

Идентификация и определение органических загрязнителей в воздухе города Астана с использованием твердофазной микроэкстракции

¹Оразбаева Д.С.*, ²Каратаева У.А.,
²Бейсембаева К.А., ²Мейрамкулова К.С.

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан
*E-mail: orazbayeva@cfnma.kz

Метод твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием был использован для количественного определения бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола (БТЭК), полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), и идентификации летучих органических соединений (ЛОС) в атмосферном воздухе города Астана, Казахстан. Скрининг образцов воздуха, отобранных в городе Астана, показал наличие моно- и полициклических ароматических углеводородов, алканов, алкенов, фенолов и бензальдегидов.

Во всех исследованных пробах были обнаружены БТЭК и ПАУ. Концентрации нафталина, в 5-7 раз превышающие ПДК, найдены во всех исследованных образцах воздуха. Средние концентрации нафталина в исследованных образцах составили 18,4 мкг/м³; аценафтилена – 0,54 мкг/м³; аценафтена – 1,63 мкг/м³; флуорена – 0,79 мкг/м³; антрацена – 3,27 мкг/м³; фенантрена – 0,22 мкг/м³; флуорантена – 0,74 мкг/м³; пирена – 0,73 мкг/м³. Средние концентрации бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в исследованных образцах составили 31,1; 84,9; 10,8 и 11,6 мкг/м³, соответственно. На основании статистического анализа результатов определения БТЭК и ПАУ был предположен основной источник загрязнения ими воздуха города – выбросы автотранспорта.

Ключевые слова: газовая хроматография; твердофазная микроэкстракция; анализ атмосферного воздуха; загрязнение атмосферного воздуха; ароматические углеводороды; летучие органические соединения.

Identification and quantification of organic pollutants in the air of the city of Astana using solid phase microextraction

¹Orazbayeva D.S.*, ²Karatayeva U.A.,
²Beysenbayeva K.A., ²Meyramkulova K.S.

¹Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
*E-mail: orazbayeva@cfnma.kz

Solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass-spectrometry (GC-MS) was used for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene (BTEX), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and for identification of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air of the city of Astana, Kazakhstan. The screening of the samples showed the presence of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons, alkanes, alkenes, phenols, and benzaldehydes.

The concentrations of naphthalene were 5-7 times higher than the permissible value, it was detected in all studied air samples. Average concentration of naphthalene was 18.4 µg/m³, acenaphthylene – 0.54 µg/m³, acenaphthene – 1.63 µg/m³, fluorene – 0.79 µg/m³, anthracene – 3.27 µg/m³, phenanthrene – 0.22 µg/m³, fluorantene – 0.74 µg/m³, pyrene – 0.73 µg/m³. Average concentrations of BTEX in the studied samples were 31.1, 84.9, 10.8 and 11.6 µg/m³, respectively. Based on the statistical analysis of the concentrations of BTEX and PAH, the main source of city air pollution with them was assumed to be vehicle emissions.

Keywords: gas chromatography; solid phase microextraction; ambient air pollution; ambient air analysis; aromatic hydrocarbons; volatile organic compounds.

Астана қаласының ауасында органикалық ластағыштарды қатты фазалы микроэкстракцияның пайдалануымен анықтау және өлшеу

¹Оразбаева Д.С.*, ²Каратаева У.Ә.,
²Бейсембаева К.А., ²Мейрамкулова К.С.

¹Физика-химиялық зерттеу әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан
²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана қ., Қазақстан
*E-mail: orazbayeva@cfnma.kz

Астана қаласының атмосфералық ауасында ұшқыш органикалық қоспалардың (ҰОҚ) анықтауы, және бензол, толуол, этилбензол мен о-ксилол (БТЭК), полициклді ароматты көмірсутектердің (ПАК) өлшеуі қатты фазалы микроэкстракциямен бірлескен газды хроматография мен масс-спектрометрия әдістерімен өткізілді. Астана қаласында алынған ауа үлгілерінің скрининг нәтижесі моно- және полициклді ароматты көмірсутектер, алкандар, алкендер, фенолдар және бензальдегидтер бар екенін көрсетті көрсетті.

Барлық зерттелген ауа сынамаларында БТЭК пен ПАК табылды. ШРК-дан 5-7 есе асатын нафталин концентрациялары барлық зерттелген ауа сынамаларында табылған. Зерттелген сынамаларда ПАК-дің орташа концентрациялары: нафталин үшін 18,4 мкг/м³; аценафтилен үшін 0,54 мкг/м³; аценафтен үшін 1,63 мкг/м³; флуорен үшін 0,79 мкг/м³; антрацен үшін 3,27 мкг/м³; фенантрен үшін 0,22 мкг/м³; флуорантен үшін 0,74 мкг/м³; пирен үшін 0,73 мкг/м³. Зерттелген ауа сынамаларда БТЭК орташа концентрациялары бензол үшін 31,1 мкг/м³; толуол үшін 84,9 мкг/м³; этилбензол үшін 10,8 мкг/м³; және о-ксилол үшін 11,6 мкг/м³. БТЭК және ПАК анықтау нәтижелерін статистикалық талдау негізінде қала ауасының олармен ластануының негізгі көзі көлік шығарындылары болып болжамдалды.

