МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ АРКТИКИ

УДК 543.63
БАК 02.00.02

Косяков Д.С.¹, Ульяновский Н.В.¹, Мазур Д.М.^{1, 2},
Лебедев А.Т.^{1, 2}, a.lebedev@org.chem.msu.ru

¹ САФУ им. М.В.Ломоносова;

² МГУ им. М.В.Ломоносова.

Арктический регион находится в центре внимания исследователей [1] и представляет собой зону особого стратегического интереса России в связи с перспективами освоения природных ресурсов и быстрым изменением глобального климата. В течение длительного времени в российской Арктике ведется активная хозяйственная деятельность: добыча различных полезных ископаемых, заготовка и переработка древесины, вылов рыбы и морепродуктов, а в акватории морей Северного Ледовитого океана развито судоходство. В регионе расположен космодром Плесецк, откуда производятся регулярные запуски космических аппаратов. Повышенная активность человека негативно влияет на хрупкую северную природу, при этом усилия, прилагаемые для контроля экологической обстановки в регионе, очевидно недостаточны. Даже при нынешней активности человека проявляются негативные эффекты, связанные с накоплением отходов добывающей промышленности, деятельностью предприятий металлургии, энергетики, лесохимического комплекса, утилизацией атомных подводных лодок и пусками ракет. Адекватная оценка влияния антропогенного воздействия на арктические экосистемы и прогнозирование возможных изменений должны опираться на объективные и максимально полные данные о состоянии окружающей среды. Тем не менее вопросы химического загрязнения арктического региона, компонентного состава и трансформации загрязняющих веществ в условиях полярного климата остаются малоизученными. Ситуация осложняется процессами глобального переноса экотоксикантов в высокие широты с воздушными массами [2, 3] и последующим их накоплением за счет эффекта "холодного пальца" (cold finger effect) [4].

В статье представлен краткий обзор важнейших итогов реализации проекта "Совершенствование методологии масс-спектрометрического скрининга, идентификации и определения приоритетных загрязнителей арктических экосистем", реализованного в 2017–2019 годах.

Существующая нормативная и методическая база мониторинга химического загрязнения арктических территорий и акваторий морей Северного Ледовитого океана не соответствует сложившейся ситуации и современному уровню экоаналитических исследований. Она часто опирается на устаревшие методы исследования и анализа, а также предусматривает контроль крайне узкого круга параметров, не отражающих реальную картину техногенного влияния. В связи с этим важная роль в арктических исследованиях должна отводиться разработке, совершенствованию и применению в экологическом мониторинге новых методов анализа, позволяющих проводить скрининг и идентификацию тысяч загрязняющих веществ в различных объектах окружающей среды в следовых концентрациях, надежно определять целевые компоненты в сложных матрицах и устанавливать природу новых потенциально опасных ксенобиотиков.

Очевидно, что среди таких методов главенствующее положение занимает масс-спектрометрия [5, 6].

Применение наиболее современных методов масс-спектрометрии высокого разрешения в сочетании с одномерной и двумерной газовой хроматографией для решения задач поиска, идентификации и определения экотоксикантов в атмосфере в западном секторе Арктики являлось важнейшей составляющей проекта "Совершенствование методологии масс-спектрометрического скрининга, идентификации и определения приоритетных загрязнителей арктических экосистем", реализованного в 2017–2019 годах в Центре коллективного пользования научным оборудованием "Арктика" (ЦКП НО "Арктика" Северного (Арктического) федерального университета (<https://narfu.ru/science/ccu/>)) в рамках гранта Российского научного фонда. Выполненные коллективом про-

Рис.1. Точки отбора проб воздуха (красный маркер) и снега (синий маркер) в западном секторе Арктики

екта под руководством проф. А.Т.Лебедева работы включали экспедиционные исследования с отбором проб, анализ образцов атмосферного воздуха и снега, модельные лабораторные эксперименты для установления источников поступления в атмосферу некоторых загрязняющих веществ, а также оценку и интерпретацию полученных данных. В настоящей статье представлен краткий обзор выполненных исследований, важнейших итогов реализации проекта и полученных результатов, часть из которых опубликована в ряде статей [7–9].

ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ

Важнейшей проблемой изучения Арктического региона является его труднодоступность. Эта проблема была преодолена благодаря реализации в САФУ научно-образовательного проекта "Арктический плавучий университет" (https://narfu.ru/science/expeditions/floating_university/), в рамках которого осуществляются ежегодные экспедиции в западном секторе Арктики на исследовательском судне Росгидромета "Профессор Молчанов". Другим

направлением полевых работ стал регулярный отбор проб снега на территории Национального парка "Русская Арктика", располагающегося на архипелагах Земля Франца-Иосифа и Новая Земля (северная часть), в рамках договора о сотрудничестве и совместных исследований с сотрудниками парка.

В 2017–2019 годах было отобрано и проанализировано более 100 образцов арктического снега и несколько десятков образцов воздуха (рис.1).

Образцы воздуха объемом 2 л отбирали на предварительно кондиционированные сорбционные трубки Universal при помощи аспиратора ActiVOC (Markes, Великобритания) со скоростью прокачки 0,1 л/мин. Чтобы исключить влияние загрязнения, источником которого является экспедиционное судно, отбор преимущественно проводился в ходе высадок на побережье вдали от населенных пунктов при направлении ветра в сторону моря. Часть проб воздуха отбирали с борта судна с наветренной стороны. Непосредственно после отбора проб сорбционные трубки герметично закрывали и хранили при температуре -20°C .

