



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11868

Одновременная дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция и ГХ-МС-определение ПХБ и ПАУ в природных водах

Зауаль Ахлоевич Темердашев ,

Татьяна Артемовна Червонная, Татьяна Николаевна Мусорина

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, arttat718@gmail.com 

Аннотация. Объектом исследования данной работы являются полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полиароматические углеводороды (ПАУ) – суперэкоксиканты и широко распространенные органические загрязнители природных вод. Опасность их заключается в острой токсичности, кумулятивном действии и отдаленных последствиях на живые организмы, степень загрязненности водной экосистемы оценивают по содержаниям индикаторных соединений, из ПАУ таковыми являются 16, ПХБ-7 поллютантов. Оценка содержания этих суперэкоксикантов при их одновременном присутствии в природных водах – актуальная задача экологического мониторинга для получения достоверной информации об уровне загрязненности акватории. Целью данного исследования является оценка возможности дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции (DLLME) полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов и ГХ-МС определение в природных водах при совместном присутствии. Для достижения поставленной цели изучили особенности одновременного извлечения и определения ПАУ и ПХБ из природных вод. Выбранный диапазон определяемых концентраций аналитов обусловлен встречающимися в литературе данными экологического мониторинга и предельно допустимыми концентрациями (ПДК) исследуемых компонентов в природных водах. Схожесть применяемых вариантов извлечения и детектирования ПАУ и ПХБ позволила обосновать подход к выбору универсальной схемы пробоподготовки при одновременном извлечении и ГХ-МС определении обоих классов аналитов. Изучили возможности модификаций DLLME-извлечения ПАУ и ПХБ, различающихся способом диспергирования и природой экстрагента, сочетающихся с хроматомасс-спектрометрическим определением аналитов. Одновременного извлечения суперэкоксикантов достигали применением DLLME с бинарным диспергирующим агентом – 500 мкл ацетона + 500 мкл ацетонитрила и 150 мкл хлороформа в качестве экстрагента. Хлороформный экстракт после DLLME-извлечения аналитов без перерастворения использовали при ГХ-МС определении 16 ПАУ и 7 ПХБ на специфической капиллярной колонке длиной 60 м с привитой фазой 5%-полисиарилен+95%-диметилполисилоксана при постепенном нагреве термостата от 60 до 290°C. Использование режима заданных ионов (SIM) повысило надежность идентификации компонентов в матрицах природных вод. Изучили возможность взаимного влияния экотоксикантов на их извлечение при совместном присутствии. Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция с бинарным диспергирующим агентом обеспечила одновременное извлечение аналитов на уровне 80-97%. Предложенная схема анализа позволила проводить ГХ-МС определение 16 ПАУ и 7 ПХБ при совместном присутствии в природных водах в широком диапазоне концентраций (0.02-40 мкг/дм³) с точностью 7-18% (ПАУ), 11-18% (ПХБ). Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости для ПАУ находились в диапазонах 3.1-6.5%, 4.3-7.7%, соответственно, а для ПХБ 2.8-5.3%, 3.4-6.0%.

Ключевые слова: полиароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, одновременное извлечение, дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция, природная вода.

Для цитирования: Темердашев З.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н. Одновременная дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция и ГХ-МС-определение ПХБ и ПАУ в природных водах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1069-1079. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11868>



Original article

A simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS determination of PCBs and PAHs in nature waters

Zauul A. Temerdashev[✉], Tatiana A. Chervonnaya, Tatiana N. Musorina

Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, arttat718@gmail.com [✉]