Түйін сөздер: газды хроматографиясы; қатты фазалы микроэкстракция; атмосфералық ауа талдауы; атмосфералық ауа ластануы; ароматты көмірсутектер; ұшқыш органикалық қоспалар.



Идентификация и определение органических загрязнителей в воздухе города Астана с использованием твердофазной микроэкстракции

¹Оразбаева Д.С. *, ²Каратаева У.А., ²Бейсембаева К.А., ²Мейрамкулова К.С.

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа,

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

1. Введение

Качество воздуха является основным критерием обеспечения экологической безопасности населения [1]. Наиболее крупной группой загрязнителей атмосферного воздуха являются летучие органические соединения (ЛОС), в том числе ароматические углеводороды, к которым относятся бензол, толуол, этилбензол и ксилолы (БТЭК), и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Загрязнение воздуха БТЭК и ПАУ является источником рисков для здоровья человека и животных. БТЭК относят к наиболее распространенным загрязнителям атмосферного воздуха [2], в то время как ПАУ представляет одну из наиболее опасных для здоровья человека групп органических атмосферных токсикантов [3]. Наиболее опасными токсикантами из группы моноциклических ароматических соединений являются бензол и толуол. Бензол является канцерогеном 1 класса опасности для человека и животных согласно классификации [4], толуол обладает потенциальным тератогенным действием [5].

Агентство по защите окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, US EPA) выделяет 16 приоритетных ПАУ, которые являются наиболее токсичными, распространенными и изученными: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, индено(1,2,3-сд)пирен, дибенз(а,н)антрацен, бензо(г,н,и)перилен [6]. Большинство приоритетных ПАУ являются канцерогенами и мутагенами [7]. Две основные группы источников ПАУ включают пирогенные и петрогенные [8]. К первым относятся

различные высокотемпературные деструктивные процессы переработки углеводородов. К петрогенным источникам ПАУ относятся все операции и процессы, связанные с транспортировкой, хранением и использованием нефти и нефтепродуктов.

Государственный мониторинг за состоянием атмосферного воздуха в городе Астана осуществляет РГП «Казгидромет» [9]. Контроль за состоянием воздуха города включает замеры содержания взвешенных частиц РМ-10, диоксида серы, растворимых сульфатов, оксиды углеродов, диоксида и оксида азота и фтористого водорода. Несмотря на то, что концентрации ЛОС являются важным показателем качества атмосферного воздуха, соответствующих данных для города Астана и других городов Казахстана практически нет в свободном доступе [10]. Проблемой мониторинга состояния окружающей среды в Казахстане, в особенности в крупных населенных пунктах, является игнорирование такого широкого класса ЛОС, как (поли)ароматические углеводороды [11].

Основными источниками ЛОС в крупных городах являются выбросы автотранспорта, тепловых станций и промышленных предприятий [12,13]. В городе Астана в настоящий момент зарегистрировано 248 тыс. легковых автомобилей, более 90% которых используют в качестве топлива бензин [14]. Кроме того, в городе работают 2 тепловые электростанции ТЭЦ-1 и ТЭЦ-2 на твердом топливе, а также 7 районных котельных [15].

Целью настоящей работы является количественное определение загрязнения воздуха города БТЭК и ПАУ, и полуколичественная оценка общего фона органических загрязнителей воздуха.

2. Эксперимент

Определение ЛОС в образцах воздуха проводили методами твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Твердофазная микроэкстракция является простым и дешевым методом подготовки проб к анализу, который позволяет объединить этапы отделения и концентрирования аналитов, а также ввода проб в инжектор газового хроматографа [16]. Одним из важных преимуществ метода является возможность полной автоматизации экстракции и ввода проб в хроматограф, которые не требуют никаких дополнительных модификаций оборудования, и предусмотрены в большинстве современных систем автоматической подачи проб.

2.1 Реактивы и оборудование

Стандартный раствор ПАУ в ацетонитриле с концентрацией каждого компонента (16 приоритетных ПАУ) 10 мкг/мл, бензол (99,9%), толуол (99,9%), этилбензол (99,8%), о-ксилол (97%) были приобретены у Sigma-Aldrich (США). Все рабочие растворы готовили растворением чистых веществ в метаноле (99%) (AppliChem, Германия).

Анализы проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 7890А/5975С (Agilent, США), оснащенном автосамплером MPS (Gerstel, Германия).

2.2 Отбор проб

Отбор проб воздуха осуществляли в газонепроницаемые мешки для отбора и транспортировки проб воздуха (газа) объемом 3 л (НИКИ МЛТ, Россия), оснащенных краном-клапаном с силиконовой трубкой, через который происходит закачивание (откачивание) исследуемого газа.

Образцы воздуха отбирали в 7 точках города Астана 23 февраля 2016 года с 16:00 до 19:00 [17]. Мешки с отобранными образцами воздуха транспортировали в лабораторию для анализа в течение 24 ч.

