм. По данным гранулометрического состава установили тип каждого испытуемого образца.

Определение минералогического состава почв и донных отложений выполняли методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и термического анализа.

Элементный состав почв устанавливали рентгенофлуоресцентным анализом на энергодисперсионном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония). Данные обрабатывали методом градуировочного графика по 10 стандартным образцам с применением программного обеспечения PCEDX-Pro, версия 2.0. Химический состав проб устанавливали с учетом требований ГОСТ 33850-2016 [27]. Установленный компонентный состав образцов с пересчетом на оксиды приведен в табл. 2.

Минералогический состав образцов устанавливали рентгенофазовым методом на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Фазы идентифицировали с использованием программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-

Таблица 2. Оксидный состав исследуемых образцов

Образец	Содержание, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Почва песчаного карьера	82.6	6.0	2.6	1.6	0.68	1.4	0.72
Почва сельхозугодий	68.6	7.4	3.6	8.6	0.70	1.3	0.51
Почва Куликово-Курчанской группы лиманов	59.2	13.0	5.6	2.7	1.7	2.5	0.84
Почва Дагестанского глинистого месторождения	50.4	10.3	4.2	16.6	1.7	2.8	1.2
Донные отложения Таманского терминала навалочных грузов	60.9	10.5	4.1	6.4	1.8	1.9	1.5

аппаратный комплекс прибора. Для установления минералогического состава осуществляли съемку образца нефракционированной почвы с размером частиц менее 20 мкм после прессования в кювете и ориентированных препаратов образцов, приготовленных из фракции <2 мкм. Подготовку и испытания ориентированных препаратов образцов проводили согласно ГОСТ 21216-2014 [28]. Дифрактограммы исследуемых образцов приведены на рис. 1.

Фазовый состав образцов уточняли по данным термического анализа, полученным на синхронном термоанализаторе STA-409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Пробу фракции менее 20 мкм загружали в платиновый тигель и анализировали в диапазоне от 30 до 1000°C со скоростью 10°C/мин в атмосфере воздуха. Термограммы исследуемых образцов приведены на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тип исследуемых образцов. Типизацию образцов проводили по данным их гранулометрического состава. Для этого ситовым методом определяли количество частиц диаметром: 2–1, 1–0.5, 0.5–0.25, 0.25–0.1 и менее 0.1 мм. Измерение ареометром плотности суспензии в процессе ее отстаивания позволило установить содержание фракций размером: 0.1–0.05, 0.05–0.01, 0.01–0.002 и менее 0.002 мм, результаты интерпретировали с поправками на температуру и нулевое показание ареометра [25]. При установлении гранулометрического состава исследуемых образцов учитывали показатель влажности, который определяли высушиванием до постоянной массы при 105°C в течение не менее 3 ч, а также плотность частиц, которую измеряли пикнометрически. Результаты определения физических характеристик испытуемых образцов, ареометрического определения плотности суспензий и систематизированные данные о гранулометрическом составе приведены в табл. 3.

Наибольшее содержание физической глины (фракция менее 0.01 мм, 69%) содержал образец почвы Дагестанского глинистого месторождения.

Высокое содержание физического песка (фракция 0.01–1 мм, 68–91%) наблюдали в образцах почвы с сельхозугодий и Куликово-Курчанской группы лиманов, в образце с песчаного карьера и донных отложениях. По соотношениям фракций физического песка и физической глины установили типы исследуемых образцов по Качинскому [29], которые затем сопоставили с полученными по международной классификации результатами с использованием треугольника Ферре [30]. По полученным данным выявили, что почва с сельхозугодий и донные отложения с Таманского терминала навалочных грузов соответствуют супесчаному, образец с песчаного карьера – песчаному, почва с Куликово-Курчанской группы лиманов – суглинистому, а почва Дагестанского месторождения – глинистому типам.

Содержание органического вещества и минералогический состав испытуемых образцов. Наибольшее содержание органического вещества среди испытанных образцов выявили в почве суглинистого типа (5.5%), что должно способствовать повышенному накоплению ПАУ. В других испытуемых образцах этот показатель не превышал 1.6%. При содержании органического вещества в образце до 6% необходимо учитывать синергетическое влияние компонентного состава глинистых минералов на накопление ПАУ [31]. Для этого провели рентгенофазовый анализ нефракционированных проб и ориентированных препаратов каждого из исследуемых образцов почв и донных отложений. Ориентированный препарат представлял собой пленку частиц, ориентированных базальными сетками вдоль оси z параллельно плоскости подложки. Данная ось показывала изменение межплоскостных расстояний при насыщении образца этиленгликолем и его обжиге при 600°C, подтверждающее идентификацию глинистых минералов.

Присутствие в глинистых минералах смектитов подтверждается увеличением межплоскостного расстояния и смещением пика 14.17 Å в сторону малых углов – 17.03 Å при насыщении этиленгликолем, регистрируемых на дифрактограммах

