



УДК 678.01:543.05+543.426:504.5:351.777.6

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИКАТОРНЫХ СООТНОШЕНИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ



Е. В. Волкова<sup>1</sup>, С. М. Рогачева<sup>1</sup>, Г. Н. Хуршудян<sup>1</sup>,  
М. И. Отраднова<sup>1</sup>, М. Суска-Малавска<sup>2</sup>, А. Б. Шиповская<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

<sup>2</sup>Варшавский университет, Центр биологических и химических исследований, Польша

<sup>3</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Исследованы процессы люминесценции ПАУ (антрацена, фенантрена, пирена, флуорантена, бенз(а)антрацена, хризена, бенз(а)пирена) в водных средах и в твердой фазе матрицы из диацетата целлюлозы после сорбции из данных сред. Установлено, что метод твердофазной люминесценции (ТФЛ) позволяет увеличить чувствительность определения ПАУ в воде без предварительной экстракции и концентрирования, исключение составляет хризен. Полученные спектральные характеристики позволяют полагать, что с помощью метода ТФЛ можно обнаруживать пары индикаторных изомеров ПАУ.

**Ключевые слова:** полициклические ароматические углеводороды, твердофазная люминесценция, твердофазная экстракция, диацетат целлюлозы.

### Application of Solid-surface Luminescence for Determination Indicator Coefficients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

E. V. Volkova, S. M. Rogacheva, G. N. Khurshudyan,  
M. I. Otradnova, M. Suska-Malawska, A. B. Shipovskaya

Luminescence of PAH (anthracene, phenanthrene, pyrene, fluoranthene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(a)pyrene) in aqueous media and in the solid phase of cellulose diacetate is investigated. It is established that solid surface luminescence (SSL) analysis increases the detection sensitivity of PAH in water without extraction and pre-concentration with organic solvents, an exception is chrysene. The spectral characteristics show SSL-method to be using for detection of indicator isomers pairs of PAH.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons, solid-surface luminescence, solid-phase extraction, cellulose diacetate.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-377-382

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – часто встречающиеся поллютанты, по уровню биологического воздействия их относят к разряду суперэкоотоксикантов [1]. Многолетние токсикологические исследования позволили выявить соединения группы ПАУ, которые необходимо постоянно контролировать в окружающей среде в связи с их токсичностью и высокой вероятностью поступления из техно-

генных источников. В список контролируемых ПАУ, предложенный Агентством по охране окружающей среды США (EPA US), включены 16 соединений данной группы. Наиболее выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами из этого ряда соединений обладает бенз(а)пирен, который подлежит обязательному контролю во всех объектах окружающей среды и продуктах питания на территории РФ. Данные о его наличии характеризуют уровень токсичности объекта, однако не позволяют однозначно судить об источнике загрязнения, поскольку бенз(а)пирен присутствует в продуктах горения самых разных материалов.

Для определения источников загрязнения используют соотношение изомеров ПАУ с различной термодинамической устойчивостью [2] из числа 16 наиболее токсичных представителей [3]. На пирогенное происхождение ПАУ указывает увеличение доли термодинамически менее стабильных изомеров. Предложены коэффициенты соотношения изомеров, образующихся в процессах горения (в том числе бытовых отходов) и в процессах разложения органических субстанций (например, нефти и нефтепродуктов) [4]. Например, отношение антрацена к сумме антрацена и фенантрена ( $An/An+Ph$ ) более 0,5 свидетельствует о процессах горения как источнике этих изомеров. Соотношение флуорантен/флуорантен+пирен ( $Fl/Fl+Py$ ) более 0,5 отражает горение угля, древесины, бензина. Соотношение изомеров бенз(а)антрацена и хризена ( $BaA/BaA+Cr$ ) более 0,4 также служит индикатором процессов горения органического топлива [5, 6]. В работе [7] соотношения изомеров ПАУ использованы для оценки источников загрязнения почвы вблизи железной дороги, по низким значениям коэффициента  $An/An+Ph$  определены участки, загрязненные нефтепродуктами. Для установления концентрации компонентов таких смесей при их совместном присутствии успешно применяются хемометрические алгоритмы MILCA, SNICA, ALS и др. [8, 9].