Рис.2. Системы ГХ/МСВР Orbitrap ExactiveGC с термодесорбером UnityXR (а) и ГХ-ГХ/МСВР Pegasus GC-HRT⁺ 4D (б) в лабораториях ЦКП НО "Арктика"

Пробы снега массой 2–3 кг отбирали в предварительно подготовленные герметичные стеклянные емкости и транспортировали в лабораторию в замороженном состоянии, чтобы исключить бактериальное загрязнение. После оттаивания 1 л талой воды подвергали последовательной экстракции тремя порциями (20 мл) дихлорметана из щелочной и кислой сред с дальнейшим объединением полученных экстрактов и упариванием в токе азота высокой чистоты до объема 1 мл в соответствии с методикой Агентства по защите окружающей среды США EPA 8270. Для полуколичественного определения аналитов использовали внутренний стандарт – смесь дейтерированных полициклических ароматических углеводородов.

АНАЛИЗ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

При определении летучих органических соединений (ЛОС), которые не могут эффективно концентрироваться в матрице снега или теряются в ходе пробоподготовки на стадиях упаривания растворителя, наиболее рациональной стратегией служит термодесорбционный (ТД) анализ. За счет возможности инъекции практически всей массы аналитов, собранных в сорбционной трубке, этот метод позволяет достичь исключительно низких пределов обнаружения. Нами использована система, состоящая из газового хроматографа Trace 1310 и масс-спектрометра высокого разрешения (МСВР) на основе орбитальной ионной ловушки Exactive GC (Thermo Scientific, США) (рис.2а). Десорбция аналитов осуществлялась в оптимизированных условиях в токе высокочистого

гелия путем нагрева до 280°C в течение 10 минут в термодесорбере Unity XR (Markes, Великобритания). Ввод в ГХ/МС-систему осуществлялся путем нагрева криофокусирующей ловушки (тип сорбента – General purpose carbon) до 320°C. Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке HP-5MS (Agilent, США) 30 м×0,25 мм, 0,25 мкм. Калибровку системы проводили в соответствии с методом EPA 8260 путем введения в сорбционную трубку 1 мкл стандартной смеси 8260 MegaMix (Restek, США) с разными концентрациями 76 ЛОС. Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения TraceFinder (Thermo Scientific, США). Для исключения получения ложноположительных результатов за счет сорбции на трубке контролируемых соединений в ходе хранения и транспортировки одновременно анализировались образцы сравнения, находившиеся в тех же условиях, что и исследуемые пробы. Результаты их анализа показали отсутствие значимых количеств аналитов.

Несмотря на кажущуюся простоту арктического снега как аналитической матрицы, решение задач целевого поиска и масс-спектрометрической идентификации полуволетучих микрополлютантов в таких средах представляет собой серьезный вызов для современной аналитической химии. Это связано с экстремально низкими концентрациями загрязняющих веществ, их разнообразием и, как следствие, трудностью получения качественных масс-спектров аналитов из-за наложения сигналов посторонних компонентов, в том числе следовых примесей в растворителях, реагентах, а также загрязнений посуды, блидинга хроматографических колонок и пр. Для преодоления указанных трудностей

Рис.3. Реконструированная по точным массам аналитов ТД-ГХ/МСВР-хроматограмма образца атмосферного воздуха, отобранного на мысе Канин Нос, побережье Баренцева моря

нами использован метод двумерной ГХ/МСВР, позволяющий, с одной стороны, достичь полного разделения компонентов сложных смесей с получением чистых масс-спектров, с другой – обеспечить высокую надежность идентификации с использованием дополнительной информации об элементных составах аналитов на основе их точных масс.

Анализ дихлорметановых экстрактов снега проводили с использованием системы ГХ-ГХ/МСВР Pegasus GC-HRT⁺ 4D (LECO, США) с планарным многоотражательным времяпролетным масс-анализатором (разрешение 25 000, М/ДМ) и четырехструйным термомодулятором на основе элементов Пельтье, обеспечивающим эффективное криофокусирование аналитов с летучестью на уровне пентана и ниже (рис.2б). Двумерное хроматографическое разделение проводили с использованием комбинации неполярной капиллярной колонки Rxi-5ms (первое измерение), 30 м×0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм, и умеренно полярной Rxi-17ms (второе измерение), 1 м×0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм (Restek, США). Использовали следующую температурную программу термостата: основная колонка – изотерма 40°C (2 мин), подъем до 300°C со скоростью 5°C/мин, изотерма 5 мин; в колонке второго измерения температура поддерживалась на 35°C выше, чем в первичной колонке. Период модуляции составлял 6 с, температуры трансферной линии и ионного источника – 320°C и 250°C соответственно. Использовали ионизацию электронами (70 эВ). Масс-спектры регистрировали в диапазоне

m/z 15–1000 с частотой 200 Гц при непрерывной калибровке шкалы масс по перфтортрибутилмину с обеспечением точности определения величин m/z не хуже 1 ppm. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл в режиме деления потока (Split 5:1). Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения ChromaTOF-HRT (LECO, США).

ЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ АРКТИКИ

Сочетание термодесорбционного метода ввода пробы с использованием масс-анализатора высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки позволило достичь исключительно низких пределов обнаружения ЛОС на уровне 0,01–0,1 нг на сорбционную трубку, что эквивалентно концентрации в атмосферном воздухе 5–50 нг/м³. Пример хроматограммы образца атмосферного воздуха представлен на рис.3. Во всех контролируемых аналитах обнаруживается порядка 30 соединений, при этом их концентрация варьируется в широком диапазоне от нижних пределов определяемых концентраций до нескольких мкг/м³ (табл.1).

Наибольшее содержание в атмосферном воздухе арктических территорий характерно для таких загрязняющих веществ, как фенол, толуол, ксилолы, бензол и т.д. Данные компоненты являются продуктами неполного сгорания углеводородного топлива и могут поступать в атмосферу в результате хозяйственной деятельности человека на исследуемой территории, а также переноситься с материковой части суши с воздушными

Табл.1. Летучие органические соединения в атмосферном воздухе западной Арктики, частота их обнаружения и уровни концентраций по данным ТД-ГХ/МСВР анализа

Компонент	Время удерживания, мин	Доля положительных результатов, %	Диапазон концентраций, нг/м ³
Тетрагидрофуран	2,40	40	5–50
Бензол	2,71	85	20–450
Тетрахлорметан	2,73	100	125–350
1,2-Дихлорпропан	3,24	92	7–17
Дибромметан	3,26	100	10–35
1,4-Диоксан	3,31	55	50–440
Метилметакрилат	3,36	40	20–120
Толуол	4,58	93	5–1200
Тетрахлорэтилен	5,80	100	5–20
Этилбензол	7,66	40	7–80
m-Ксилол	7,97	70	5–200
Бромформ	8,65	93	16–60
Стирол	8,69	62	5–75
o-Ксилол	8,72	62	6–370
Кумол	9,67	23	15–200
Пропилбензол	10,72	23	35–300
Мезитилен	11,23	40	5–40
Фенол	11,63	100	130–410
1,2,4-Триметилбензол	11,97	46	8–155
Изобутилбензол	12,44	30	5–20
Цимол	12,91	40	5–20
Бензиловый спирт	13,16	100	9–29
o-Крезол	13,70	69	5–10
n-Бутилбензол	13,79	23	20–30
m- и p-Крезол	14,31	93	15–60
Нафталин	17,21	54	5–31
2-Метилнафталин	19,87	62	5–45
1- Метилнафталин	20,23	46	5–35

массами. Большой интерес вызывает обнаружение во всех исследуемых пробах значительных количеств бензойной кислоты (время удерживания 16,60 мин), которая в некоторых пробах дает наиболее интенсивный хроматографический пик.

Ее присутствие в воздухе уже обнаруживалось ранее при исследовании состава атмосферных аэрозолей на территории архипелага Шпицберген и Гренландии [10] и может объясняться окислением ароматических углеводородов в атмосфере преимущественно в результате антропогенных факторов.

ПОЛУЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В АРКТИЧЕСКОМ СНЕГЕ

Снег представляет собой уникальную депонирующую матрицу, способную накапливать разнообразные полулетучие загрязнители, присутствующие в воздухе, и концентрировать их на своей поверхности за счет сорбции и конденсации паров. В связи с этим снег представляет собой перспективный объект исследования при решении задач нецелевого скрининга загрязнения атмосферы. Он обладает неоспоримыми преимуществами по сравнению с атмосферным воздухом в плане возможности отбора необходимых количеств образца, получения усредненных по времени проб, простоты процедуры пробоподготовки [11, 12].

Методология пробоотбора, пробоподготовки и анализа образцов снега с использованием техники двумерной ГХ/МСВР разработана ранее и успешно апробирована при исследовании различных регионов, в том числе территории Москвы, где было идентифицировано более пятисот органических соединений [12, 13].

Несмотря на высокую чистоту арктического снега по сравнению со снегом промышленных и густонаселенных районов, исследование образцов с островов архипелага Новая Земля методом ГХ/МСВР позволило обнаружить более 200 индивидуальных соединений, при этом переход к двумерному хроматографическому разделению (ГХ-ГХ/МСВР) привел к повышению числа детектируемых аналитов до 500

NDT Russia

20-я Международная выставка
оборудования
для неразрушающего контроля

27-29
октября
2020

Москва,
Крокус Экспо

Организатор — компания МВК
Офис в Санкт-Петербурге

МВК Международная
Выставочная
Компания

+7 (812) 380 6010/00
ndt@mvk.ru

Получите бесплатный
электронный билет на сайте:

ndt-russia.ru

12+

Рис.4. ГХ-ГХ/МСВР-хроматограмма образца снега, отобранного на побережье залива Макка (архипелаг Новая Земля)

(рис.4). Даже в образцах снега с наиболее близкого к Северному полюсу архипелага Земля Франца-Иосифа удалось обнаружить порядка 100 соединений.

Наиболее важная с экологической точки зрения группа идентифицированных соединений включает приоритетные загрязняющие вещества (список Агентства по защите окружающей среды, США). Целевой анализ показал присутствие в исследуемых пробах десяти таких соединений (табл.2).