Abstract. The subject of this study is polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – super ecotoxicants and widely distributed organic pollutants in natural waters. Their danger lies in acute toxicity, cumulative action, and long-term effects on living organisms. The degree of water ecosystem pollution is assessed based on the levels of indicator compounds, with 16 PAHs and 7 PCBs. Assessing the levels of these super ecotoxicants when they are simultaneously present in natural waters is an urgent task of ecological monitoring in order to obtain reliable information about the pollution level of the water body. The aim of this study is to evaluate the possibility of dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) of PCBs and PAHs and GC-MS determination in natural waters in their simultaneous presence. To achieve the set goal, the peculiarities of simultaneous extraction and determination of PAHs and PCBs from natural waters were studied. The selected range of analyte concentrations was determined based on literature data on environmental monitoring and the maximum allowable concentrations (MAC) of the investigated components in natural waters. The similarity of the applied methods for extraction and detection of PAHs and PCBs allowed for the justification of the approach to selecting a universal sample preparation scheme for simultaneous extraction and GC-MS determination of both classes of analytes. The possibilities of modifications of DLLME extraction of PAHs and PCBs, differing in dispersion method and nature of the extractor, were studied in combination with chromatographic-mass spectrometric determination of the analytes. Simultaneous extraction of super-toxicants was achieved by applying DLLME with a binary dispersant – 500 µl acetone + 500 µl acetonitrile and 150 µl chloroform as the extractor. The chloroform extract after DLLME extraction of the analytes without re-dissolution was used for GC-MS determination of 16 PAHs and 7 PCBs on a specific 60 m long capillary column with a 5% polyarylene + 95% dimethylpolysiloxane stationary phase with gradual heating of the thermostat from 60 to 290°C. Using the selected ion monitoring (SIM) mode increased the reliability of component identification in matrices of natural waters. The possibility of mutual influence of ecotoxicants on their extraction in the presence of each other was studied. Dispersive liquid-liquid microextraction with a binary dispersant provided simultaneous extraction of analytes at a level of 80-97%. The proposed analysis scheme allowed for GC-MS determination of 16 PAHs and 7 PCBs in the presence of each other in natural waters over a wide range of concentrations (0.02-40 µg/L) with an accuracy of 7-18% (PAHs) and 11-18% (PCBs). The relative standard deviations of repeatability and reproducibility for PAHs were in the ranges of 3.1-6.5% and 4.3-7.7%, respectively, and for PCBs 2.8-5.3% and 3.4-6.0%.

Keywords: polyaromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, simultaneous extraction, dispersive liquid-liquid microextraction, natural waters.

For citation: Temerdashev Z.A., Chervonnaya T.A., Musorina T.N. A simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS determination of PCBs and PAHs in nature waters. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1069-1079. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11868>

Введение

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полиароматические углеводороды (ПАУ) являются суперэкоотоксикантами и широко распространенными органическими загрязнителями природных вод. Данные экологических мониторингов свидетельствуют о возможности их одновременного присутствия в природных водах, особенно в индустриально-развитых регионах [1, 2]. Значительная

опасность ПАУ и ПХБ заключается в острой токсичности, их кумулятивном действии и отдаленных последствиях на живые организмы. Данные суперэкоотоксиканты в природных водах распространены неравномерно, от сотых долей до 1000 нг/дм³ и более [3-5]. Для большинства индивидуальных ПАУ и ПХБ в России нет ПДК, за исключением бенз[а]пирена, три- и пентахлорбифенилов [6].



Степень загрязненности исследуемой водной экосистемы оценивают по содержаниям индикаторных соединений. Из ПАУ таковыми являются 16 поллютантов – нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз[а]антрацен, хризен, бенз[б]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен и индено[1,2,3–с,d]пирен [7]. Среди ПХБ индикаторными соединениями определены ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-180, как наиболее часто встречающиеся в объектах окружающей среды, а также диоксиноподобный ПХБ-118 [8].

Для определения суперэкоксикантов в природных водах применяют газовую хроматомасс-спектрометрию (ГХ-МС) [9-11], обеспечивающую эффективное разделение большого количества изомеров и высокую надежность идентификации. Действующие аттестованные методики определения суперэкоксикантов преимущественно предусматривают экстракцию и концентрирование аналитов, очистку экстракта и хроматографирование [12-13]. В исполнении они трудо- и времязатратны, сопровождаются значительными потерями аналитов, что отражается на метрологических характеристиках определения ПАУ или ПХБ в природных водах. В настоящее время разрабатываются подходы, предполагающие одновременное определение ПАУ и ПХБ, повышающие информативность и экспрессность анализа вод [14, 15]. Авторы [16] показали возможность твердофазной экстракции обоих классов суперэкоксикантов со степенью извлечения ПХБ от 80 до 100%, а ПАУ – до 90%.

Повышение чувствительности, воспроизводимости и экспрессности определения аналитов достигают применением различных вариантов микроэкстракции [17]. Одновременная твердофазная микроэкстракция ПАУ и ПХБ из

вод показана на волокнах с полидиметилсилоксановыми покрытиями [18, 19], а также нанесенном на магнитную мешалку покрытии с последующей термодесорбцией аналитов [20]. В последнем случае степени извлечения четырнадцати ПАУ с тремя и более ароматическими кольцами варьировали от 73 до 91%, а шести ПХБ – от 48 до 83%.

Перспективным подходом извлечения и концентрирования органических загрязнителей с учетом требований зеленой химии является дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (DLLME), обеспечивающая минимизацию объемов используемых органических реагентов [21, 22]. Различные модификации данного вида экстракции применяют для извлечения хлорорганических пестицидов, ПАУ и ПХБ, различающиеся способом диспергирования и природой экстрагента, сочетающиеся с другими способами пробоподготовки и методами последующего детектирования аналитов [23-28]. Органический растворитель (экстрагент) и смешивающийся с водой и экстрагентом диспергирующий агент в традиционном варианте DLLME резко вводят в анализируемую пробу, в этих условиях равновесное состояние достигается в течение 3 минут благодаря большой площади поверхности контакта между экстрагирующим растворителем и пробой воды [22]. В качестве экстрагента для извлечения ПАУ и ПХБ в большей степени применяют хлорорганические растворители – тетрахлорэтилен, хлороформ, дихлорметан, хлорбензол, а диспергирующего агента – ацетон, метанол, ацетонитрил [22, 23, 29]. Авторы [30] достигли высокой эффективности извлечения ПАУ различной молекулярной массы из вод использованием бинарного диспергирующего агента (ацетон + ацетонитрил).