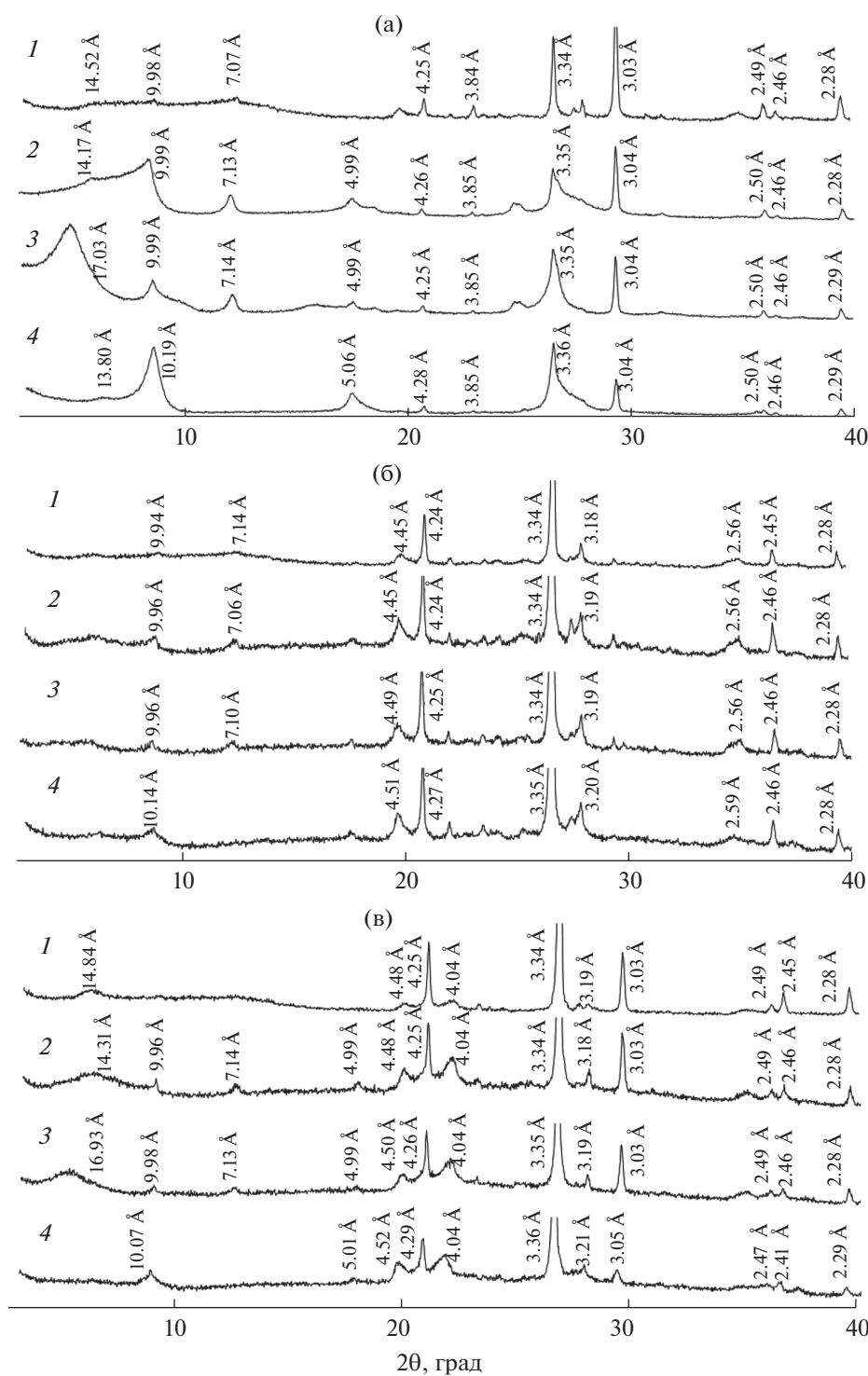


Рис. 1. Дифрактограммы почв глинистого (а), суглинистого (б), супесчаного (в), песчаного (г) типов и донных отложений супесчаного типа (д): 1 – нефракционированная проба, 2 – ориентированный препарат, 3 – насыщенный этиленгликолем ориентированный препарат, 4 – прокаленный при 600°C ориентированный препарат.

ориентированного и насыщенного ориентированного препаратов (рис. 1а). Содержание смектитов в образце составило при этом ~34%. На наличие глинистых минералов группы иллитов ~23%

указывает отсутствие изменений в кристаллических структурах с межплоскостными расстояниями 9.98, 5.0 и 3.35 Å после прокаливания и насыщения этиленгликолем ориентированного пре-

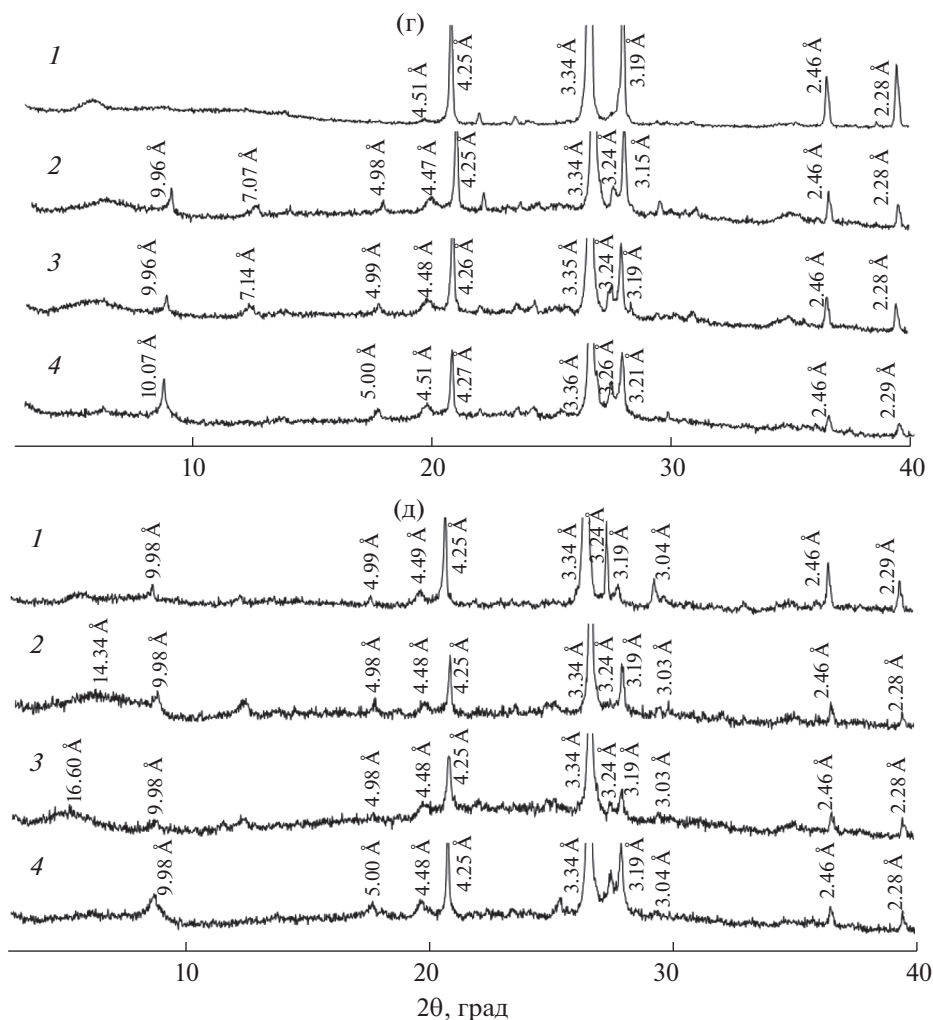


Рис. 1. Окончание.

парата. Около 8% глинистых минералов группы каолинитов также идентифицировали по дифрактограмме с межплоскостными расстояниями 7.13 и 3.57 Å, которые исчезали у образца ориентированного препарата, прокаленного при 600°C. Пики 3.84, 3.03, 2.49 и 2.28 Å на дифрактограмме нефракционированной пробы соответствовали кальциту, а 4.25, 3.34 и 2.46 Å – кварцу, доля кальцита в образце составляла ~30%, а кварца ~5%.

Наличие в исследуемых образцах идентифицированных выше глинистых минералов уточняли данными термического анализа (рис. 2а) и библиотеки термограмм [32]. На термограмме в диапазоне 30–143°C протекала дегидратация смектитов и иллитов, а при 409–588°C наблюдали дегидроксилирование каолинита, фазовый переход в аморфный метакаолинит и удаление конституционной воды иллитов и смектитов, которая представлена гидроксильной группой в составе соединений. При 588–812°C происходило разложение кальцита.

В образцах почвы суглинистого типа установили высокие содержания глинистых минералов: иллиты (~60%) и каолиниты (~7%). Ниже содержания в них неглинистого кальцита 1%, кварца ~6%, а также полевых шпатов ~18%. На термограмме почвы регистрировали эндоэффект в диапазоне 572–742°C с потерей массы 1.29%, соответствующий разложению брусита (рис. 2б). В интервале 200–500°C наблюдали два экзотермических максимума: первый при 336°C свидетельствует о поверхностном окислении магнетита, второй при 422°C – об окислении магнетита в объеме исследуемого образца, в этом же диапазоне происходит термическое разложение и выгорание органического вещества в атмосфере воздуха.