Среди идентифицированных соединений отдельного внимания заслуживают следующие загрязняющие вещества или их классы.

Трибромметан. Хотя присутствие в исследуемых пробах трибромметана (бромформа) на первый взгляд выглядело довольно сомнительным, точная масса молекулярного иона ($\text{C}\text{H}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br} - m/z\ 251,7595$, погрешность определения массы 1,75 ppm) и изотопное распределение подтвердили правильную идентификацию этого соединения. Появление бромформа в различных водных средах обычно связывается с его естественным происхождением, а не с антропогенными факторами. Синтез естественного бромформа в открытых океанах в основном осуществляется фитопланктоном, который содержит фермент бромпероксидазу. Этот фермент участвует в реакции окисления бромид-аниона в присутствии H_2O_2 до молекулярного брома, действующего как галогенирующий реагент для растворенных органических соединений. Поскольку мы не наблюдали других галогенированных соединений чисто антропогенного происхождения, разумно полагать, что обнаруженный бромформ действительно относился к природным источникам.

Фенолы. Появление фенолов, включая бензиловый спирт, представляется вполне логичным, поскольку они относятся к широко распространенным загрязняющим веществам и могут быть перенесены в арктические районы с юга. Эти вещества осаждаются на поверхности снега в результате эффекта "холодного пальца" и из-за низкой температуры сохраняются в снегу в течение длительного времени. Более того, они могут быть продуктами окислительных бактериальных или физико-химических процессов, происходящих непосредственно в атмосфере [14–17]. Следует отметить, что экспериментально определенные уровни фенола довольно высоки и приближаются к ПДК для рыбохозяйственных водоемов (1 мкг/л), а в некоторых случаях даже превышают его.

Фталаты. Фталаты – одни из самых распространенных ксенобиотиков в окружающей среде в наши дни. Подобные соединения очень стабильны, широко используются в качестве пластификаторов, поэтому их обнаруживают в природных объектах во всем мире. В арктических образцах надежно определяется диметилфталат (табл.2), а в пробах снега, отобранных на архипелаге Земля Франца-Иосифа, в незначительных количествах детектируются также диэтил- и дибутилфталат. Преобладание диметилфталата может быть объяснено его высокой летучестью по сравнению с другими представителями данного класса соединений (температура кипения 283°C), а также активным использованием в различных репеллентах от комаров и других насекомых.

Полициклические ароматические углеводороды. Как ни странно, в изученных пробах не было обнаружено значительных количеств ПАУ. Большинство были исключены из рассмотрения, поскольку они присутствовали в образцах сравнения, хотя и в очень низких концентрациях. Единственными ПАУ, обнаруженными в более высоких концентрациях в пробах снега, отобранных на мысе Желания, были флуорантен и пирен. Этилнафталин был обнаружен как единственный представитель алкилированных ПАУ. Помимо упомянутых представителей ПАУ, были обнаружены лимонен и пинен (природные соединения растительного происхождения), а также тетрагидро- и декагидронафталин (составляющие топлив). Другие соединения этого класса либо присутствовали в количествах ниже предела обнаружения, либо были окислены.

Триэтилфосфат. Триэтилфосфат – единственный представитель фосфорорганических соединений, присутствующий в образцах снега, хотя в природных водах в окрестностях г. Архангельска нами были обнаружены трифенилфосфат, трис-(2-хлорэтил)фосфат и некоторые

другие. Триэтилфосфат используется в промышленности как пластификатор, растворитель, антипирен, катализатор и т. д. Он все чаще встречается в окружающей среде, будучи одним из загрязняющих веществ, уровень концентраций которых в воздухе ежегодно увеличивается. Поскольку триэтилфосфат является наиболее летучим в этой группе распространенных фосфоорганических соединений (температура кипения 215°C), наиболее вероятен его атмосферный перенос на большие расстояния.

Кислородсодержащие соединения. Подавляющее большинство идентифицированных соединений относится к классу кислородсодержащих, то есть к продуктам окисления различных углеводов. Одна группа соединений включает 5 жирных кислот и 3 жирных эфира, причем наибольший вклад имеют кислоты с малыми молекулярными массами (бутановая, пентановая, гексановая), которые могут рассматриваться как биогенные соединения, продукты гидролиза липидов или продукты окисления алифатических углеводов. Отсутствие других жирных кислот с более длинной углеродной цепью, вероятно, обусловлено высоким уровнем деградации углеводов в условиях интенсивного ультрафиолетового облучения в течение полярного дня, а также возможностью биodeградации. Другая обнаруженная группа кислородсодержащих соединений содержит производные фурана. Ее появление может быть связано с деградацией целлюлозы или других углеводов во время сжигания биомассы или пиролиза, например, в ходе лесных пожаров. Среди индивидуальных кислородсодержащих соединений можно отметить этил-4-этоксibenзоат, трибутилцитрат, трибутилацетилцитрат и триацетин или триацетилглицерин. Первое соединение используется для ингибирования полимеризации альфа-олефинов, другие два – как красители и пластификаторы в пластиковых и резиновых изделиях, в качестве альтернативы фталатам. Триацетин широко используется как пластификатор, растворитель, пищевая добавка. Еще одно специфическое применение триацетина связано с изготовлением топливных присадок, обладающих антидетонационным эффектом. Особенно активно он используется при производстве топлив, предназначенных для применения при низких температурах. Последний источник можно рассматривать как наиболее вероятный для арктических регионов.