2.3 Подготовка проб к анализу

Образцы воздуха переносили в калиброванные колбы для отбора газообразных проб с 2 кранами и портом для отбора проб объемом 250,0 мл (Supelco, США) при помощи механического выдувания воздуха из мешков для отбора через регулировочный кран. После пропускания через колбу объема исследуемого воздуха, в два раза превышающего объем колбы, закрывали краны калиброванной колбы. Отсутствие потерь аналитов и загрязнений образцов при пробоподготовке проверяли путем сравнения хроматограмм, полученных в режиме сканирования ионов, для всех исследованных образцов и для воздуха лаборатории.

Экстракцию проводили при помощи экстракционного покрытия полидиметилсилоксан/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ) толщиной 65 мкм при температуре 30°C в калиброванной колбе в течение 30 мин, после чего экстракционное покрытие вводили в устройство ввода проб газового хроматографа при температуре десорбции 240°C.

Покрытие ПДМС/ДВБ является наиболее эффективным для одновременной экстракции выбранных аналитов (БТЭК и ПАУ) [18].

2.4 Параметры ГХ-МС

Хроматографирование проводили с использованием капиллярной колонки DB-5MS длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм при постоянной скорости газа-носителя 1 мл/мин. Температуру термостата колонки программировали от 40°C (выдержка 10 мин) до 240°C (выдержка 10 мин) со скоростью нагрева 10°C/мин. Полное время хроматографирования составляло 40 мин. Температуры интерфейса, квадруполя и источника ионов масс-спектрометрического детектора (МСД) составляли 240, 150 и 230°C, соответственно. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме сканирования в заданном интервале и в режиме мониторинга выбранных ионов (молекулярные ионы БТЭК: 78, 91, 106 и 106 а.е.м., молекулярные ионы ПАУ: 94, 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228 и 252 а.е.м.). Время регистрации каждого иона составляло 50 мс.

Идентификацию пиков, обнаруженных на хроматограммах, полученных в режиме сканирования ионов в диапазоне m/z 50-260, проводили при помощи библиотек масс-спектров NIST¹¹ и Wiley 10th edition.

2.5 Получение калибровочных зависимостей откликов аналитов от их концентраций в воздухе

Определение концентрации БТЭК в воздухе проводили методом внешнего стандарта с использованием подхода, аналогичного предложенному в работе [2]. В калиброванные колбы, заполненные лабораторным воздухом, вносили стандартные растворы БТЭК и ПАУ через отверстие для ввода, оснащенное прокладкой Thermo-green® (Supelco, США).

2.5.1 Определение концентрации БТЭК в воздухе

Для построения калибровочных зависимостей бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола использовали рабочие растворы БТЭК с концентрациями: 10, 25, 50, 75 нг/мл. 1,0 мкл каждого раствора вводили в калиброванную колбу при помощи микрошприца объемом 1,2 мкл (Microliter, CTC Analytics). Концентрации добавок аналитов в газовой фазе составляли 40, 100, 200 и 300 мкг/м³, соответственно.

2.5.2 Определение концентрации ПАУ в воздухе

Для построения калибровочных зависимостей полициклических ароматических углеводородов использовали рабочие растворы ПАУ, содержащие нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен и пирен (таблица 1). Определение других ПАУ ограничено их низкой летучестью при данной температуре экстракции. Концентрации каждого ПАУ в растворах для инжестирования составляли 0,1; 0,5; 1,0 и 2,0 нг/мл. Один микролитр каждого раствора вводили в калиброванную колбу объемом 250,0 мл микрошприцем объемом 1,2 мкл. Концентрации добавок аналитов в газовой фазе составляли 0,4; 2,0; 4,0 и 20,0 мкг/м³, соответственно.

Таблица 1 – Основные характеристики выбранных ПАУ

Аналит	Формула	Молекулярная масса, а.е.м.	Константа Генри, атм·м ³ /моль	T _{кип.} , °C	CAS
Нафталин	C ₁₀ H ₈	128	4,83·10 ⁻⁴	218	91-20-3
Аценафтилен	C ₁₂ H ₈	152	1,13·10 ⁻⁵	280	208-96-8
Аценафтен	C ₁₂ H ₁₀	154	1,55·10 ⁻⁴	279	83-32-9
Флуорен	C ₁₃ H ₁₀	166	от 6,34·10 ⁻⁵ до 1,00·10 ⁻⁴	295	86-73-7
Антрацен	C ₁₄ H ₁₀	178	от 1,93·10 ⁻⁵ до 6,5·10 ⁻⁵	342	120-12-7
Фенантрен	C ₁₄ H ₁₀	178	2,33·10 ⁻⁵	340	85-01-8
Флуорантен	C ₁₆ H ₁₀	202	от 1,3·10 ⁻⁵ до 1,6·10 ⁻⁵	375	206-44-0
Пирен	C ₁₆ H ₁₀	202	1,1·10 ⁻⁵	392	129-00-0

Коэффициенты аппроксимации полученных калибровочных прямых варьировались в диапазоне 0,985-0,992 для БТЭК и 0,990-0,997 — для ПАУ (рисунок 1). Наименьшее значение тангенса угла наклона было получено для бензола. Значения отрезков, отсекаемых полученными калибровочными прямыми на оси ординат, отличны от нуля, и наиболее высоки среди БТЭК для толуола, среди ПАУ – для нафталина. Это обусловлено большим фоновым содержанием данных веществ в воздухе лаборатории. Для расчета концентраций аналитов использовали тангенсы углов наклона полученных калибровочных прямых.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Идентификация основных загрязнителей воздуха

В исследованных образцах было обнаружено более 80 ЛОС, включая алифатические, ароматические и полициклические ароматические углеводороды, фенолы и бензальдегиды. Наибольшие отклики на хроматограммах имели алкилбензолы, алканы, альдегиды (гексаналь, нонаналь) и ПАУ (нафталин, метилнафталины, аценафтен) (рисунок 2, таблица 2).