В образце почвы супесчаного типа идентифицировали ~15% смектитов, ~15% иллитов и ~7% каолинитов (рис. 1в). Установили высокое содержание кварца ~40%, а также кальцита ~13% и полевых шпатов ~8%. Экзотермический эффект на термограмме в диапазоне 200–400°C с максимумом

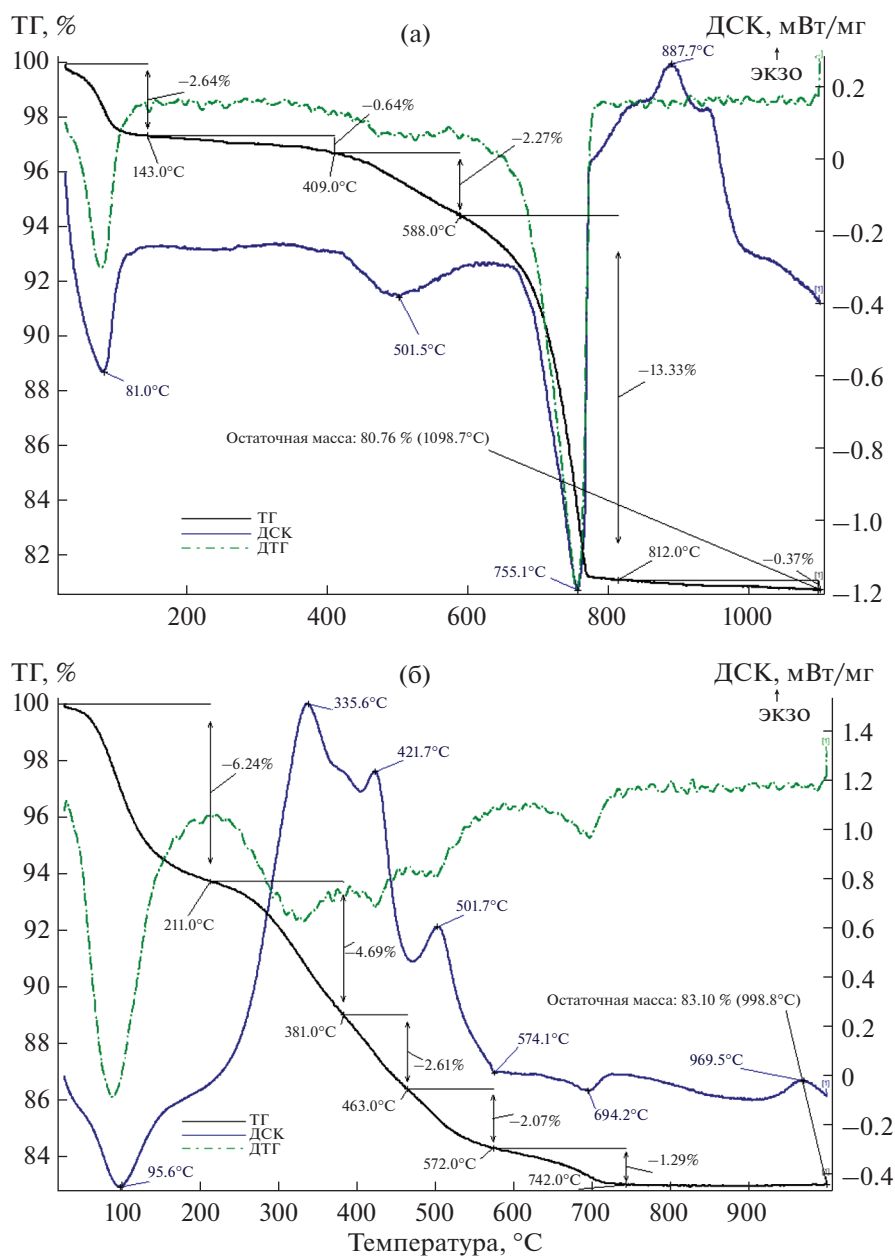


Рис. 2. Термограммы почв глинистого (а), суглинистого (б), супесчаного (в) и песчаного (г) типов, донных отложений супесчаного типа (д).

мом 327°C соответствует кристаллизации аморфного оксида железа в гематит, а эндоэффект при 574°C – фазовому $\alpha \rightarrow \beta$ переходу кварца (рис. 2в).

В образце почвы песчаного типа наблюдали высокое содержание неглинистых минералов (~76% кварца, ~10% полевых шпатов и карбонатов), при этом доля глинистых минералов суммарно не превышала 6%. Высокое содержание кварца подтверждается данными термического анализа (рис. 2г). При 574°C протекает фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ переход кварца, а при 876°C – фазовый переход β -кварца в тримит.

В составе донных отложений идентифицировали смектиты ~5% и иллиты ~8% при достаточно высоком содержании кварца ~46% и полевых шпатов ~19%. Интенсивный эндоэффект на термограмме при 620–736°C (рис. 2д) и данные рентгенофазового анализа подтверждают присутствие в донных отложениях супесчаного типа карбонатов кальция и магния (~13%).

Поведение ПАУ в объектах окружающей среды обусловлено их физико-химическими свойствами [33]. С учетом показателя давления паров над твердым веществом (P_s) [34] аналиты нами

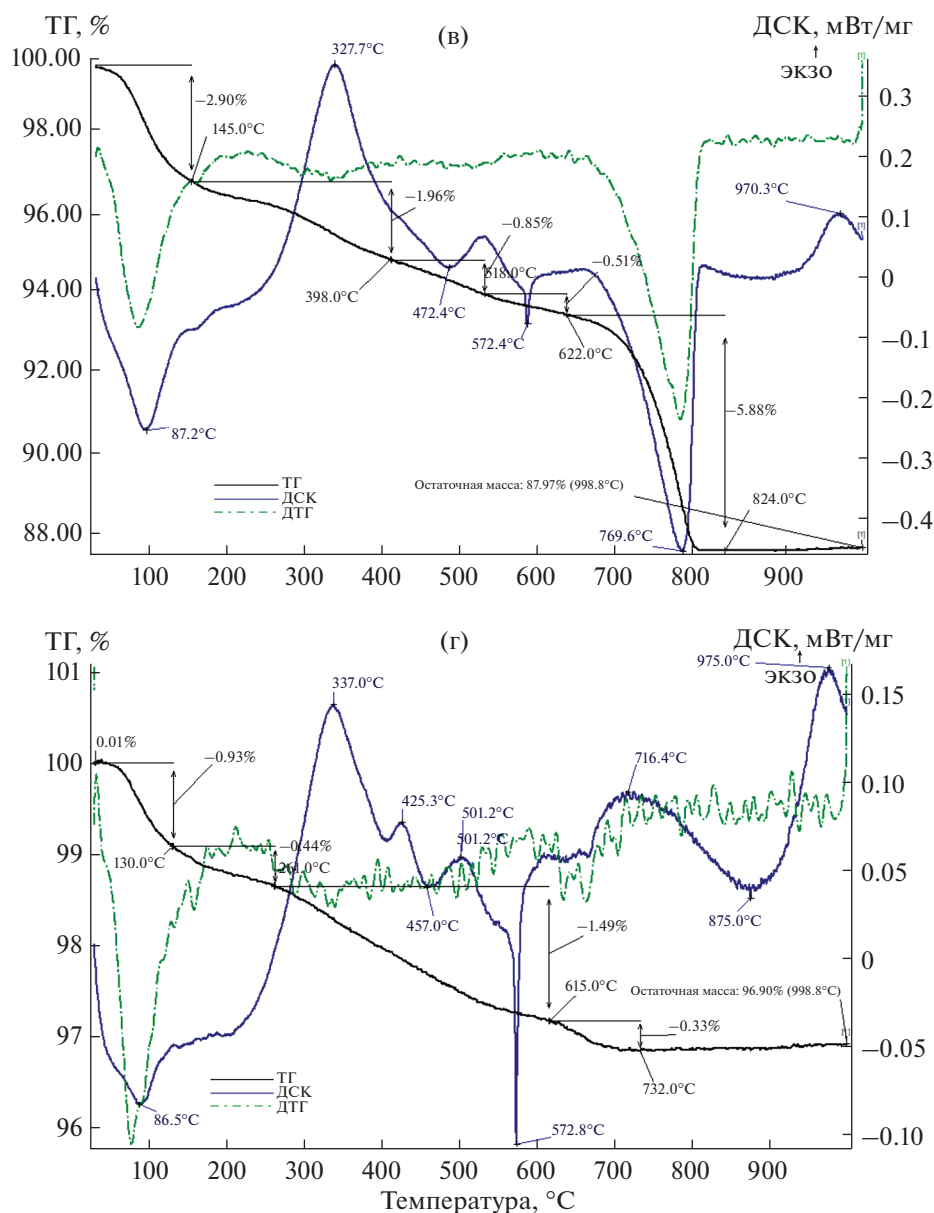


Рис. 2. Продолжение.