Применяемые подходы для извлечения и детектирования ПАУ и ПХБ схожи, что позволяет предположить возможность

универсализации пробоподготовки при одновременном извлечении и ГХ-МС определении обоих классов аналитов. Целью данного исследования является оценка возможности DLLME-извлечения полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов и их ГХ-МС определение в природных водах при совместном присутствии.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. Для проведения исследования применяли растворители: хлороформ (ACS reagent grade, $\geq 99.8\%$ purity – Acros Organic, Belgium); ацетонитрил (gradient grade, $\geq 99.9\%$), ацетон (HPLC grade, $\geq 99.8\%$), гексан (ACS reagent grade, $\geq 99.5\%$) фирмы Sigma-Aldrich (USA) и Merck (Germany), ультрачистую воду, подготовленную на установке Milli-Q system (Millipore, Bedford, MA, USA).

В работе использовали стандартные образцы полихлорбифенилов – смесь ПХБ (ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153, и ПХБ-180), ПХБ-118 в изооктане с концентрацией каждого аналита 10 мкг/см^3 (Dr. Ehrenstorfer, Germany). В качестве внутреннего стандарта применяли ПХБ-166 в изооктане с концентрацией 10 мкг/см^3 (Dr. Ehrenstorfer, Germany).

Определение ПАУ проводили с использованием стандартных растворов индивидуальных соединений в ацетонитриле – нафталина, флуорена, аценафтена, аценафтилена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, хризена, бенз[б]флуорантена, бенз[к]флуорантена, бенз[а]пирена, дибенз[а, h]антрацена и бенз[g, h, i]перилена (НПО «Экрос», Санкт-Петербург, Россия); аналитические стандарты ПАУ в циклогексане – индено[1,2,3-с, d]пирен, бенз[е]пирен (Sigma-Aldrich, США). Бенз[е]пирен использовали в качестве внутреннего стандарта. Концентрация каждого ПАУ в растворах составляла 200 мкг/мл , кроме стандартов дибенз[а, h]антрацена, бенз-

[g, h, i]перилена, бенз[е]пирена и индено[1,2,3-с, d]пирена, в которых концентрация аналитов была 100 мкг/см^3 .

Оборудование. Для проведения хроматографических исследований применяли систему, включающую хроматограф и моноквадрупольный масс-спектрометрический детектор «Shimadzu GCMS-QP2020» (Япония). Ультразвуковую обработку образцов проводили на установке «Гранд 57-35» (Россия). Хлороформный экстракт отделяли центрифугой С 2201 «Liston» (Россия). Для идентификации аналитов использовали интегрированные библиотеки масс-спектров «Wiley8» и «NIST-17.1» и времена удерживания индивидуальных стандартных растворов ПАУ и ПХБ.

ГХ/МС определение ПАУ и ПХБ в воде. ГХ/МС определение аналитов проводили при температурном программировании термостата: $60^\circ\text{C}/1 \text{ мин}$ – нагрев $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ – $170^\circ\text{C}/3 \text{ мин}$ – нагрев $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ – $280^\circ\text{C}/8 \text{ мин}$ – нагрев $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ – $290^\circ\text{C}/25 \text{ мин}$. Повышения чувствительности и минимизацию влияния матрицы достигали в режиме мониторинга заданных ионов SIM: ПХБ – 252, 296, 326, 360, 392; ПАУ – 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278. Разделения аналитов достигали на капиллярной колонке «Zebron-5ms», 60 м , 0.25 мм x 0.25 мкм с привитой фазой – 5%-полисиарилен+95%-диметилполисилоксана. Интегрирование пиков хроматограмм проводили программным обеспечением GCMSsolution Version 4.45.