В изученных образцах обнаружены практически все соединения, идентифицированные при скрининге ЛОС в выхлопных газах автомобилей [11].

3.2 Определение концентрации БТЭК в воздухе

Концентрация бензола в исследованных образцах воздуха варьировалась в диапазоне 21,5-52,1 мкг/м³ (таблица 3). Средняя концентрация бензола в воздухе составила 31,1 мкг/м³, что составляет около 10% от ПДК_{м.р.} (300 мкг/м³). Концентрации толуола в образцах воздуха составили 45,4-159 мкг/м³, при среднем значении 84,9 мкг/м³. Концентрации толуола во всех исследованных образцах также не превышали гигиенические нормативы (ПДК_{м.р.} = 600 мкг/м³). Найденные в исследованных образцах концентрации этилбензола и ксилола на порядок меньше концентраций бензола и толуола, что обусловлено их меньшей летучестью и химической стойкостью. Концентрации этилбензола составили от 6,29 до 17,0 мкг/м³ при среднем значении 10,8 мкг/м³. Найденные концентрации о-ксилола варьировались в диапазоне от 8,51 до 14,9 мкг/м³ при среднем значении 11,6 мкг/м³.

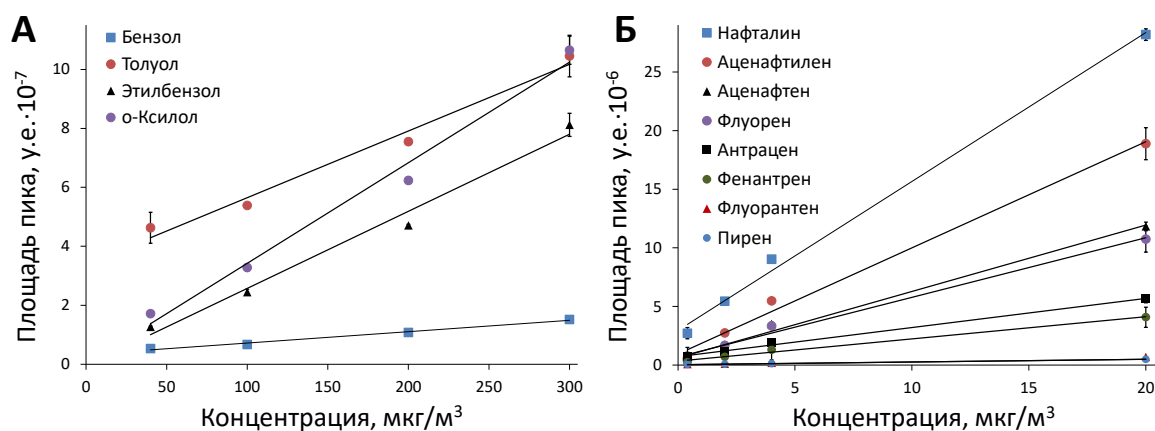


Рисунок 1 – Зависимости откликов БТЭК (А) и ПАУ (Б) от их концентраций в воздухе

Таблица 2 – Результаты идентификации ЛОС в образцах воздуха, отобранных в г. Астана

Время удерживания, мин	Вещество	Номер пробы						
		1	2	3	4	5	6	7
		Площадь пика, у.е. ·10 ⁶						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,478	2-метилпентен-1	н/о	н/о	9	11	11	10	н/о
2,301	трихлорметан	7	9	7	н/о	4	н/о	н/о
2,531	тетрахлорметан	4	н/о	н/о	н/о	3	н/о	4
2,716	бутанол-1	13	12	23	13	11	8	24
3,161	4-метилгептан	13	16	19	9	21	16	н/о
3,284	3-метилгептан	9	8	6	н/о	н/о	н/о	15
4,214	гексан	154	н/о	130	н/о	184	13	13
4,244	2,4-диметилгептан	150	173	70	127	н/о	128	70
4,982	толуол	34	35	46	75	31	24	77
5,259	2,4-диметилгептен-1	н/о	29	16	25	29	20	н/о
5,743	4-метилоктан	24	33	11	12	31	23	14
7,064	гексаналь	39	38	32	68	25	18	64
7,633	нонан	7	4	н/о	9	н/о	19	9
8,562	н-бутиловый эфир	97	89	88	134	28	16	136
9,945	этилбензол	26	21	5	16	17	28	14
10,502	м-ксилол	26	н/о	8	26	24	н/о	н/о
10,521	п-ксилол	н/о	24	18	н/о	н/о	30	25
11,161	5,6-диметилдекан	н/о	20	н/о	21	7	н/о	н/о
11,522	2,6,6-триметилбициклопентен-2	118	120	56	115	113	140	102
11,872	3-этилоктан	н/о	6	н/о	н/о	н/о	н/о	7
12,017	2,6-диметилоктан	23	23	72	н/о	н/о	н/о	40
12,058	о-ксилол	26	48	н/о	н/о	29	30	н/о
12,635	бутиловый эфир пропановой кислоты	50	н/о	57	н/о	н/о	н/о	61
12,934	гептаналь	4	4	н/о	4	н/о	48	4
13,264	декан	51	63	87	69	35	28	56
13,439	2-метилдекан	13	15	17	16	н/о	12	н/о
14,068	циклогексанон	51	43	40	22	39	57	23
14,429	1-этил-3-метилбензол	21	26	23	25	21	16	17
14,64	4-этилдекан	51	67	78	68	74	65	н/о
14,769	3,3-диметилгексан	11	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
14,893	2-пентилфуран	н/о	н/о	н/о	11	н/о	н/о	н/о
15,078	1-этил-2-метилбензол	н/о	7	6	6	6	7	6
15,428	1,2,3-триметилбензол	17	22	20	19	18	20	17
15,872	5-метил-ундекан	36	41	21	19	22	73	н/о
16,036	ундекан	25	28	38	36	35	29	33
16,170	бензальдегид	16	12	34	17	6	н/о	10
16,629	1-метил-3-пропилбензол	н/о	23	13	36	14	21	н/о
16,871	индан	14	15	14	13	13	16	н/о
17,114	5-метилундекан	12	14	15	44	н/о	н/о	5