Гликоли. Наиболее широко представленная группа соединений, обнаруженных в арктических образцах, идентифицированы библиотекой NIST 14 как полиэтиленгликоли или этоксилированные гликоли. Степень сходства с библиотечными спектрами во всех случаях довольно высока, а соответствующие хроматографи-

ческие пики весьма интенсивны. Сначала мы полагали, что их наличие в исследованных пробах вызвано загрязнением моющими средствами из лабораторной посуды. Однако эти соединения не присутствовали в соответствующих бланках и определенно представляли собой компоненты образцов снега. Для установления их происхождения нами использованы данные, полученные недавно Рэем с соавт. [18]. Изучая продукты долговременной трансформации углеводов в Мексиканском заливе методом масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса (ИЦР-МС), они обнаружили многочисленную группу полиоксигенированных углеводов со степенью ненасыщенности 0, что означает отсутствие двойных связей или циклов в их структуре. Авторы объяснили образование этих соединений в основном физико-химической и частично микробиологической трансформацией алифатических углеводов со стохастическим внедрением атомов кислорода в алифатическую цепь. По всей видимости, мы имеем дело с аналогичным классом органических соединений, образование которых может происходить под действием УФ-облучения.

Азотсодержащие соединения. Азотсодержащие соединения, найденные в наибольшем количестве отобранных образцов, были идентифицированы как N,N-диметилформамид и амиды жирных кислот. Обнаружение последних, хотя и в невысоких концентрациях, – довольно интересный факт, поскольку недавно нами установлено присутствие галогенированных жирных амидов в качестве нового класса побочных продуктов дезинфекции воды [19]. Эти галогенированные производные жирных амидов регистрируются, в частности, в водопроводной воде Архангельска. Среди амидов жирных кислот преобладает олеамид, за которым следуют другие длинноцепочечные гомологи. Аналогичное распределение описано ранее в литературе для образцов ледяного керна и в аэрозольных твердых частицах. Присутствие длинноцепочечных амидов жирных кислот в окружающей среде может быть обусловлено природными или антропогенными источниками. К первым относятся наземные растения и микроводоросли. Олеамид, который является более лабильным по сравнению с другими ненасыщенными гомологами, может указывать на недавний биогенез и выступать в качестве биомаркера проксимального растительного покрова в ледяной шапке. Антропогенным источником может быть сжигание биомассы (жирные кислоты и воски).

Очень необычная пара соединений была обнаружена в образцах снега с архипелага Земля Франца-Иосифа – N,N-диметилциклогексиламин и диметил-

Табл.2. Среднее содержание приоритетных загрязнителей в пробах арктического снега, нг/кг

Соединение	Место отбора						
	Залив Макка	Остров Вайгач	Залив Иностранцева	Мыс Желания	Мыс Белый Нос	Залив Русская Гавань	Земля Франца-Иосифа
Пиридин	360	50	-	23	53	-	-
Бромформ	1,5	0,3	-	3,3	0,3	-	-
Фенол	175	610	20	63	10	63	-
Бензиловый спирт	100	41	6	20	34	13	-
3-Метилфенол	11	12	30	4	8	7	-
Дихлорбутен	15	23	0,7	-	-	-	-
3,4-Диметилфенол	-	205	-	3	-	-	-
Диметилфталат	55	40	10	30	40	30	120
Флуорантен	1,5	2	2	20	4	0,7	-
Пирен	1,5	2	2	11	0,7	-	-

бензиламин. Оба вещества были идентифицированы по высоким показателям сходства с использованием масс-спектральной библиотеки NIST17. Точное измерение массы молекулярных и структурно важных фрагментных ионов также соответствовало элементному составу предполагаемого иона. После обнаружения данных соединений полученные хроматограммы подвергались целевому поиску аналитов с характеристическими фрагментными ионами m/z 58,0651 ($C_3H_8N^+$). Помимо двух упомянутых выше аминов, на экстрагированной хроматограмме обнаружился интенсивный пик, который предположительно соответствует длинноцепочечному диметилалкиламину. Выявленные N,N-диметилалкиламины – типичные промышленные соединения. Так, N,N-диметилбензиламин служит многоцелевым химическим веществом, используемым в сельском хозяйстве, при производстве покрытий, пластмасс, красителей для текстиля, пигментов и др.

Пробы снега, отобранные на архипелаге Шпицберген, содержат диэтилцианамид и диэтилкарбамоилхлорид. Первое соединение широко используется в органическом синтезе для получения полимерных материалов, а второе служит реагентом для получения ряда ядохи-

микатов, а также активно используется в производстве шин. Ранее это соединение и некоторые его производные, включая металлоорганические соединения, были обнаружены в снеге, отобранном в Москве. Оба ксенобиотика характеризуются высокой токсичностью, при этом диэтилкарбамоилхлорид обладает канцерогенными и мутагенными свойствами и относится к высокоопасным соединениям.