Экстракция аналитов. К 10 см^3 не содержащей определяемые компоненты воды добавляли стандартные растворы ПХБ и ПАУ в соотношении 1:1, 1:5 и 1:10, соответственно. Затем в раствор вносили по 100 нг внутренних стандартов – ПХБ-166 и бенз[е]пирен, шприцем на 2 см^3 резко вносили смесь для DLLME с бинарным диспергирующим растворите-

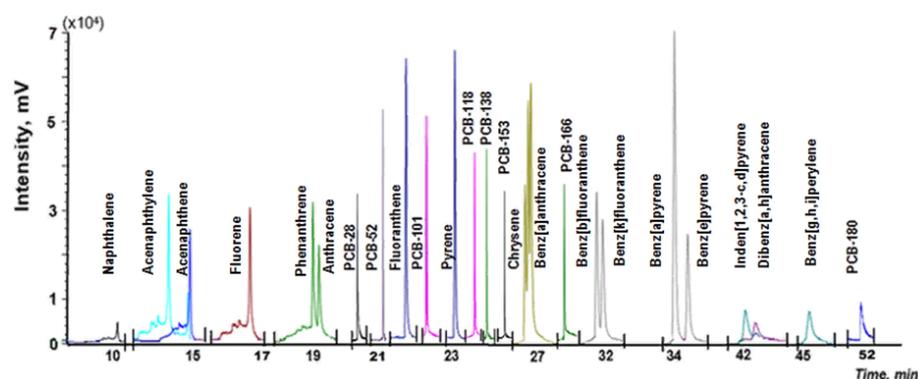


Рис. 1. ГХ-МС хроматограмма гексанового раствора смеси ПАУ и ПХБ с концентрацией каждого 0.05 мкг/см^3 , ПХБ-166 и бенз[е]пирен – внутренние стандарты
 Fig. 1. GC-MS chromatogram of a hexane solution of a mixture of PAHs and PCBs with a concentration of 0.05 mcg/cm^3 each, PCBs-166 and benz[e]pyrene – internal standards

лем состава – 150 мкл хлороформа (экстрагент), 500 мкл ацетона и 500 мкл ацетонитрила (диспергирующая смесь). Экстракционную систему встряхивали, проводили ультразвуковую обработку в течение 6 мин при 35 кГц. Полученную смесь центрифугировали 2 минуты со скоростью вращения ротора центрифуги 2600 об/мин. для отделения и последующего хроматографирования органической фазы.

Обсуждение результатов

ГХ-МС определение ПАУ и ПХБ различного строения при совместном присутствии в природных водах. Хлороформный экстракт после DLLME-извлечения аналитов без перерастворения использовали для их ГХ-МС определения, что упростило процедуру анализа. Эффективное хроматографическое разделение 17 ПАУ и 8 ПХБ достигали применением специфической капиллярной колонки длиной 60 м с привитой фазой 5%-полисиарилен+95%-диметилполисилоксана при постепенном нагреве термостата в 3 этапа от 60 до 290°C (рис. 1). Использование режима заданных ионов (SIM) повысило надежность идентификации определяемых компонентов в сложных матрицах природных вод.

После подготовки проб воды к анализу проводили ГХ-МС определение ПАУ и

ПХБ по градуировочному графику с использованием стандартных образцов. Были установлены коэффициенты корреляции (R^2), близкие к 0.99, а также пределы обнаружения ($\text{П}_{\text{обн}}$, 3σ) и определения ($\text{П}_{\text{опр}}$, 10σ). В этих условиях возможно определение нафталина, аценафтена, аценафтилена и флуорена на уровне 0.01 мкг/дм^3 , а фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз[а]антрацена, бенз[а]пирена, бенз[к]флуорантена, бенз[б]флуорантена, хризена, дибенз[а,һ]антрацена и бенз[g,һ,i]перилена – на уровне 0.0075 мкг/дм^3 . Пределы определения ПХБ в водах оказались на уровне от 0.02 мкг/дм^3 .

Экстракция ПАУ и ПХБ при совместном присутствии с использованием DLLME. DLLME-извлечение ПХБ из вод в оптимизированных условиях с использованием экстракционной смеси – хлороформ, дихлорметан, четыреххлористый углерод, изопропиловый и этиловый спирты, ацетон и этилацетат, позволяет экстрагировать в хлорорганический растворитель аналиты со степенями извлечения 90-105% и проводить их ГХ-МС определение на уровне от 0.025 мкг/дм^3 [31]. Для уменьшения количества применяемых органических растворителей в качестве диспергирующего агента для DLLME предложена бинарная смесь – ацетон+ацетонитрил [30], которая отвечает концепции зеленой химии. Данная

Таблица 1. Степени извлечения ПХБ из образцов природной воды
 Table 1. Extraction degree of PCB from natural water samples

С _{ПАУ} , мкг/дм ³	С _{ПХБ} , мкг/л	Степень извлечения, %						
		ПХБ- 28	ПХБ- 52	ПХБ- 101	ПХБ- 118	ПХБ- 138	ПХБ- 153	ПХБ- 180
0.02	0.02	85±3	83±1	82±2	81±6	83±1	80±3	81±2
	0.1	83±3	86±1	86±2	85±6	81±1	85±3	82±2
	0.2	88±3	89±1	84±2	80±6	84±1	82±4	83±2
0.4	0.4	84±3	88±1	86±2	83±6	85±1	84±3	82±2
	2	88±3	91±1	84±2	83±6	84±1	83±4	82±2
	4	88±3	87±1	87±2	85±3	82±1	82±4	83±2
4	4	87±3	88±1	85±2	83±3	83±1	81±4	85±2
	20	84±3	85±1	84±2	81±4	80±1	83±3	81±1
	40	81±2	79±1	73±2	74±5	71±1	70±4	73±2

схема экстракции оказалась универсальной ввиду высокой эффективности извлечения ПАУ различной молекулярной массы (91-99%) из природных вод.

