

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МАТРИЦЕ ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Волкова Е.В., Хуришудян Г.Н., Отраднова М.И., Рогачева С.М.*

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.*

С развитием методов анализа с малыми пределами определения веществ становится все более очевидна негативная для окружающей среды и здоровья человека роль соединений, обладающих канцерогенным и мутагенным воздействием в малых дозах. Известно, что подобные соединения обладают высокой кумулятивной способностью, устойчивостью в окружающей среде и вызывают резкое повышение чувствительности организма к другим ксенобиотикам [1]. Среди широко распространенных загрязнителей такого типа – полиароматические углеводороды, фосфор- и хлорорганические пестициды, нитрозамины, полихлорированные дифенилы и дибензодиоксины, дибензофураны и бисфенолы и др.

Важное место в этом списке занимают полиароматические углеводороды (ПАУ) благодаря исключительному многообразию соединений этого класса и возможности образования их практически на всех стадиях термических процессов [2]. Это как природные источники: вулканизм, лесные пожары, тектонические и гидротермальные проявления, так и антропогенные - сжигание твердых и жидких топлив, пиролизное разложение отходов, работа двигателей внутреннего сгорания и т.п. Помимо термических процессов источниками попадания ПАУ в окружающую среду является увеличение числа аварийных ситуаций при добыче и транспортировке энергоресурсов.

В список приоритетных ПАУ, утвержденный Агентством по охране окружающей среды США, включены 16 соединений (табл. 1) подлежащих обязательному контролю.

Как правило, ПАУ присутствуют в окружающей среде в следовых количествах. Поэтому подобные вещества удается идентифицировать только благодаря применению взаимно дополняющих методов, например, газожидкостная хроматография – масс-спектрометрия или высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с предварительной твердофазной или жидкость-жидкостной экстракцией (ГОСТ Р 51310-99), что требует длительного времени анализа и больших затрат на оборудование, расходные материалы и высокий уровень квалификации кадров.

Таким образом, с позиций экологического мониторинга актуальной является проблема организации экспресс-контроля ПАУ и других суперэкоотоксикантов. Поэтому перспективным является метод твердофазной люминесценции (ТФЛ), позволяющий сочетать сорбционное концентрирование вещества на твердой матрице с его последующим люминесцентным определением, обладающим высокой чувствительностью и не требующим применения сложной аппаратуры, непосредственно в фазе сорбента, минуя этап десорбции ПАУ органическим растворителем. Это обеспечивает значительное

увеличение чувствительности и селективности определения.

Целью данной работы является оценить возможность определения различных ПАУ на поверхности ДАЦ.

В работе использовали стандартные растворы ПАУ, представленных в табл.1, в дихлорметане. Рабочие растворы с концентрацией  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  г/л готовили последовательным разбавлением этих растворов этиловым спиртом до достижения концентрации, соответствующей растворимости в воде, далее – последовательным разбавлением водой.

В табл. 1 в сравнении приведены значения интенсивности флуоресценции ПАУ в водной среде и в твердой фазе ДАЦ в зависимости от концентрации вещества в анализе. Прочерк в таблице означает отсутствие значимого отличия сигнала от фона.

Таблица 1. Значения интенсивности флуоресценции ПАУ в водной среде и твердой фазе