условно разделены на три группы по летучести: высокая – нафталин, 2-метилнафталин аценафтилен, бифенил, аценафтен, флуорен, фенантрен (2–3 ароматических кольца, $P_s = 0.01–11.96$ Па); средняя – антрацен, флуорантен, пирен (3–4 ароматических кольца, $P_s = 5.4 \times 10^{-4}–19.7 \times 10^{-4}$ Па); низкая – содержащие четыре и более ароматических колец высокомолекулярные бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, индено(1,2,3-с,d)пирен, дибенз(a, h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен ($P_s = 3.7 \times 10^{-10}–1.4 \times 10^{-6}$ Па). Анализируя данные по летучести аналитов можно полагать, что, попадая в окружающую среду, ПАУ с более низким показателем давления пара будут

преимущественно накапливаться в почвах и донных отложениях, а обладающие наибольшей и средней летучестью могут переходить в газовую фазу [35–37].

Еще одним показателем, характеризующим способность почв и донных отложений к накоплению и удерживанию ПАУ, является средство аналитов к органическому веществу. По значению коэффициента распределения органический углерод почвы/вода (K_{oc}), описывающего распределение химических веществ в системе и характеризующего относительную потенциальную подвижность аналитов в почвах, можно прогнозировать способность к их накоплению различными типами образ-

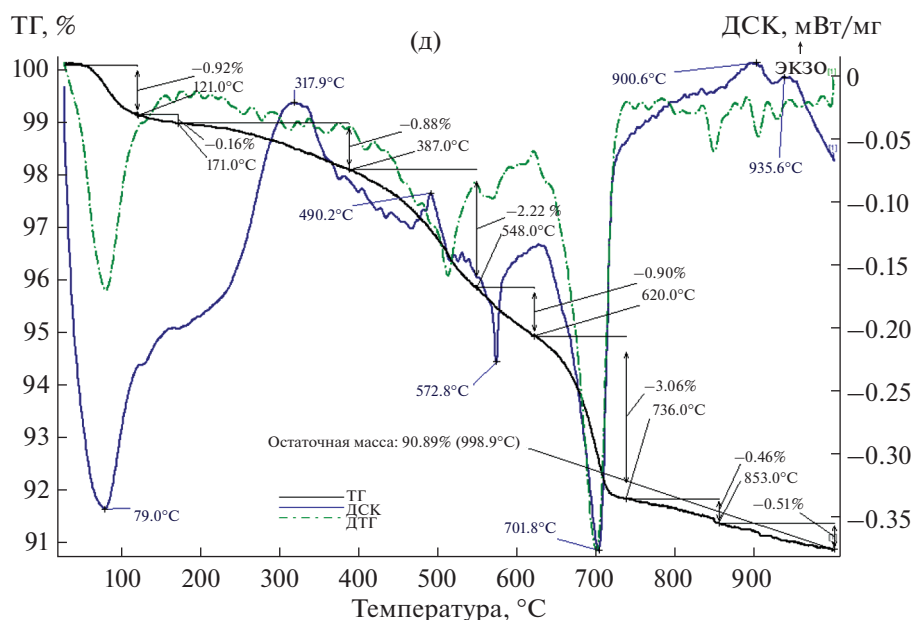


Рис. 2. Окончание.

цов [38]. В случае донных отложений с содержанием органического углерода $\geq 0.5\%$ показатель $\log K_{oc}$ для нафталина, фенантрена, пирена, бенз(а)пирена составляет 3.1, 4.3, 4.9 и 6.2 соответственно [39]. Рост значения этого показателя является подтверждением родства органического вещества в исследуемых образцах к ПАУ, которое возрастает с увеличением молекулярной массы аналитов.

С учетом данных рентгенофазового и термического анализа можно спрогнозировать характер удерживания ПАУ образцами почв и донных отложений различного состава. Способность образцов, содержащих смектиты, иллиты и каолиниты, к накоплению ПАУ с увеличением площади поверхности ($S_{пов}$) глинистого минерала растет. Наибольшей площадью поверхности характеризуются смектиты, они также обладают способностью к набуханию, что может привести к дополнительному удерживанию аналитов внутри кристаллита. Способность монтмориллонита группы смектитов ($S_{пов} = 750.65 \text{ м}^2/\text{г}$) к сорбции бенз(а)пирена оказалась вдвое выше, чем у каолинита ($S_{пов} = 16.60 \text{ м}^2/\text{г}$) [40]. Площадь поверхности иллитов может варьировать в интервале 30–70 $\text{м}^2/\text{г}$ [41]. С другой стороны, присутствие карбонатов в минеральной матрице исследуемых объектов больше будет способствовать накоплению некоторых низкомолекулярных ПАУ [9].

С учетом перечисленной выше градации ПАУ, их распределения по показателю родства к органическому веществу и фазовому составу образцов различных почв и донных отложений можно отметить, что в наибольшей степени ПАУ, преимуще-

ственно высокомолекулярные, будут накапливаться в почвах суглинистого типа, что обусловлено высоким содержанием в них органического вещества и наличием глинистых минералов. Почва глинистого типа и донные отложения будут иметь схожие параметры удерживания ПАУ за счет близких значений содержания органического вещества и наличия смектитов, иллитов и карбонатов в матрице проб. Для образца почвы супесчаного типа ввиду меньшего содержания органического вещества накопление аналитов характерно в меньшей степени. ПАУ в исследованных образцах в наименьшей степени будут накапливаться в почве песчаного типа с высоким содержанием кварца, имеющего низкое сродство к аналитам.

Извлечение ПАУ из почв и донных отложений различного типа по технике QuEChERS. Для чистоты эксперимента накопление ПАУ изучали на практически не содержащих аналиты образцах почв и донных отложений. Охарактеризованные выше образцы почвы сельхозугодий х. Октябрьского, песчаного карьера Краснодарского края, Куликово-Курчанской группы лиманов и Дагестанского глинистого месторождения, а также донные отложения Таманского терминала навалочных грузов отвечали этим требованиям. Особенности извлечения аналитов из образцов различного состава оценивали методом введено–найдено. Для этого в 0.5 г испытуемого образца вносили по 50 нг каждого из индивидуальных ПАУ, выдерживали в течение суток, после чего осуществляли экстракцию аналитов с использованием техники QuEChERS.