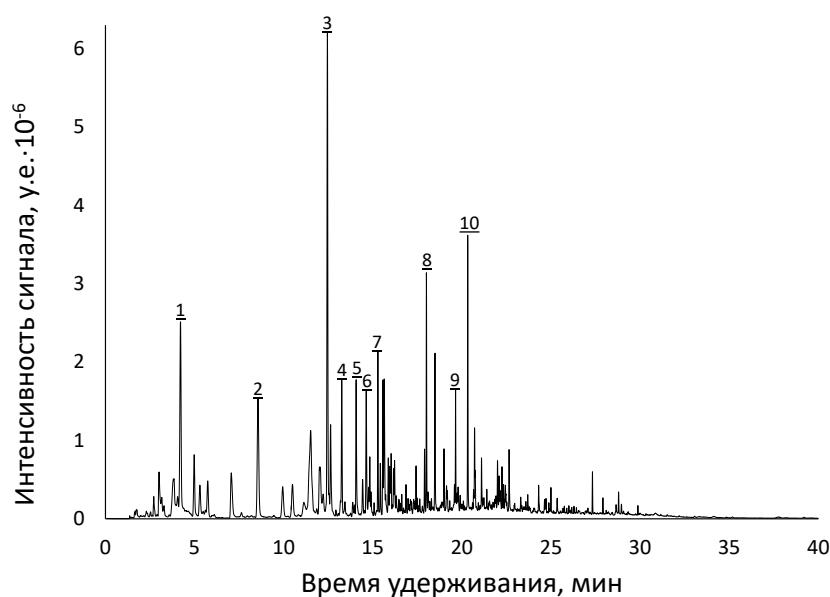
Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17,428	3-метилундекан	9	55	14	12	39	15	18
17,500	1-этил-3,5-диметил-бензол	н/о	6	17	н/о	н/о	6	14
17,789	1-фенил-1-бутен	6	7	н/о	н/о	н/о	7	н/о
17,902	нонаналь	15	17	17	15	17	11	73
18,015	додекан	56	109	61	54	51	52	11
18,108	циклододекан	10	7	22	21	20	6	18
18,291	1,2,3,5-тетраметилбензол	8	15	14	6	9	5	н/о
18,995	4-метил-тетрадекан	40	46	23	41	47	н/о	42
19,136	2-этилен-1,4-диметилбензол	21	23	24	23	23	10	24
19,644	тридекан	28	77	61	60	60	31	39
19,788	3,8-диметилдекан	10	11	15	15	18	15	10
20,005	тридецен-1	н/о	7	н/о	н/о	7	н/о	23
20,335	нафталин	69	79	67	69	82	52	66
21,108	тетрадекан	16	47	48	50	45	12	18
21,396	1-бутил-2-этилциклопентан	13	16	н/о	н/о	20	н/о	19
21,747	1,2-дипропилциклопентан	9	10	10	н/о	8	н/о	12
22,004	2-метилнафталин	16	21	16	19	24	15	18
22,087	3-метил-5-пропилнонан	25	31	20	31	36	н/о	н/о
22,146	циклододекан	н/о	18	н/о	н/о	н/о	12	н/о
22,252	3,3,5-триметилгептан	16	19	н/о	21	н/о	н/о	24
22,344	1-метилнафталин	33	7	11	10	12	6	н/о
23,300	2-этиленнафталин	15	13	18	15	19	16	7
23,695	гексадекан	21	29	28	18	20	15	14
24,045	2,4-бис(1,1-диметилэтил)фенол	н/о	18	11	8	15	11	10
24,880	гептадекан	5	8	4	н/о	н/о	н/о	н/о
25,003	аценафтен	15	19	12	20	17	12	6
25,344	дибензофуран	8	10	8	4	8	5	5
26,003	октадекан	6	7	н/о	н/о	6	н/о	н/о
26,292	флуорен	4	5	5	н/о	4	н/о	2
28,951	фенантрен	3	4	4	4	3	2	3

* н/о – не обнаружено.