Исключительно интересно и неожиданно обнаружение во многих образцах снега из различных районов западной Арктики пиридина – высокотоксичного соединения из перечня приоритетных экотоксикантов. Точная масса молекулярного иона (C_5H_5N , m/z 79,0416 – погрешность определения массы 0,64 ppm) и время удерживания, совпадающее со стандартом пиридина, не оставляют сомнений в правильной идентификации. Содержание пиридина (табл.2) составляет десятки, а в некоторых случаях и сотни нг/кг, при этом источник поступления этого соединения в атмосферу до сих пор не был выяснен. Интригующим является тот факт, что пиридин и его алкильные производные в последнее время обнаруживались нами в атмосферном воздухе различных регионов планеты – центральной России, Франции и Чили [12, 14, 20, 21], что говорит о наличии

ExpoCoating Moscow

18-я Международная выставка
материалов и оборудования
для обработки поверхности,
нанесения покрытий
и гальванических производств

**27-29
октября
2020**

Москва,
Крокус Экспо

Организатор — компания МВК
Офис в Санкт-Петербурге

МВК Международная
Выставочная
Компания

+7 (812) 380 6000
expocoating@mvk.ru

Получите бесплатный
электронный билет на сайте:

expocoating-moscow.ru

12+

Табл.3. Компонентный состав и объемы эмиссии пиридинов, образующихся при сгорании торфа, по данным ГХ-ГХ/МСВР-анализа

Соединение	CAS	Формула	m/z расч.	m/z эксп.	Δ m/z, ppm	Эмиссия, мг/кг
Пиридин	110-86-1	C ₅ H ₅ N	79,04165	79,0415	-1,9	26
2-Метилпиридин	109-06-8	C ₆ H ₇ N	93,05730	93,0572	-1,1	8,0
3-Метил-4-метилпиридин	108-99-6 108-89-4	C ₆ H ₇ N	93,05730	93,0572	-1,1	5,7
2,6-Диметилпиридин	108-48-5	C ₇ H ₉ N	107,07295	107,0729	-0,5	0,62
2-Этилпиридин	100-71-0	C ₇ H ₉ N	107,07295	107,0729	-0,5	1,4
2,5-Диметилпиридин	589-93-5	C ₇ H ₉ N	107,07295	107,0729	-0,5	4,4
2-Этенилпиридин	100-69-6	C ₇ H ₇ N	105,05730	105,0572	-0,9	0,29
2,4-Диметилпиридин	108-47-4	C ₇ H ₉ N	107,07295	107,0730	-0,5	1,2
2-Этил-6-метилпиридин	1122-69-6	C ₈ H ₁₁ N	121,08860	121,0884	-1,7	0,34
3,5-Диметилпиридин	589-93-5	C ₇ H ₉ N	107,07295	107,0729	-0,5	0,28
3-Метоксипиридин	7295-76-3	C ₆ H ₇ NO	109,05222	109,0522	-0,2	1,0
4-Пиридинкарбонитрил	100-54-9	C ₆ H ₄ N ₂	104,03690	104,0369	0,0	0,37
2,4,6-Триметилпиридин	108-75-8	C ₈ H ₁₁ N	121,08860	121,0885	-0,8	0,15
2,3,6-Триметилпиридин	1462-84-6	C ₈ H ₁₁ N	121,08860	121,0885	-0,8	0,04
2-Этил-5-метилпиридин	18113-81-0	C ₈ H ₁₁ N	121,08860	121,0884	-1,7	0,43
5-Этил-2-метилпиридин	104-90-5	C ₈ H ₁₁ N	121,08860	121,0886	0,0	0,06
2,4,5-Триметилпиридин	1122-39-0	C ₈ H ₁₁ N	121,08860	121,0885	-0,8	0,30
N-Метил-2-пиридинамин	4597-87-9	C ₆ H ₈ N ₂	108,06820	108,0570	-0,9	0,16
3-Пиридинкарбонитрил	100-54-9	C ₆ H ₄ N ₂	104,03690	104,0369	0,0	1,4
2,3,6-Триметилпиридин	1462-84-6	C ₈ H ₁₁ N	121,08860	121,0885	-0,8	0,02
3-Гидроксипиридин	109-00-2	C ₅ H ₅ NO	95,03657	95,0366	0,3	155
2,6-Диэтилпиридин	935-28-4	C ₉ H ₁₃ N	135,10425	135,1037	-1,1	0,08
3-Пиридиол-1-оксид	6602-28-4	C ₅ H ₅ NO ₂	111,03148	111,0314	-0,7	1,8
4-Гидроксипиридин	108-96-3	C ₅ H ₅ NO	95,03657	95,0365	-0,7	2,2
Всего						211

крупного глобального источника таких соединений. Предполагалось, что основная масса пиридинов поступает в атмосферу с продуктами сжигания топлива (уголь, дизель). В то же время, по последним данным, значительные объемы азотсодержащих соединений могут образовываться при неполном сгорании биомассы, в частности торфа, в результате масштабных пожаров.