Степени извлечения низкомолекулярных ПАУ из испытуемых образцов составили более 90%, что

Таблица 3. Результаты определения гранулометрического состава исследуемых образцов

Образец	Влажность, %	Плотность грунта, г/см ³	Отсчет по ареометру в различное время измерения плотности суспензии			Содержание фракций (%) с размерами, мм							
			1 мин	30 мин	11 ч	2–1	1–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	0.1–0.05	0.05–0.01	0.01–0.002	<0.002
						1–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	0.1–0.05	0.05–0.01	0.01–0.002	<0.002	
Почва сельхозугодий	1.62	2.44	3.9	2.7	1.5	10.5	4.7	16.5	29.7	17.3	6.6	6.7	8.1
Почва песчаного карьера	0.60	2.60	1.8	1.7	1.5	0.05	0.42	14.4	56.5	18.9	0.55	1.1	8.2
Почва Куликово-Курчанской группы лиманов	1.76	2.51	11.8	5.7	1.8	19.4	3.8	5.0	4.3	13.9	27.7	17.8	8.2
Почва Дагестанского глинистого месторождения	1.97	2.68	2.5	2.4	1.8	–	–	–	0.30	13.5	16.8	12.5	56.9
Донные отложения Таманского терминала навалочных грузов	1.56	2.60	15.9	12.8	10.5	0.05	0.01	0.15	28.8	53.3	0.71	4.2	12.7

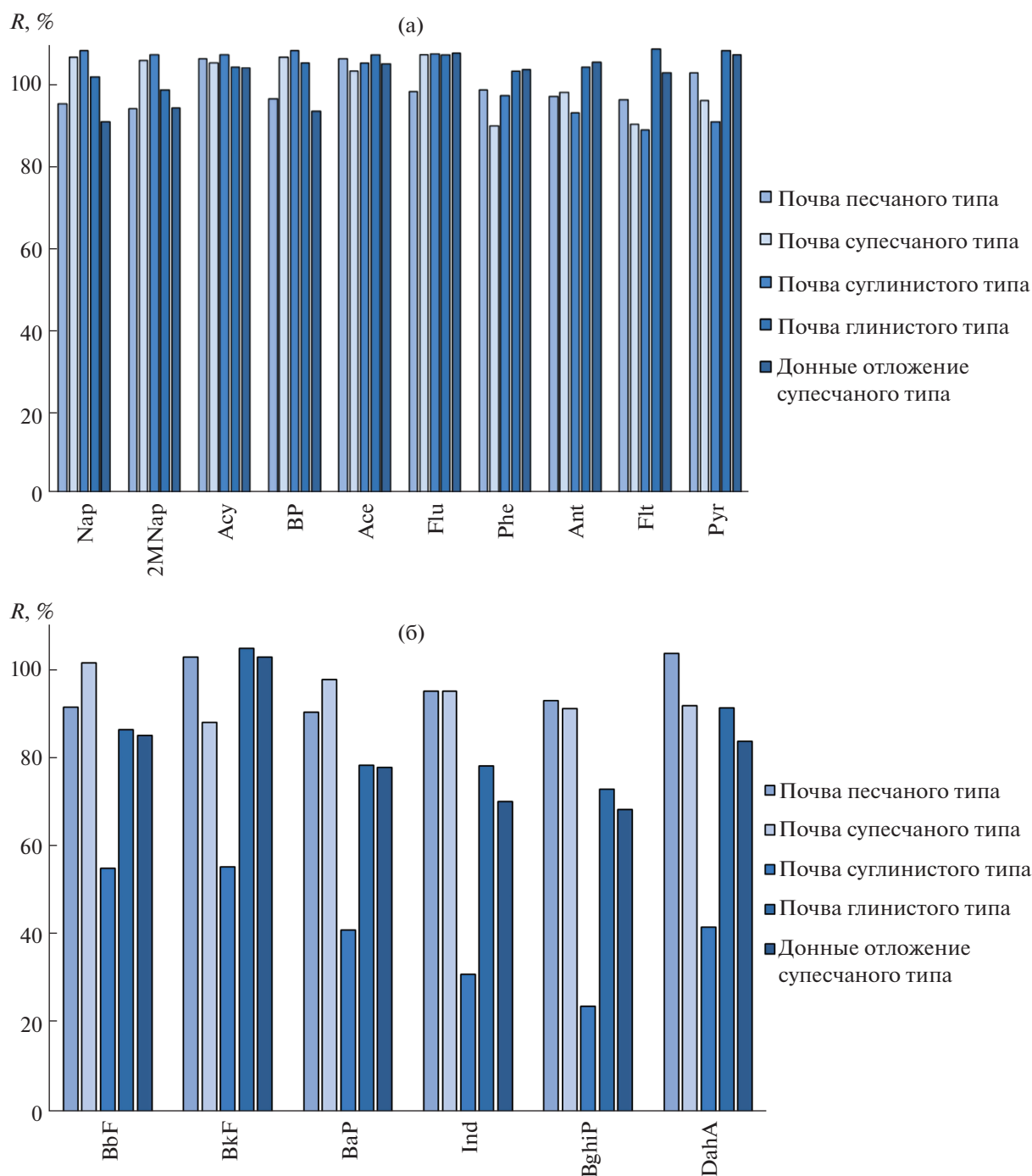


Рис. 3. Степени извлечения низкомолекулярных (а) и высокомолекулярных (б) ПАУ из почв и донных отложений различного типа. Нафталин – Nap, 2-метилнафталин – 2MNap, аценафтилен – Acy, бифенил – BP, аценафтен – Ace, флуорен – Flu, фенантрен – Phe, антрацен – Ant, флуорантен – Flt, пирен – Pyr, бенз(б)флуорантен – BbF, бенз(к)флуорантен – BkF, бенз(а)пирен – BaP, индено(1,2,3-с,д)пирен – Ind, бенз(г,х,и)перилен – BghiP, дибенз(а,х)антрацен – DahA.

объясняется их меньшим сродством к органическому веществу матриц по сравнению с высокомолекулярными (рис. 3а) и согласуется с данными [34]. Степени извлечения высокомолекулярных ПАУ из образца почвы суглинистого типа оказались невысокими и варьировали в интервале

от 24% (бенз(г,х,и)перилен) до 56% (бенз(к)флуорантен) (рис. 3б). Для образца почвы глинистого типа этот показатель по бенз(а)пирену, индено(1,2,3-с,д)пирену и бенз(г,х,и)перилену не превышал 79%. Аналогичную ситуацию наблюдали при экстракции ПАУ из образца донных отложе-