№ п/п	Название соединения	$\lambda_{\text{возб.}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл.}}$ , нм	I <sub>фл.</sub> р-ра в водн.среды при содерж., г/л			I <sub>ТФЛ</sub> ПАУ – I <sub>ТФЛ</sub> фона при содерж., г/л		
				$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
Трициклические ПАУ									
1	Фенантрен	248	366	8,780	-	-	17,057	-	-
2	Флуорен	261	308	17,169	-	-	13,843	-	-
3	Антрацен	343	402	-	-	-	3,468	-	-
4	Аценафтен	290	324	2,195	-	-	2,154	-	-
5	Аценафтилен	292	324	-	-	-	-	-	-
Тетрациклические ПАУ									
6	Пирен	320	394	2,366	0,620	-	19,882	3,918	1,376
7	Флуорантен	287	460	1,785	0,378	-	23,271	1,512	-
8	Бенз(а)антрацен	288	390	не раств.	1,507	-	11,940	3,468	-
9	Хризен	264	368	1,302	-	-	-	-	-
Пентациклические ПАУ									
10	Бенз(а)пирен	296	408	7,164	0,894	-	52,307	5,137	1,060
11	Бенз(к)флуорантен	308	414	не раств.	0,516	-	7,018	2,671	0,433
12	Бенз(б)флуорантен	300	436	1,459	-	-	11,106	-	-
13	Бенз(е)пирен	290	401	1,056	-	-	18,572	-	-
14	Перилен	249	443	0,599	-	-	7,759	-	-
15	1,2-5,6-Дибензантрацен	299	398	0,980	-	-	4,541	-	-
Гексациклические ПАУ									
16	1,12-Бензперилен	300	410	0,366	-	-	3,976	-	-
17	Индено(1,2,3с,д)пирен	300	506	-	-	-	-	-	-

По результатам исследований установлено, что для всех ПАУ, за исключением флуорена и аценафтена, интенсивность ТФЛ сигнала гораздо

выше, чем интенсивность флуоресценции в водной среде. Чувствительность определения ПАУ с тремя циклами методом ТФЛ и в водной среде ограничена концентрацией порядка  $10^{-4}$  г/л. Большинство ПАУ с четырьмя циклами определяются методом ТФЛ в концентрациях порядка  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  г/л, отдельные представители (пирен) - во всем диапазоне исследуемых концентраций ( $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  г/л). Исключение из перечня исследованных ПАУ составляет хризен, для которого ТФЛ сигнал не получен. Большинство ПАУ с пятью циклами определяются методом ТФЛ в водной среде в концентрациях порядка  $10^{-4}$  г/л, отдельные представители (бенз(к)флуорантен и бенз(а)пирен) - во всем диапазоне исследуемых концентраций ( $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  г/л). Наименьшую сорбционную способность проявляют ПАУ с шестью циклами: интенсивность ТФЛ незначительна даже при наибольшей концентрации исследуемого диапазона  $10^{-4}$  г/л.

Таким образом, ПАУ с 3, 4, 5-ю циклами хорошо определяются при концентрациях  $10^{-4}$  г/л и выше, при низких концентрациях ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  г/л), – некоторые представители ПАУ с 4 и 5-ю циклами. Интенсивность ТФЛ ПАУ 5-ю циклами на высоких концентрациях больше, чем для ПАУ 4-мя циклами, на низких концентрациях – ситуация обратная. При уменьшении концентрации с  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  г/л ТФЛ падает быстрее у ПАУ с 5-ю циклами по сравнению с ПАУ с 4-мя. Возможно, различия в чувствительности ТФЛ определения ПАУ обусловлены различной способностью к сорбции на поверхности ДАЦ.

Наилучшая способность к сорбции на ДАЦ и ТФЛ зафиксирована для пирена и бензо(а)пирена. Т. к. бензо(а)пирен является индикатором токсичности всех ПАУ по стандартам РФ, метод ТФЛ перспективен для дальнейших исследований.

Результаты исследований получены при выполнении государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.1299.2014/К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mucoz, B. DNA damage caused by polycyclic aromatic hydrocarbons: mechanisms and markers / B. Mucoz, A. Albores // Selected topics in DNA repair / Edited by Prof. C. Chen. – Rijeka, InTech, 2011. – P. 125–144.
2. Zhang, Y. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004/ Y. Zhang, S. Tao// Atmospheric Environment. – 2009. – No. 43 – P. 812–819.
3. Pakpahan, E. N. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Sludge Cake: Extraction and Origin – a Case Study / E. N. Pakpahan, M. H. Isa, S. R. M. Kutty. // International Journal of Applied Science and Technology – 2011. – Vol. 1, No. 5. – P. 201–207.
4. Danyia, S. Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector / S. Danyia, F. Brosea, C. Brasseur, Y. J. Schneider, Y. Larondelle, L. Pussemier, J. Robbens, S. De Saegere, G. Maghuin-Rogistera, M. L. Scipio. // Anal Chim Acta – 2009. – Vol. 633, No. 2. – P. 293–299.