С учетом полученных результатов рассмотрели применимость одновременного DLLME-извлечения ПАУ и ПХБ из образцов природных вод с использованием диспергирующего агента – ацетон+ацетонитрил. Для этого провели серию экспериментов в оптимизированных условиях, включающих добавление к 10 см³ образца воды смеси для микроэкстракции – 150 мкл хлороформа, 500 мкл ацетона и 500 мкл ацетонитрила, ультразвуковую обработку в течение 6 минут при 35 кГц и последующее центрифугирование в течение 2 минут и 2600 об/мин. Возможность совместного экстрагирования ПАУ и ПХБ из вод оценивали на модельных образцах природной воды, содержащих 0.02, 0.4 и 4 мкг/дм³ каждого ПАУ, куда вносили смесь исследуемых ПХБ в эквивалентных отношениях. Выбранный диапазон концентраций аналитов обусловлен наиболее часто встречающимися в литературе данными экологического мониторинга природных вод [3, 4] и ПДК по исследуемым компонентам. Результаты проведенных экспериментов показали отсутствие мешающего влияния аналитов – степени извлечения ПАУ (91-99%) были близки к полученным ранее данным [30]. По ПХБ этот показатель составил, %: ПХБ-28 (81-88), ПХБ-52 (80-91), ПХБ-

101 (82-87), ПХБ-118, ПХБ-138 и ПХБ-153 (80-85), ПХБ-180 (81-85).

По степени извлечения ПХБ (81-91%) такая схема уступает данным методики одновременного определения 22 аналитов (90-105%), учитывающей индивидуальные особенности их извлечения [31], но в этих условиях достигается одновременное DLLME-извлечение ПХБ и ПАУ из вод. Можно было полагать, что при одновременном присутствии этих экотоксикантов возможно влияние ПХБ ввиду большего их сродства к хлорорганическому экстрагенту при совместном извлечении с ПАУ. Для оценки возможности такого влияния проводили серию экспериментов с пяти- и десятикратными избытками ПХБ по отношению к нижнему (С_{ПАУ}= 0.02 мкг/дм³), среднему (С_{ПАУ}= 0.4 мкг/дм³) и верхнему (С_{ПАУ}= 4 мкг/дм³) уровню содержания ПАУ (таблица 1). При содержаниях ПАУ на уровне 0.02, 0.4 и 4 мкг/дм³ в воде и высоких концентрациях ПХБ (до 20 мкг/дм³) снижение степеней извлечения всех исследуемых компонентов не наблюдали.

При десятикратном избытке ПХБ (40 мкг/дм³) уменьшались степени извлечения всех ПАУ на 10-15% (рисунок 2а), в этих условиях также снижались степени извлечения ПХБ на 6-11% (рисунок 2б).