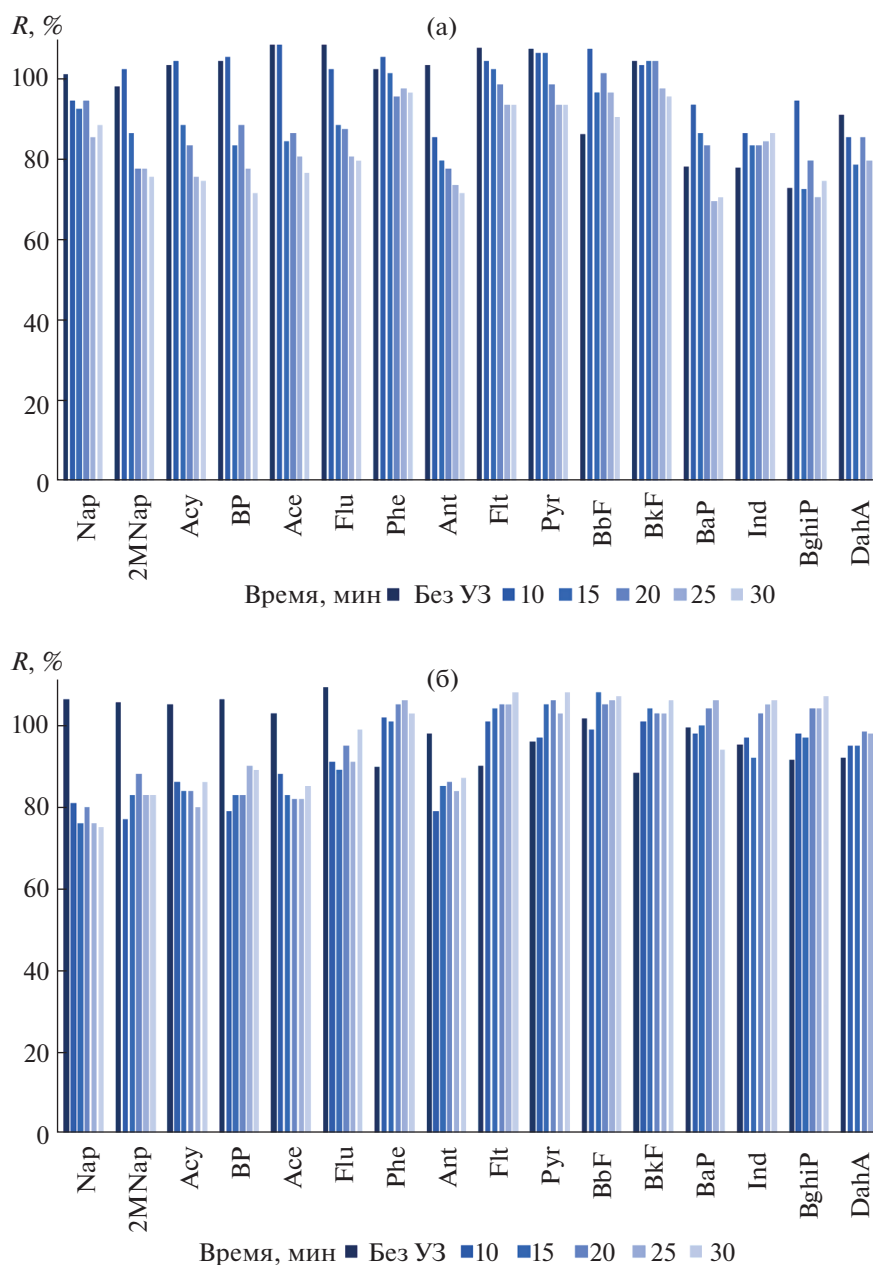


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ПАУ от продолжительности УЗ-обработки образцов почвы глинистого (а), супесчаного (б), суглинистого (в) типов и донных отложений супесчаного типа (г).

ний, обусловленную их повышенным средством к анализам, что соответствует прогнозируемой модели их поведения. Наибольшие степени извлечения высокомолекулярных ПАУ наблюдали из почв песчаного (более 91%) и супесчаного (более 88%) типов, что можно объяснить слабыми накопительными свойствами кварца и малым содержанием в них органического вещества.

Использование ультразвукового поля на стадии пробоподготовки, как правило, приводит к кавитации при прохождении акустической волны с минимальной частотой 16 кГц через экстракци-

онную систему и повышению степени извлечения аналитов [42]. При этом избыточное воздействие УЗ-колебаний может привести к разрушению ПАУ, деструкции матричных компонентов образца с увеличением числа углеродсодержащих фрагментов и адсорбирующей ПАУ площади поверхности [43].

Изучали извлечение ПАУ из почв и донных отложений при УЗ-обработке с частотой 35 кГц в течение от 0 до 30 мин. Методом введено–найденно оценили эффективность УЗ-воздействия путем введения в испытуемые образцы смеси инди-

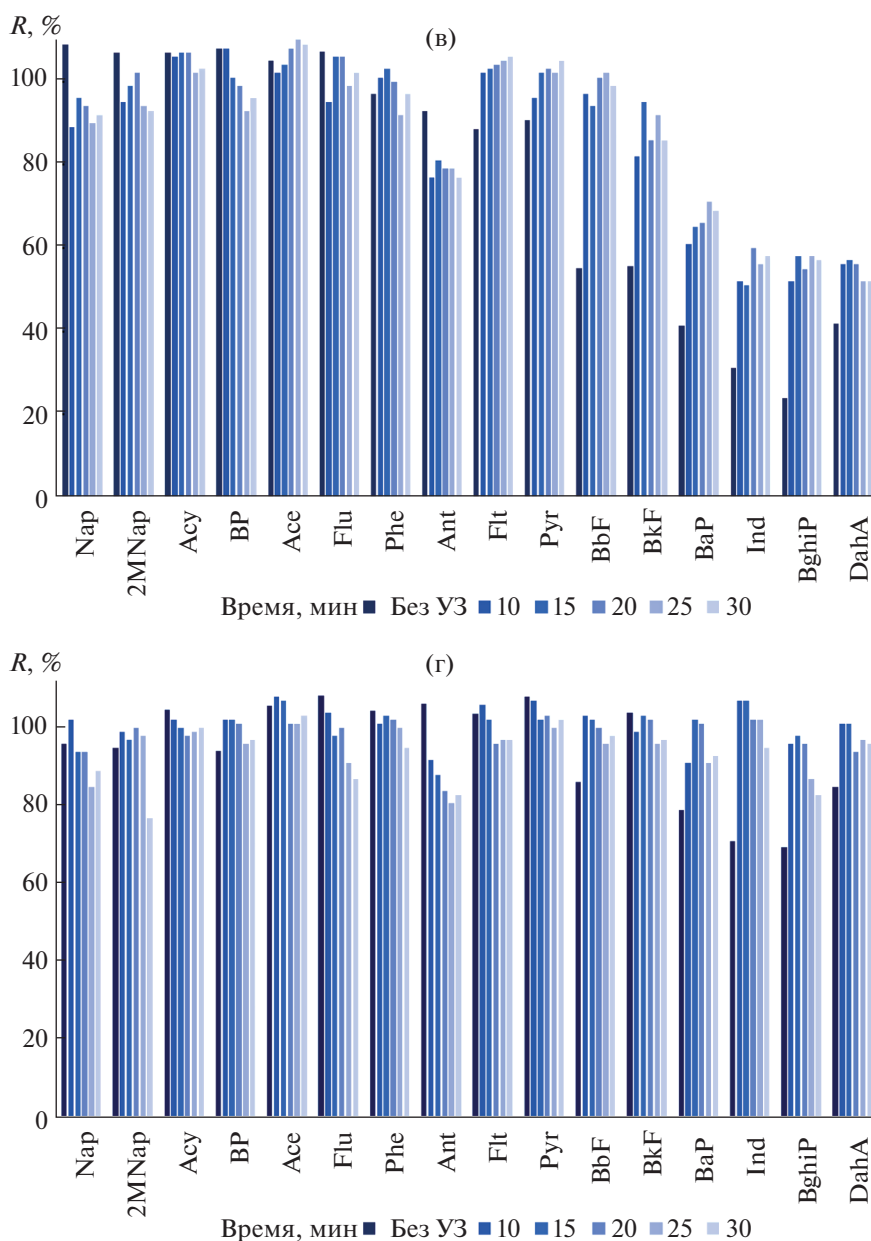


Рис. 4. Окончание.

видуальных ПАУ с концентрацией каждого на уровне от 0.5 ПДК по бенз(а)пирену до характерных для территорий с повышенной антропогенной нагрузкой их содержаний (10, 40 и 100 мкг/кг). Полученные параметры извлечения при УЗ-обработке образцов не зависели от концентраций внесенных ПАУ.

Анализ полученных данных показал, что УЗ-воздействие в целом способствует более интенсивной экстракции высокомолекулярных ПАУ из испытуемых образцов (рис. 4). Для низкомолекулярных ПАУ степени извлечения в некоторых случаях были ниже и обусловлены, по-видимому,

особенностями компонентного состава каждого из испытуемых объектов.