Таблица 3 – Концентрации БТЭК в воздухе Астаны по результатам анализа методом ТФМЭ-ГХ-МС

Аналит	Концентрация в образце, мкг/м ³						
	1	2	3	4	5	6	7
Бензол	30,9	30,9	28,9	21,5	27,9	25,6	52,1
Толуол	75,3	69,6	71,0	115	58,8	45,4	159
Этилбензол	15,2	10,4	6,29	8,78	10,4	17,0	7,31
О-Ксилол	13,0	13,0	8,51	11,9	9,85	14,9	10,0



1 – 2,4-диметилгептан; 2 – н-бутиловый эфир; 3 – бутиловый эфир пропановой кислоты; 4 – декан;
5 – циклогексанон; 6 – 4-этилдекан; 7 – бутиловый эфир бутановой кислоты; 8 – додекан; 9 – тридекан; 10 – нафталин

Рисунок 2 – Хроматограмма, полученная при ТФМЭ-ГХ-МС анализе образца воздуха №1 в режиме сканирования ионов в диапазоне m/z 50-260

В отличие от результатов определения БТЭК в атмосферном воздухе города Алматы в 2015 г. в более позднее время года (31 марта – 4 апреля) [2], где концентрации бензола варьировались в диапазоне 17-237 мкг/м³, толуола – 10-494 мкг/м³, концентрации БТЭК в атмосферном воздухе во всех изученных районах города Астана отличаются незначительно.

Отношение концентраций толуола и бензола является индикатором источника загрязнения воздуха данными веществами [2]. Соотношение концентраций толуола и бензола во всех образцах составляет более 2 (рисунок 3). Это говорит о том, что основным источником

загрязнения БТЭК воздуха в городе Астана в момент отбора проб являлись выбросы автотранспорта.

3.3 Определение концентраций ПАУ в воздухе

Все анализируемые ПАУ были обнаружены в исследованных образцах воздуха (таблица 4). Наибольшие концентрации среди ПАУ найдены для нафталина (15,5-21,4 мкг/м³). Средняя концентрация нафталина в воздухе города составила 18,4 мкг/м³, что в 6 раз превышает ПДК_{м.р.} (3 мкг/м³).

Концентрации других ПАУ, найденные в исследованных образцах, на 1-2 порядка ниже. Концентрации аценафтилена варьировались в диапазоне 0,33-0,63 мкг/м³,

Таблица 4 – Концентрации ПАУ в воздухе Астаны по результатам анализа методом ТФМЭ-ГХ-МС

Аналит	Концентрация, мкг/м ³						
	1	2	3	4	5	6	7
Нафталин	20,2	18,7	16,8	17,8	21,4	15,5	18,7
Аценафтилен	0,57	0,63	0,61	0,57	0,57	0,33	0,48
Аценафтен	1,73	1,89	1,84	1,74	1,73	0,99	1,47
Флуорен	0,83	1,04	0,96	0,89	0,79	0,39	0,60
Антрацен	3,77	3,63	3,50	3,76	3,60	2,53	2,11
Фенантрен	0,28	0,25	0,24	0,22	0,22	0,18	0,13
Флуорантен	1,13	1,02	0,58	0,52	0,63	0,68	0,61
Пирен	1,10	0,90	0,53	0,49	0,80	0,63	0,69

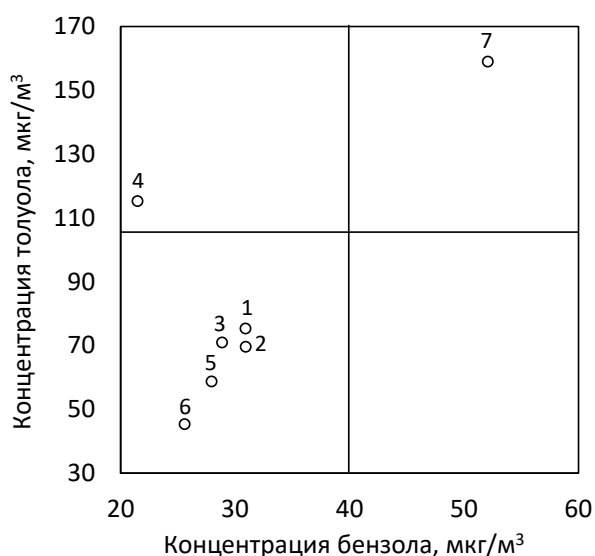


Рисунок 3 – Соотношение концентраций толуола к концентрациям бензола в образцах воздуха, отобранных в г. Астана