Для проверки гипотезы нами проведен эксперимент по моделированию горения торфа арктической зоны в лабораторных условиях в специально изготовленном для этих целей аппарате. Среди более чем 1100 обнаруженных продуктов горения на двумерной хроматограмме (рис.5) идентифицированы пиридин и 24 его производных (табл.3). Среди соединений данного

класса преобладают пиридин и пиридиол, на долю которых приходится порядка 80% всех производных пиридина. Остальные компоненты представлены преимущественно различными метилпроизводными пиридина. Соотношения пиридина и его алкильных производных в выполненном нами модельном эксперименте близки к аналогичным величинам для реальных проб снега и дождевой воды, отобранных в различных регионах планеты. Суммарная эмиссия пиридинов при сгорании (тлении) торфа превышает 200 мг/кг, что означает выброс в атмосферу десятков тысяч тонн соединений данного класса в ходе торфяных мегапожаров. Эта величина сравнима с мировым производством пиридина и позволяет рассматривать торфяные пожары как основной источник пиридинов в земной атмосфере, в том числе в арктическом регионе.

Учитывая масштабы торфяных пожаров, в том числе на территории России, а также относительно низкие температуры тления торфа (500–600°C) и недостаток кислорода, способствующие образованию огромного количества продуктов неполного сгорания, биомасса торфа может рассматриваться как важнейший источник и многих других соединений, идентифицируемых в атмосферном воздухе высоких широт. Данная проблема требует дополнительных исследований, результаты которых позволят оценить реальный вклад природных и антропогенных источников в загрязнение Арктики.

Серьезные исследования загрязнения Российской части Арктики с помощью современных физико-химических методов анализа только начинаются. В настоящее время центр коллективного пользования "Арктика" в Архангельске обладает всеми возможностями

Рис.5. Экстрагированная двумерная ГХ-ГХ/МС/ВР хроматограмма продуктов сгорания торфа для пиридина и его производных.

для проведения экологических исследований на самом современном инструментальном уровне. Более активное использование различных вариантов масс-спектрометрии позволит в будущем составить список приоритетных экотоксикантов для Арктического региона, выявить новые антропогенные соединения, требующие внимания со стороны экологов. В частности, планируется активное применение мягких методов ионизации, включая электронный захват, продемонстрировавший высочайшую селективность и отличные результаты при установлении структур нитро- и галогенсодержащих соединений в ультрамалых концентрациях [22], а также методов ЖХ/МС для выявления нелетучих, полярных ксенобиотиков [23].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Cressey D.** Scientific challenges in the Arctic: Open water // *Nature*. 2011. V. 478. P. 174–177.
2. **Law K.S., Stohl A.** Arctic Air Pollution: Origins and Impacts // *Science*. 2007. V. 315. P. 1537–1540.
3. **Ma J., Hung H., Macdonald R.W.** The influence of global climate change on the environmental fate of persistent organic pollutants: A review with emphasis on the Northern Hemisphere and the Arctic as a receptor // *Global Planet. Change*. 2016. V. 146. P. 89–108.
4. **Poliakova O.V., Lebedev A.T., Hanninen O.** Organic pollutants in snow of urban and rural Russia and Finland // *Toxicological and Environmental Chemistry*. 2000. V. 75. P. 181–194.
5. **Lebedev A.T.** (Ed). *Comprehensive Environmental Mass Spectrometry* – ILM Publications. London, UK, 2012. 510 p.
6. **Lebedev A.T.** Environmental Mass Spectrometry // *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2013. V. 6. P. 163–189.
7. **Mazur D.M., Latkin T.B., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Y., Ul'yanovskii N.V., Kirilov A.G., Lebedev A.T.** Arctic snow pollution: A GC-HRMS case study of Franz Joseph Land archipelago // *Environmental Pollution*. 2020. V. 265. P. 114885.
8. **Lebedev A.T., Mazur D.M., Polyakova O.V., Kosyakov D.S., Kozhevnikov A.Y., Latkin T.B., Andreeva Yu. I., Artaev V.B.** Semi volatile organic compounds in the snow of Russian Arctic islands: Archipelago Novaya Zemlya // *Environmental Pollution*. 2018. V. 239. P. 416–427.
9. **Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Latkin T.B., Pokryshkin S.A., Berzhonskis V.R., Polyakova O.V., Lebedev A.T.** Peat burning – An important source of pyridines in the earth atmosphere // *Environmental Pollution*. 2020. V. 266. P. 115109.
10. **Hansen A.M.K., Kristensen K., Nguyen Q.T., Zare A., Cozzi F., Nøjgaard J.K., Skov H., Brandt J., Christensen J.H., Ström J., Tunved P., Krejci R., Glasius M.** Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: speciation, annual variation and concentration levels // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14. P. 7807–7823.