Установили, что для извлечения аналитов из почв песчаного типа (90–100%) УЗ-обработка не требуется. Степени извлечения большинства ПАУ из почвы глинистого типа и донных отложений супесчаного типа при УЗ-обработке в течение 10–15 мин повышались, при более длительном воздействии они снижались, что, возможно, связано с агрегацией частиц смектитов [44]. Снижение интенсивности извлечения низкомолекулярных ПАУ из почвы супесчаного типа при

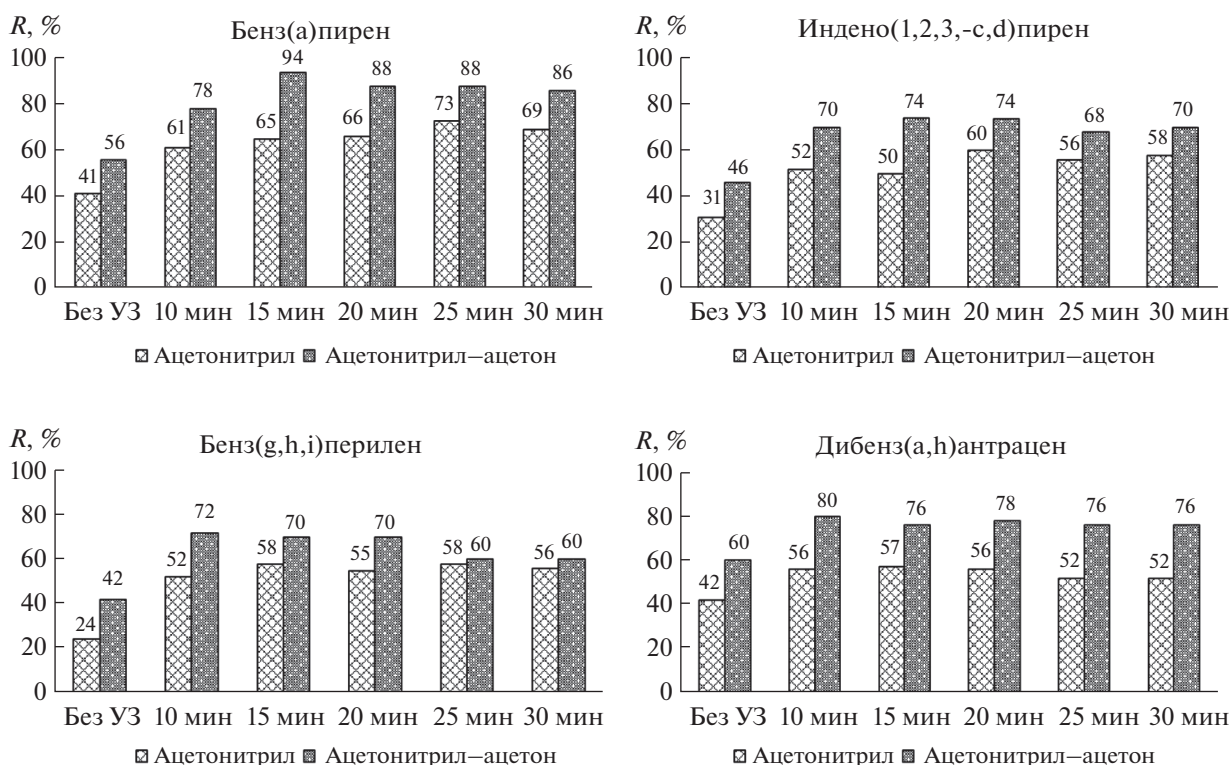


Рис. 5. Влияние состава экстрагента на эффективность извлечения индивидуальных ПАУ из образца почвы суглинистого типа.

УЗ-воздействию, по-видимому, также объясняется минеральным составом образца.

Сродство аналитов к почвам суглинистого типа с высоким содержанием органического вещества является мешающим фактором для количественного извлечения высокомолекулярных ПАУ ацетонитрилом с использованием техники QuEChERS при УЗ-воздействии. Для повышения степени извлечения аналитов из образцов с высоким содержанием органического вещества использовали в качестве экстрагента смесь ацетонитрил-ацетон (1 : 1, по объему). Использование техники QuEChERS с бинарным растворителем и УЗ-обработкой способствовало более эффективному извлечению высокомолекулярных ПАУ (рис. 5).

Таким образом, для количественного извлечения всех исследуемых ПАУ (90–100%) из образцов почв песчаного и супесчаного типов с использованием техники QuEChERS и последующего определения аналитов УЗ-обработка в процессе подготовки проб не требуется. При подготовке к анализу образцов почвы суглинистого, глинистого типов и донных отложений супесчаного типа извлечение низкомолекулярных ПАУ по технике QuEChERS без УЗ-обработки составляет более