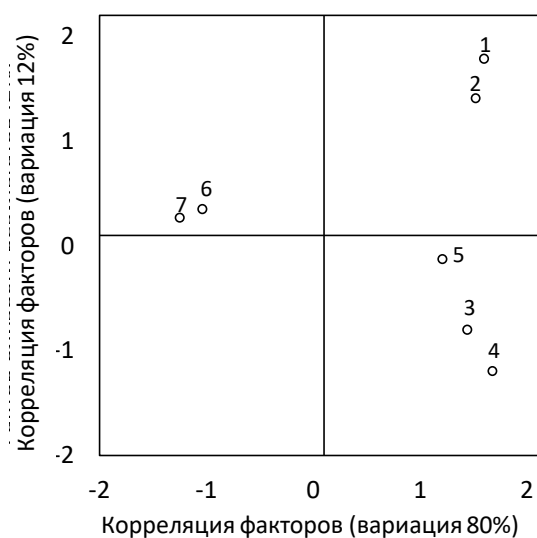


Рисунок 4 – Оценка близости основных показателей (концентраций ПАУ) образцов, отобранных в г. Астана

аценафтена – 0,99-1,89 мкг/м³, флуорена – 0,39-1,04 мкг/м³, антрацена – 2,11-3,77 мкг/м³, фенантрена – 0,13-0,28 мкг/м³, флуорантена – 0,52-1,13 мкг/м³, пирена – 0,49-1,10 мкг/м³. Для других ПАУ, кроме нафталина, не установлены значения ПДК в воздухе.

На основе статистического анализа результатов количественного определения ПАУ в исследованных образцах с использованием инструмента для статистической обработки данных StatAnalysis на платформе Python, выделено 2 основных группы источников загрязнения воздуха города Астана ПАУ (рисунок 4). Концентрации ПАУ в образцах №6 и 7 наиболее сильно отличаются от концентраций ПАУ в остальных образцах (около 80%), в то время как различия между пробами 1-6 незначительное.

Отличие в загрязнении образцов №6 и 7 от других образцов, отобранных в городе, может быть обусловлено близким расположением мест их отбора к тепловым станциям: проба №6 отбиралась в районе ТЭЦ-1, проба №7 наиболее близка из исследованных к районной котельной. Загрязнение образцов воздуха №1-5 может быть обусловлено выбросами автотранспорта, так как все места отбора расположены в местах большого скопления транспорта (крупные автотрассы, паркинги возле крупных социально-значимых объектов и т.д. [17]).

4. Заключение

Таким образом, скрининг ЛОС в образцах воздуха, отобранных в г. Астана, показал наличие опасных загрязнителей, таких как БТЭК и другие моноциклические

ароматические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, фенолы и бензальдегиды.

Установленные на основе количественного анализа концентрации бензола в образцах воздуха варьировались в диапазоне 21,5-52,1 мкг/м³, средняя концентрация составила 31,1 мкг/м³. Концентрации толуола варьировались в диапазоне 45,4-159 мкг/м³ при среднем значении 84,9 мкг/м³. Концентрации этилбензола составили от 6,29 до 17,0 мкг/м³ при среднем значении 10,8 мкг/м³. Найденные концентрации о-ксилола варьировались в диапазоне от 8,51 до 14,9 мкг/м³ со средним значением 11,6 мкг/м³. Концентрации БТЭК в образцах воздуха практически не изменяются в зависимости от места отбора проб.

Во всех исследованных образцах воздуха обнаружено 5-кратное и более превышение ПДК нафталина. Средние концентрации ПАУ в воздухе города составили: нафталина 18,4 мкг/м³, аценафтена 0,54 мкг/м³, аценафтена 1,63 мкг/м³, флуорена 0,79 мкг/м³, антрацена 3,27 мкг/м³, фенантрена 0,22 мкг/м³, флуорантена 0,74 мкг/м³, пирена 0,73 мкг/м³.

Основным источником загрязнения воздуха города БТЭК и ПАУ признаны выбросы автотранспорта.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан 4185/ГФ4 «Разработка полуавтоматической станции мониторинга концентраций органических загрязнителей в атмосферном воздухе городов хроматографическими методами».

