

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ АРКТИКИ

УДК 543.63  
ВАК 02.00.02

Косяков Д.С.<sup>1</sup>, Ульяновский Н.В.<sup>1</sup>, Мазур Д.М.<sup>1,2</sup>,  
Лебедев А.Т.<sup>1,2</sup>, a.lebedev@org.chem.msu.ru

<sup>1</sup> САФУ им. М.В.Ломоносова;

<sup>2</sup> 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/](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  $-20^{\circ}\text{C}$ .



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

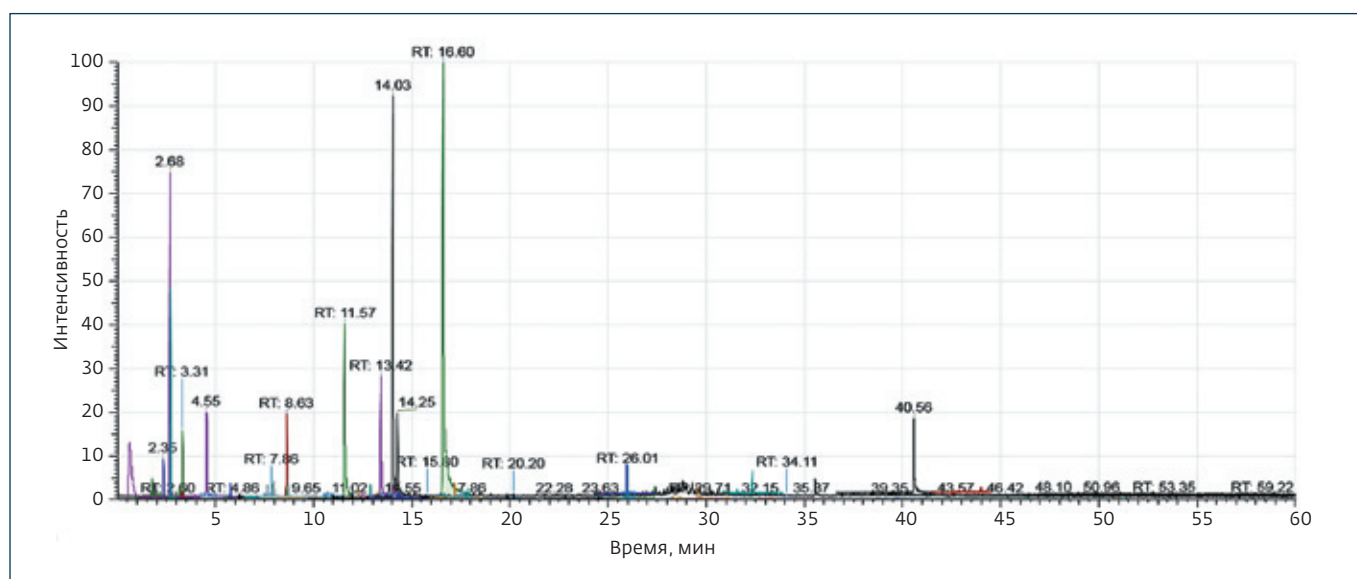


Рис.3. Реконструированная по точным массам аналитов ТД-ГХ/МСВР-хроматограмма образца атмосферного воздуха, отобранного на мысе Канин Нос, побережье Баренцева моря

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<sup>+</sup> 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 перфтортрибутиламину 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/м<sup>3</sup>. 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/м<sup>3</sup> (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 <sup>3</sup>
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 полуволетучие 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 индустриальных 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



RUSSIA

# NDT Russia

20-я Международная выставка  
оборудования  
для неразрушающего контроля

27-29  
октября  
2020

Москва,  
Крокус Экспо



Организатор — компания MVK  
Офис в Санкт-Петербурге



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

Получите бесплатный  
электронный билет на сайте:

**ndt-russia.ru**

12+

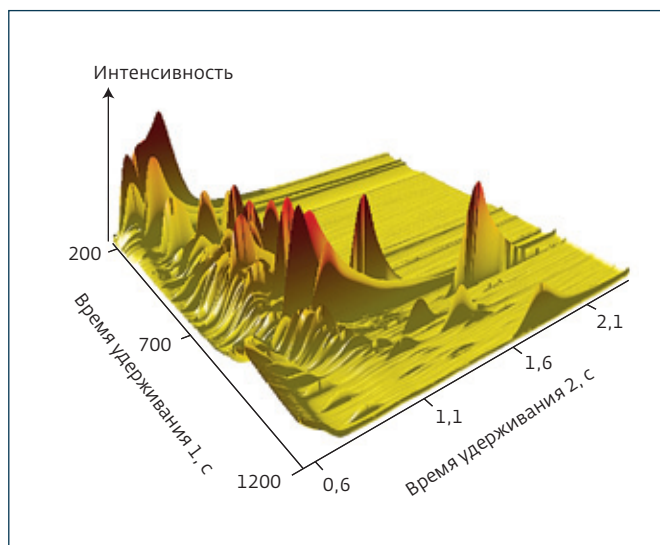


Рис.4. ГХ-ГХ/МСВР-хроматограмма образца снега, отобранного на побережье залива Макка (архипелаг Новая Земля)

(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 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2^+$  –  $m/z$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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. Этилнфталин 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-диметилциклогексилламин 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 характеристичными 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 MVK  
Офис в Санкт-Петербурге

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

#### 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.

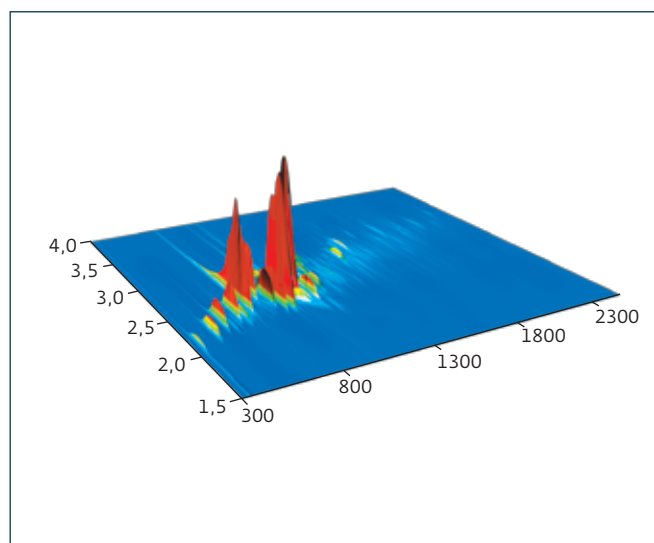


Рис.5. Экстрагированная двумерная ГХ-ГХ/МСВР хроматограмма продуктов сгорания торфа для пиридина и его производных.

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].

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., Vaïtilingom M., Deguillaume L., Delort A.-M.** Detection of semi-volatile compounds in cloud waters by GC-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., Vinatier 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 Valparaiso, Chile rain water: changes in composition and concentration levels over fifteen years (2003-2017) // 67<sup>th</sup> 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 высокотемпературные 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](http://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