11. Lebedev A.T., Mazur D.M., Polyakova O.V., Hänninen O. Snow samples as markers of air pollution in mass spectrometry analysis / In: Armon R., Hänninen O. (eds). Environmental Indicators. Springer, Dordrecht, 2015. P. 515–541.
12. Лебедев А.Т., Полякова О.В., Мазур Д.М., Большов М.А., Серегина И.Ф. Оценка загрязнения атмосферы Москвы в зимний период методами масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 1. С. 5–15.
13. Mazur D.M., Polyakova O.V., Artaev V.B., Lebedev A.T. Novel pollutants in the Moscow atmosphere in winter period: Gas chromatography-high resolution time-of-flight mass-spectrometry study // Environmental Pollution. 2017. V. 222. P. 242–250.
14. Lebedev A.T., Polyakova O.V., Mazur D.M., Artaev V.B., Canet I., Lallement A., Vaitilingom M., Deguillaume L., Delort A.-M. Detection of semi-volatile compounds in cloud waters by GC-TOFMS. Evidence of phenols and phthalates as priority pollutants // Environ. Pollut. 2018. V. 241. P. 616–625.
15. Lallement A., Besaury L., Tixier E., Sancelme M., Amato P., Vignatier V., Canet I., Polyakova O.V., Artaev V.B., Lebedev A.T., Deguillaume L., Mailhot G., Delort A. Potential for phenol biodegradation in cloud waters // Biogeosciences. 2018. V. 15. P. 5733–5744.
16. Santoro R.J., Glassman I. A Review of Oxidation of Aromatic Compounds // Combust. Sci. Technol. 1979. V. 19. P. 161–164.
17. Leone J.A., Seinfeld J.H. Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog // Atmos Environ. 1985. V. 19. P. 437–464.
18. Ray P.Z., Chen H., Podgorski D.C., McKenna A.M., Tarr M.A. Sunlight creates oxygenated species in water-soluble fractions of Deepwater Horizon oil // J. Hazard Mater. 2014. V. 280. P. 636–643.
19. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Popov M.S., Latkin T.B., Lebedev A.T. Halogenated fatty amides – A brand new class of disinfection by-products // Water research. 2017. V. 127. P. 183–190.
20. Polyakova O.V., Artaev V.B., Lebedev A.T. Priority and emerging pollutants in the Moscow rain // Sci. Total Environ. 2018. V. 645. P. 1126–1134.
21. Cereceda F., Vidal V., Gonzalez Arancibia K., Lebedev A.T., Polyakova O.V., Artaev V.B., 2019. Emerging contaminants in Valparaíso, Chile rain water: changes in composition and concentration levels over fifteen years (2003-2017) // 67th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, USA, 2-6 June 2019.
22. Lebedev A.T., Mazur D.M., Artaev V.B., Tikhonov G.Y. Better screening of non-target pollutants in complex samples using advanced chromatographic and mass spectrometric techniques // Environ. Chem. Lett. 2020, <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01037-2>.
23. Mazur D.M., Harir M., Schmitt-Kopplin Ph., Polyakova O.V., Lebedev A.T. High field FT-ICR mass-spectrometry for molecular characterization of snowboard from Moscow regions. // Science of the Total Environment. 2016. V. 557–558. P. 12–19.

КНИГИ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волынский А.Б.

ISBN 978-5-8114-4394-9

Издательство "Лань", lanbook.com, 2020

Рассмотрены современные подходы к определению полного химического состава попутного нефтяного газа и газа сепарации, нестабильного (НГК) и стабильного газовых конденсатов, сжиженных углеводородных газов, широкой фракции легких углеводородов и дистиллятов, развитые в химико-аналитической лаборатории ООО "Газпром ВНИИГАЗ". Основное внимание авторов уделено методам определения углеводородного состава, включая высококипящие углеводороды, индивидуальных серосодержащих соединений, а также неорганических газов и метанола. Наряду с классическими подходами к анализу НГК рассмотрены газохроматографические методы, основанные на прямой подаче проб под давлением до 10 кПа. Методики анализа проб НГК в максимальной степени унифицированы с действующими международными стандартами. Рассмотрены расчеты состава пластового газа (сырье газоконденсатных месторождений) и определение примесей ртути в природном газе. Издание предназначено для аспирантов и студентов направлений подготовки и специальностей, входящих в УГСН "Химия", "Химические технологии", а также для широкого круга специалистов лабораторий нефтегазового профиля.

Приглашаем авторов и рекламодателей к сотрудничеству!

Основные рубрики журнала:

Химия и технология переработки нефти
Нефтехимия: технология, процессы
Аналитический контроль нефти и нефтепродуктов
Химмотология
Смазочные материалы и масла
Оборудование и приборы
Промышленная безопасность и экология
Автоматизация и операционная эффективность

Темы номеров на 2020 год:

Цифровизация и автоматизация
Катализаторы
Смазочные материалы и масла
Инновационные решения в технологиях нефтепереработки
Аналитический контроль нефти и нефтепродуктов
Промышленная безопасность и экология

Анонс свежего номера на сайте neftemir.ru

Мир нефтепродуктов - ведущий отраслевой научно-технический журнал по нефтехимии, нефтепереработке, аналитическому и экологическому контролю

ISSN 2071-5951

Входит в перечень ВАК и Chemical Abstracts

Периодичность - 6 номеров в год + спец.выпуски

Объем - 64 полосы, полностью цветное издание

Тираж - 2000 экз. (бумажная и электронная версии)

Главный редактор - Капустин В. М. — д-р техн. наук, профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина

Подписной индекс «Урал-Пресс» на 6 месяцев — 013408 на 12 месяцев — 013393

10% скидка на годовую подписку в редакции от 4-х экземпляров при оформлении в 2020 г. Подписка возможна с любого месяца

Контакты:

Шеф-редактор:

Воскресенская Кристиана

chief@neftemir.ru

+7 (921) 449-66-00

Помощник шеф-редактора:

Безель Марина

editor@neftemir.ru

Подписка:

Зырина Алёна

info@neftemir.ru

+7 (812) 313-54-14

Отраслевые мероприятия:

Бербенцева Елена

pr@neftemir.ru

+7 (911) 848-14-79