90%, а ее воздействие приводит к снижению степени извлечения большинства из них. Применение техники QuEChERS с 10-минутной УЗ-обработкой при подготовке к ГХ-МС-анализу повысило степени извлечения высокомолекулярных ПАУ из образцов почвы глинистого типа и донных отложений супесчаного типа до более 87 и 90% соответственно. Без УЗ-воздействия этот показатель составил от 73% для почвы глинистого типа и 69% для донных отложений. Степени извлечения высокомолекулярных ПАУ ацетонитрилом по технике QuEChERS из образцов почвы суглинистого типа с большим содержанием органического вещества без ультразвуковой обработки лежат в диапазоне 24–56%. 10-минутная УЗ-обработка образцов повысила нижнее значение данного показателя до 52%, но увеличение продолжительности УЗ-воздействия на данный показатель значимого влияния не оказывает. Использование техники QuEChERS с бинарным экстрагентом ацетонитрил-ацетон (1 : 1) при 15-минутном УЗ-воздействии позволило извлечь из данного типа почв более 70% высокомолекулярных ПАУ.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnsen A.R., Wick L.Y., Harms H.* Principles of microbial PAH-degradation in soil // *Environ. Pollut.* 2005. V.133. № 1. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>
2. *Семенов В.М., Козум Б.М.* Почвенное органическое вещество. М.: ГЕОС, 2015. 233 с.
3. *Chefetz B., Xing B.*, Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. № 6. P. 1680. <https://doi.org/10.1021/es803149u>
4. *Chen W., Wang H., Gao Q., Chen Y., Li S., Yang Y., Werner D., Tao Sh., Wang X.*, Association of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons with humic acid and humin fractions in a peat soil and implications for their long-term retention // *Environ. Pollut.* 2017. V. 230. P. 882. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.038>
5. *Lu Z., Zeng F., Xue N., Li F.* Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organomineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site // *Sci. Total Environ.* 2012. V. 433. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.036>
6. *Saeedi M., Li L.Y., Grace J.R.* Effect of organic matter and selected heavy metals on sorption of acenaphthene, fluorene and fluoranthene onto various clays and clay minerals // *Environ. Earth Sci.* 2018. V. 77. № 305. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7489-0>
7. *Zhu D., Herbert B.E., Schlautman M.A., Carraway E.R., Hur J.* Cation- π Bonding: A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces // *J. Environ. Qual.* 2004. V. 33. P. 1322. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.1322>
8. *Müller S., Toische K.U., Kögel-Knabner I.* Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces // *Eur. J. Soil Sci.* 2007. V. 58. № 4. P. 918. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00930.x>
9. *Wang L., Niu J., Yang Z., Shen Z., Wang J.* Effects of carbonate and organic matter on sorption and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments from Yangtze River // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 154. P. 811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.096>
10. *Lau E.V., Gan S., Ng H.K.* Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // *Int. J. Anal. Chem.* 2010. V. 2010. № 398381. <https://doi.org/10.1155/2010/398381>
11. *Hawthorne S.B., Grabanski C.B., Martin E., Miller D.J.* Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: Recovery, selectivity and effects on sample matrix // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 892. P. 421. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00091-1)
12. *Ling W., Rui S., Yongxin L., Sun C.* Sample preparation and analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2019. V. 24. № e00074. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00074>
13. *Темердашев З.А., Мусорина Т.Н., Червонная Т.А., Арутюнян Ж.В.* Возможности и ограничения методов твердофазной и жидкостной экстракции при определении полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды // *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. № 12. С. 1059. <https://doi.org/10.31857/S0044450221120136> (*Temerdashev Z.A., Musorina T.N., Chervonnaya T.A., Arutyunyan Z.V.* Possibilities and limitations of solid-phase and liquid extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 12. P. 1357.) <https://doi.org/10.31857/S0044450221120136>
14. *Федотов П.С., Малофеева Г.И., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я.* Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 3. С. 163. <https://doi.org/10.1134/S0044450219030046> (*Fedotov P.S., Malofeeva G.I., Savonina E.Y., Spivakov B.Y.* Solid-phase extraction of organic substances: Unconventional methods and approaches // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 3. P. 205.) <https://doi.org/10.1134/S1061934819030043>
15. *Portet-Koltalo F., Tian Y., Berger-Brito I., Benamar A., Boulang'e-Lecomte C., Machour N.* Determination of multi-class polyaromatic compounds in sediments by a simple modified matrix solid phase dispersive extraction // *Talanta.* 2021. V. 221. № 121601. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121601>
16. *Santana-Mayor A., Socas-Rodríguez B., Herrera-Herrera A.V., Rodríguez-Delgado M.A.* Current trends in QuEChERS method. A versatile procedure for food, environmental and biological analysis // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 116. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.018>
17. *Perestrelo R., Silva P., Porto-Figueira P., Pereira J.A.M., Silva C., Medina S., Câmara J.S.* QuEChERS – fundamentals, relevant improvements, applications and future trends // *Anal. Chim. Acta.* 2019. V. 1070. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.036>
18. *Темердашев З.А., Мусорина Т.Н., Овсепян С.К., Корпакова И.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в почвах и донных отложениях с пробоподготовкой по технике QuEChERS // *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. № 5. С. 462. <https://doi.org/10.31857/S0044450222050164> (*Temerdashev Z.A., Musorina T.N., Ovsepyan S.K., Korpakova I.G.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and bottom sediments by gas chromatography–mass spectrometry with QuEChERS sample preparation // *J. Anal. Chem.* 2022. V. 77. № 5. P. 595.) <https://doi.org/10.31857/S0044450222050164>
19. *Huang Y., Wei J., Song J., Chen M., Luo Y.* Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors // *Chemosphere.* 2013. V. 92. P. 1010. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.035>
20. *Manousi N., Zachariadis G.A.* Recent advances in the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples // *Molecules.* 2020. V. 25. № 2182. <https://doi.org/10.3390/molecules25092182>
21. *Gimeno R.A., Altelaar A.F.M., Marcé R.M., Borrull F.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons

- and polycyclic aromatic sulfur heterocycles by high-performance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detection in seawater and sediment samples // *J. Chromatogr. A*. 2002. V. 958. P. 141. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)00386-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(02)00386-2)
22. Yamada T.M., Souza D.A., Morais C.R., Mozeto A.A. Validation of a method for the analysis of PAHs in bulk lake sediments using GC-MS // *J. Chromatogr. Sci.* 2009. V. 47. № 9. P. 794. <https://doi.org/10.1093/chromsci/47.9.794>
 23. Тимердашев З.А., Мусорина Т.Н., Червонная Т.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в почвах и донных отложениях с применением техники дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. С. 702. <https://doi.org/10.31857/s0044450220080150> (Тимердашев З.А., Мусорина Т.Н., Червонная Т.А. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and bottom sediments by gas chromatography–mass spectrometry using dispersive liquid–liquid microextraction // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 8. P. 1000.) <https://doi.org/10.31857/s0044450220080150>
 24. ГОСТ 26213–2021 Почвы. Методы определения органического вещества. М.: ФГБУ “РСТ”, 2021. 11 с.
 25. ГОСТ 12536–2014 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Стандартинформ, 2019. 19 с.
 26. ГОСТ 5180–2015 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М.: Стандартинформ, 2016. 21 с.
 27. ГОСТ 33850–2016 Почвы. Определение химического состава методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. М.: Стандартинформ, 2019. 16 с.
 28. ГОСТ 21216–2014 Сырье глинистое. Методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2015. 43 с.
 29. Белицина Г.Д., Васильевская В.Д., Гришина Л.А. Почвоведение. Ч. 1. Почва и почвообразование. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.
 30. *USS Working Group WRB: World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports. FAO, Rome, 2015. 203 p.*
 31. Hwang S., Ramirez N., Cutright T.J., Ju L.-K. The role of soil properties in pyrene sorption and desorption // *Water Air Soil Pollut.* 2003. V. 143. P. 65. <https://doi.org/10.1023/A:1022863015709>
 32. Földvári M. Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice. Budapest, 2011. 180 p.
 33. Neilson A.H. The Handbook of Environmental Chemistry V. 3 Part I. PAHs and Related Compounds. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. 385 p.
 34. Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C., Lee. S.C. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. CRC Press, 2006. 840 p.
 35. Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J.C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects // *Environ. Int.* 2013. V. 60. P. 71.
 36. Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior // *Water Air Soil Pollut.* 1991. V. 60. P. 279. <https://doi.org/10.1007/BF00282628>
 37. Purcaro G., Moret S., Conte L.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons / *Encyclopedia of Food and Health* / Eds. Caballero B., Finglas P., Toldrá F. Elsevier Ltd., 2016. P. 406. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384947-2.00550-x>
 38. Voutsas E. Estimation of the Volatilization of Organic Chemicals from Soil. Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues. Elsevier B.V., 2007. P. 205. <https://doi.org/10.1016/b978-044452707-3/50013-6>
 39. Delle Site A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review // *J. Phys. Chem. Ref.* 2001. V. 30. № 1. P. 187. <https://doi.org/10.1063/1.1347984>
 40. Nanuam J., Zuddas P., Sawangwong P., Pachana K. Modeling of PAHs adsorption on Thai clay minerals under seawater solution conditions // *Procedia Earth Planet. Sci.* 2013. V. 7. P. 607. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.004>
 41. Zemanek J. Low-resistivity hydrocarbon-bearing sand reservoirs // *SPE Form Eval.* 1989. V. 4. P. 515. <https://doi.org/10.2118/15713-pa>
 42. Пиковский Ю.И., Коротков Л.А., Смирнова М.А., Ковач Р.Г. Лабораторно-аналитические методы при определении углеводородного состояния почв (обзор) // *Почвоведение*. 2017. № 10. С. 1165. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17100070>
 43. Lau E.V., Gan S., Ng H.K. Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // *Int. J. Anal. Chem.* 2010. V. 2010. № 398381. <https://doi.org/10.1155/2010/398381>
 44. Чекмарев А.С., Скворцов А.В., Сулейманова А.З., Хацринов А.И., Байгузин Ф.А., Петухова Е.А. Ультразвуковая обработка глинистого сырья // *Вестн. Казанского технолог. ун-та*. 2010. № 8. С. 277.