В условиях сильно загрязненных суперэкоксикантами природных вод объема

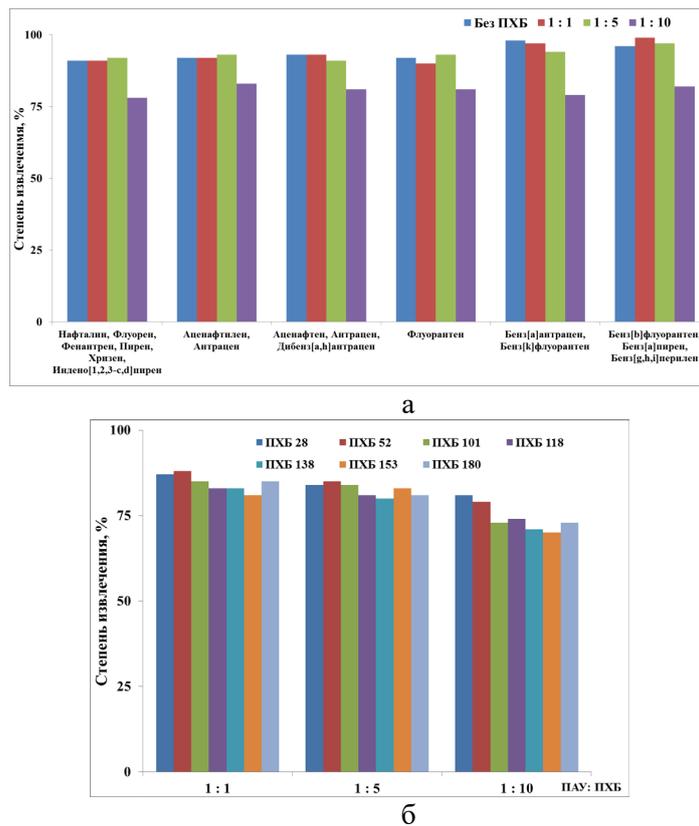


Рис. 2. Степени DLLME-извлечения экотоксикантов в условиях соэкстракции при различных соотношениях (а – ПАУ, б – ПХБ)
 Fig. 2. Extraction degree of DLLME of ecotoxikants under conditions of co-extraction at different ratios (a – PAHs, b – PCBs)

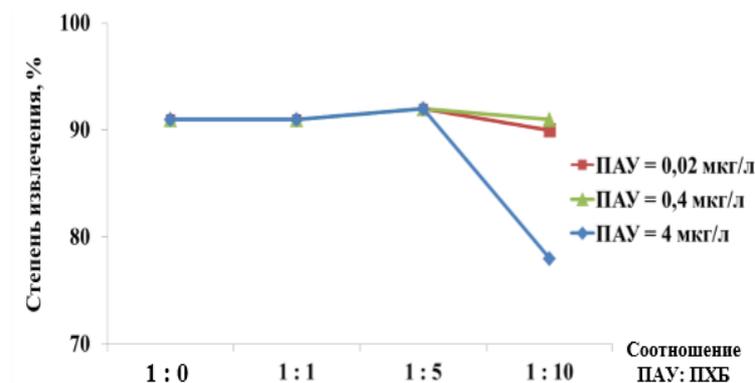


Рис. 3. Зависимость степени DLLME-извлечения суммы ПАУ (от 0.02 до 4 мкг/дм³) от суммарного содержания ПХБ в воде
 Fig. 3. Dependence of the degree of DLLME extraction of the amount of PAHs (from 0.02 to 4 mcg/l) on the total content of PCBs in water

капли экстрагента становится недостаточно для извлечения ПАУ и ПХБ (рис. 3). В случае, когда концентрация аналитов выше 20 мкг/дм³, можно провести экстракцию в два этапа и по результатам ана-

лиза первого и второго экстрактов рассчитать суммарную концентрацию аналитов до 40 мкг/дм³.

Предлагаемая схема анализа позволяет определять аналиты при совместном присутствии в природных водах в широком

Таблица 2. Метрологические показатели методики ГХ-МС-определения в водах с одновременным DLLME – извлечением ПАУ и ПХБ

Table 2. Metrological indicators of the GC-MS determination technique in waters with simultaneous DLLME extraction of PAHs and PCBs

Аналиты	Повторяемость (n=16), %		Воспроизводимость (n=6), %		Точность, %
	0.05 мкг/дм ³	20 мкг/дм ³	0.05 мкг/дм ³	20 мкг/дм ³	
ПХБ-28	5.7	5.1	6.5	6.1	18
ПХБ-52	6.1	5.6	6.9	6.3	15
ПХБ-101	4.8	4.5	6.1	6.0	15
ПХБ-118	4.7	4.5	5.7	5.5	14
ПХБ-138	5.0	4.4	5.8	5.3	15
ПХБ-153	4.3	4.0	5.3	5.0	12
ПХБ-180	4.8	4.2	5.6	5.2	11
Нафталин	6.9	6.5	7.7	7.0	17
Аценафтен	6.3	6.2	7.3	6.8	18
Флуорен	5.5	5.3	6.8	6.3	16
Аценафтилен	5.7	5.2	6.2	6.1	15
Фенантрен	5.1	4.8	6.3	6.2	16
Антрацен	5.2	4.9	6.4	6.0	14
Флуорантен	4.8	5.0	5.7	5.2	14
Пирен	5.0	4.8	6.0	5.8	13
Бенз[а]антрацен	4.4	4.4	6.3	6.0	12
Хризен	4.3	4.3	5.5	5.2	10
Бенз[б]флуорантен	3.9	4.5	4.9	4.3	9
Бенз[к]флуорантен	3.8	4.0	4.7	4.5	11
Бенз[а]пирен	4.0	3.8	4.9	4.4	7
Дибенз[а,h]антрацен	3.1	3.7	4.3	4.0	8
Бенз[g,h,i]перилен	3.5	3.7	4.3	4.1	9
Индено[1,2,3-c,d]пирен	3.7	3.5	4.2	3.9	8

диапазоне концентраций (0.02-40 мкг/дм³), т.е. ниже и значительно выше ПДК.