Список литературы

- 1 Brauer M., Hoek G., Van Vliet P., Meliefste K. et al. Air pollution from traffic and the development of respiratory infections and asthmatic and allergic symptoms in children // *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. – 2002. – Vol. 166, Is. 8. – P. 1092-1098.
- 2 Baimatova N., Kenessov B., Koziel J.A., Carlsen L., Bektassov M., Demyanenko O.P. Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS // *Talanta*. – 2016. – Vol. 154. – P. 46-52.
- 3 Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42, Is. 13. – P. 2895-2921.
- 4 US EPA. Dose-response assessment for assessing health risks associated with exposure to hazardous air pollutants [Electronic resource]. URL: <https://www.epa.gov/fera/dose-response-assessment-assessing-health-risks-associated-exposure-hazardous-air-pollutants> (accessed: 16.09.2016).
- 5 Masih A., Lall A.S., Taneja A., Singhvi R. Exposure profiles, seasonal variation and health risk assessment of BTEX in indoor air of homes at different microenvironments of a terai province of northern India // *Chemosphere*. – 2017. – Vol. 176. – P. 8-17.
- 6 ATSDR. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons // U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. – 1995.
- 7 Pandey S.K., Kim K.-H., Brown R.J.C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 30, Is. 11. – P. 1716-1739.
- 8 Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2016. – Vol. 25, Is. 1. – P. 107-123.
- 9 Департамент экологического мониторинга и информации Министерства энергетики Республики Казахстан. Город Астана: Национальный доклад о состоянии окружающей среды Республики Казахстан [Electronic resource]. URL: <http://doklad.ecogofond.kz/os-astana> (accessed: 23.05.2017).
- 10 Orazbayeva D., Karatayeva U., Kenessov B. et al. Concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in soil and atmospheric precipitations in the cities of Almaty and Astana // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2016. – Is. 2. – P. 34-44.
- 11 Carlsen L., Kenessov B.N., Baimatova N.K., Kenessova O.A. Assessment of the air quality of Almaty. Focussing on the traffic component // *International Journal of Biology and Chemistry*. – 2013. – Vol. 49. – P. 49-69.
- 12 Zhang Y., Mu Y., Liu J., Mellouki A. Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China // *Journal of Environmental Sciences*. – 2012. – Vol. 24, Is. 1. – P. 124-130.
- 13 Yang B., Xue N., Zhou L., Li F., Cong X., Han B. et al. Risk assessment and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of Huanghuai plain, China // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2012. – Vol. 84. – P. 304-310.
- 14 Комитет по статистике Министерства национальной экономики Республики Казахстан. О количестве легковых автомобилей в Республике Казахстан на 1 апреля 2017 года [Electronic resource]. URL: <https://goo.gl/i4Ptgn> (accessed: 18.05.2017).
- 15 Астана Энергия. О компании АО Астана Энергия [Electronic resource]. URL: <http://astana-energy.kz/?lang=ru> (accessed: 18.05.2017).
- 16 Ballesteros-Gómez A., Rubio S. Recent Advances in Environmental Analysis // *Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 83, Is. 12. – P. 4579-4613.
- 17 Оразбаева Д.С., Каратаева У.А. Карта отбора проб воздуха в городе Астана, 22 февраля 2016 [Electronic resource]. URL: <https://drive.google.com/open?id=1LplzWPfbepIGUGrk4Dsifg-SKkh&usp=sharing> (accessed: 23.05.2017).
- 18 Bianchin J.N., Nardini G., Merib J., Dias A.N., Martendal E., Carasek E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextra // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol. 1233. – P. 22-29.

References

- 1 Brauer M, Hoek G, Van Vliet P, Meliefste K et al. (2002) *Am J Respir Crit Care Med* 166:1092-1098. <http://doi.org/10.1164/rccm.200108-0070C>
- 2 Baimatova N, Kenessov B, Koziel JA, Carlsen L, Bektassov M, Demyanenko OP (2016) *Talanta* 154:46-52. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.050>
- 3 Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R (2008) *Atmos Environ* 13:2895-2921. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- 4 US EPA (2016) Dose-response assessment for assessing health risks associated with exposure to hazardous air pollutants [Electronic resource]. URL: <https://www.epa.gov/fera/dose-response-assessment-assessing-health-risks-associated-exposure-hazardous-air-pollutants>. Accessed 16 Sep 2016
- 5 Masih A, Lall AS, Taneja A, Singhvi R (2017) *Chemosphere* 176:8-17. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.105>
- 6 ATSDR (1995) US Dep Heal Hum Serv 1-487. <http://doi.org/10.3109/15569529909037564>
- 7 Pandey SK, Kim K-H, Brown RJC (2011) *TrAC-Trend Anal Chem* 30:1716-1739. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.017>

- 8 Abdel-Shafy HI, Mansour MSM (2016) *Egypt J Pet* 25:107-123. <http://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- 9 Department of Environmental Monitoring and Information of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, City of Astana: National report on the state of the environment of the Republic of Kazakhstan. URL: <http://doklad.ecogofond.kz/os-astana> Accessed 23 May 2017
- 10 Orazbayeva D, Karatayeva U, Kenessov B et. al (2016) *Chem Bull Kazakh Natl Univ* 2:34-44. <http://doi.org/10.15328/cb737>
- 11 Carlsen L., Kenessov BN, Baimatova NK, Kenessova OA (2013) *Int J Biol Chem* 49:49-69.
- 12 Zhang Y, Mu Y, Liu J, Mellouki A (2012) *J Environ Sci* 24:124-130. [http://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60735-3](http://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60735-3)
- 13 Yang B, Xue N, Zhou L, Li F, Cong X, Han B, et al. (2012) *Ecotox Environ Safe* 84:304-310. <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.07.027>
- 14 Committee on Statistics of the Ministry of National Economy of the Republic of Kazakhstan. URL: <https://goo.gl/i4Ptgn>. Accessed 18 May 2017
- 15 (2017) About JCS Astana Energy [O AO Astana Energiya]. URL: <http://astana-energy.kz/?lang=ru>. Accessed 18 May 2017. (In Russian)
- 16 Ballesteros-Gómez A, Rubio S (2011) *Anal Chem* 83:4579-4613. <http://doi.org/10.1021/ac200921j>
- 17 Orazbayeva D, Karatayeva U (2016) Map of air sampling in the city of Astana, February 22, 2016. URL: <https://drive.google.com/open?id=1LplzWPfbepIGUGrk4Dsifg-SKhk&usp=sharing>. Accessed 23 May 2017.
- 18 Bianchin JN, Nardini G, Merib J, Dias AN, Martendal E, Carasek E (2012) *J Chromatogr A* 1233:22-29. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.022>