Повторяемость результатов анализа методики оценивали по 16 параллельным определениям в модельных образцах вод для двух уровней концентраций – 0.05 и 20 мкг/дм³ каждого аналита. Показатели воспроизводимости оценивали по результатам шестидневного эксперимента на этих уровнях концентраций ПАУ и ПХБ (таблица 2). Относительные стандартные отклонения (ОСКО) повторяемости для ПАУ находились в диапазоне 3.1-6.5%, для ПХБ 2.8-5.3%, воспроизводимости 4.3-7.7% (ПАУ), 3.4-6.0% (ПХБ), точность определения аналитов 7-18% (ПАУ), 11-18% (ПХБ).

Как видно, определение ПАУ и ПХБ при совместном присутствии в природ-

ных водах может быть реализовано с использованием дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции с бинарным диспергирующим агентом с последующим ГХ-МС детектированием.

Заключение

Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция аналитов с бинарным диспергирующим агентом (ацетон+ацетонитрил) обеспечила их одновременное извлечение на уровне 80-97%. Разработанная схема анализа позволила проводить ГХ-МС определение 16 ПАУ и 7 ПХБ при совместном присутствии в природных водах в диапазоне 0.02-40 мкг/дм³ с точностью 7-18% (ПАУ), 11-18% (ПХБ).



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы/References

1. Manodori L., Gambaro A., Piazza R., Ferrari S., Stortini A.M., Moret I., Capodaglio G. PCBs and PAHs in sea-surface microlayer and sub-surface water samples of the Venice Lagoon (Italy), *Mar. Pollut. Bull.*, 2006; 52(2): 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.08.017>

2. Verweij F., Booij K., Satumalay K., Van der Molen N., Van der Oost R. Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp, *Chemosphere.*, 2004; 54(11): 1675-1689. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.002>

3. Yang J., Qadeer A., Liu M., Zhu J.-M., Huang Y.-P., Du W.-N., Wei X.-Y. Occurrence, source, and partition of PAHs, PCBs, and OCPs in the multiphase system of an urban lake, Shanghai, *Appl. Geochemistry.*, 2019; 106: 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.023>

4. Han D., J. Currell M. Persistent organic pollutants in China's surface water systems, *Sci. Total Environ.*, 2017; 580: 602-625. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.007>

5. Yang Y., Chen Z., Zhang J., Wu S., Yang L., Chen L., Shao Y. The challenge of micropollutants in surface water of the Yangtze River, *Sci. Total Environ.*, 2021; 780: 146537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146537>

6. SanPiN 1.2.3685-21 Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya. Available at: Ofitsial'nyi internet-portal pravovoi informatsii www.pravo.gov.ru. <https://docs.cntd.ru/document/573500115>.

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

N 0001202102030022. (accessed 3 February 2021). (In Russ.)

7. Environmental Protection Agency. Health Effects Assessment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH); EPA 540/1-86-013; Environmental Criteria and Assessment Office: Cincinnati, OH, USA, 1984; 1-61.

8. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls / IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2013: Lyon, France). (IARC monographs on the valuation of carcinogenic risks to humans; vol. 107). 510 p

9. Guo L., Tan S., Li X., Lee H. K. Fast automated dual-syringe based dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples, *J. Chromatogr. A.*, 2016; 1438: 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.008>

10. Liu Q., Xu X., Wang L., Lin L., Wang D. Simultaneous determination of forty-two parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons using solid-phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry in drinking water, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2019; 181: 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.011>

11. Kuzukiran O., Yurdakok-Dikmen B., Totan F. E., Celik C., Orhan E. C., Bilir E. K., Kara E., Filazi A. Analytical Method Development and Validation for Some Persistent Organic Pollutants in Water and Sediments by Gas Chromatography Mass Spectrometry, *Int. J. Environ. Res.*, 2016; 10: 401-410.

12. PND F 14.1:2:3:4.204-04. Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod metodika



izmerenii massovykh kontsentratsii khlororganicheskikh pestitsidov i polikhlorirovannykh bifenilov v probakh pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vod metodom gazovoi khromatografii. Federal'naya sluzhba po nadzoru v sfere prirodopol'zovaniya. 2018. 31 p. (In Russ.)

13. FR. 1.31.2019.33863. Massovaya kontsentratsiya politsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov v probakh pit'evykh, prirodnykh (presnykh i morskikh) i ochishchennykh stochnykh vod. Metodika izmerenii metodom gazovoi khromatogrammasspektrometrii. Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Kubanskii gosudarstvennyi universitet». 2018. 12 p. (In Russ.)

14. Ololade I. A., Arogunrerin I. A., Oladoja N. A., Ololade O. O., Alabi A. B. Concentrations and Toxic Equivalency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyl (PCB) Congeners in Groundwater Around Waste Dumpsites in South-West Nigeria, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2021; 80(1): 134-143. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00790-3>

15. Temerdashev Z. Musorina T. Chervonnaya T. 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; 76(12): 1357-1370. <https://doi.org/10.1134/S1061934821120133>

16. Wolska L., Rawa-Adkonis M., Namiesnik J. Determining PAHs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005; 382(6): 1383-1397. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3280-7>

17. Lorenzo-Parodi N., Kaziur W., Stojanović N., Jochmann A. M., Torsten C.

Schmidt Solventless microextraction techniques for water analysis, *TrAC.*, 2019; 113: 321-331. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.071>

18. Karacık B., Okay O.S., Henkelmann B., Pfister G., Schramm K.-W. Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments, *Mar. Pollut. Bull.*, 2013; 70: 258-265. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.031>

19. Wang J., Bi Y., Pfister G., Henkelmann B., Zhu K., Schramm K.-W. Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD), *Chemosphere.*, 2009; 75(8): 1119-1127. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.016>

20. Pérez-Carrera E., León León V. M., Gómez Parra A., González-Mazo E. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.*, 2007; 1170(1-2): 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.013>

21. Hashemi B., Zohrabi P., Kim K.-H., Shamsipur M., Deep A., Hong J. Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants, *TrAC.*, 2017; 97: 83-95. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.014>

22. Rezaee M. Assadi Y. Hosseini M.-R.M. Aghaee E. Ahmadi F. Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction, *J. Chromatogr. A.*, 2006; 1116(1-2): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>

23. Ozcan S., Tor A., Aydın M.E. Determination of selected polychlorinated biphenyls in water samples by ultrasound-assisted emulsification-microextraction and gas



- chromatography-mass-selective detection, *Anal. Chim. Acta.*, 2009; 647(2): 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.037>
24. Ozcan S. Analyses of polychlorinated biphenyls in waters and wastewaters using vortex-assisted liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Sep. Sci.*, 2011; 34(5): 495-600. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000623>
25. Yurdakok-Dikmen B., Kuzukiran O., Filazi A., Kara E. Measurement of selected polychlorinated biphenyls (PCBs) in water via ultrasound assisted emulsification-microextraction (USAEME) using low-density organic solvents, *J. Water. Health.*, 2016; 14(2): 214-222. <https://doi.org/10.2166/wh.2015.177>
26. Tan, Y.H. Chai, M.K. Wong, L.S. A review on extraction solvents in the dispersive liquidliquid microextraction, *Malays. J. Anal. Sci.*, 2018; 22(2): 166-174. <https://doi.org/10.17576/mjas-2018-2202-01>
27. Farajzadeh M.A., Afshar M.M.R., Aghanassab M. Deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction, *Anal. Methods.*, 2016; 8(12): 2576-2583. <https://doi.org/10.1039/C5AY03189C>
28. Makos P., Przyjazny A., Boczkaj G. Hydrophobic deep eutectic solvents as “green” extraction media for polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples, *J. Chromatogr. A*, 2018; 1570: 28-37. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.07.070>
29. Rezaeia F., Bidari A., Birjandi A.P., Hosseini M.R.M., Assadi Y. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water, *J. Hazard. Mater.*, 2008; 158(2-3): 621-627. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.005>
30. Temerdashev Z., Prasad S., Musorina T., Chervonnaya T., Arutyunyan Z. Simultaneous Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Determination of Different Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water, *Molecules.*, 2022; 27: 8586. <https://doi.org/10.3390/molecules27238586>
31. Temerdashev Z., Chervonnaya T., Musorina T., Shpigun O. A new scheme of dispersive liquid-liquid microextraction of polychlorinated biphenyls having different degrees of chlorination from waters with subsequent identification by gas chromatography coupled with mass spectrometry, *Microchem. J.*, 2023; 194: 109321. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109321>

Информация об авторах / Information about the authors

З.А. Темердашев – заведующий кафедрой аналитической химии, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Т.Н. Мусорина – старший научный сотрудник, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Т.А. Червонная – аспирант кафедры аналитической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Z.A. Temerdashev – head of the department of analytical chemistry, grand Ph.D (chemistry), Kuban State University, Krasnodar, Russia, E-mail: temza@kubsu.ru

T.N. Musorina – Senior Researcher, Ph.D (chemistry), Kuban State University, Krasnodar, Russia, E-mail: mustatnik@yandex.ru

T.A. Chervonnaya – the postgraduate student, department of analytical chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, E-mail: arttat718@gmail.com

Статья поступила в редакцию 22.11.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 06.12.2023.

The article was submitted 22.11.2023; approved after reviewing 04.12.2023; accepted for publication 06.12.2023.