Как правило, количественное определение ПАУ проводят хроматографически (ВЭЖХ,



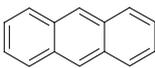
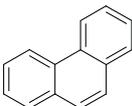
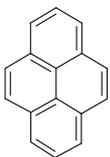
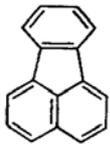
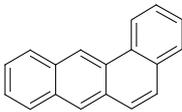
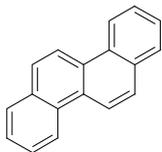
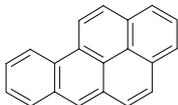
ГХ-МС). Перспективными для обнаружения ПАУ являются люминесцентные методы, в частности твердофазная люминесценция (ТФЛ), которая сочетает сорбционное концентрирование вещества на твердой матрице с его последующим люминесцентным определением. ТФЛ-анализ обладает высокой чувствительностью, не требует применения сложной аппаратуры и длительной пробоподготовки, что позволяет предложить его для экспресс-контроля объектов окружающей среды. Ранее нами была доказана эффективность использования пленок из диацетата целлюлозы (ДАЦ) в качестве твердофазных матриц для сорбции пирена – одного из представителей класса ПАУ – в водных средах и последующего определения его методом ТФЛ [10].

Целью данной работы было исследовать процессы люминесценции индикаторных ПАУ (антрацен, фенантрен, пирен, флуорантен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(а)пирен), сорбированных на матрицы из диацетата целлюлозы, и определить возможность применения ТФЛ-анализа для оценки источников эмиссии ПАУ, обнаруженных в объектах ОС.

#### Объекты и методы исследования

В работе использовали стандартные растворы ПАУ, представленных в таблице, в дихлорметане с концентрацией 1,0–10,0 г/л (SIGMA-ALDRICH, стандартные образцы ПАУ для анализа объектов окружающей среды (Supelco), USA). Рабочие растворы с концентрацией  $10^{-6}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,

Структура и спектральные характеристики люминесценции используемых в работе ПАУ

№	Название (сокращение)	Структурная формула	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	Диапазон длин волн, нм
1	Антрацен		343	383 404 428	360–450
2	Фенантрен		248	352 366 384	310–410
3	Пирен		320	374 394	350–420
4	Флуорантен		287	461	390–550
5	Бенз(а)антрацен		288	391 411 435	360–480
6	Хризен		264	367 388 407	340–470
7	Бенз(а)пирен		296	408 431 457	380–480



$10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-4}$  г/л готовили последовательным разбавлением стандартных растворов этиловым спиртом до достижения концентрации  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  г/л, далее – последовательным разбавлением водой, учитывая растворимость ПАУ в воде [11].

Мембраны ДАЦ готовили из промышленного хлопьевидного образца ДАЦ со средневязкостной молекулярной массой 77 кДа, степенью ацетилирования 55%, влажностью 3%. Формование проводили из 2 мас. % растворов ДАЦ в смеси ацетон (ч.д.а.) : вода (95 : 5) в стандартных условиях сухим способом. Раствор наносили на зеркальные плоские стекла, предварительно обезжиренные этиловым спиртом и ацетоном, с помощью круглой стеклянной фильеры. Полноту удаления растворителя контролировали по изменению массы. Толщина ДАЦ в сухом состоянии составила  $45 \pm 5$  мкм.

Сорбцию веществ из водных растворов на матрицы ДАЦ осуществляли с помощью системы, состоящей из одноразового стерильного шприца Master UNI «PharmLine Limited» (Corwall Buildings, Great Britain, Birmingham) объемом 10 мл, оправы шприцевого фильтра для удерживания сорбента (материал поликарбонат с силиконовым уплотнением, диаметр 25 мм, производитель Sartorius Stedim Biotech, Германия) и приемного резервуара. Сорбцию проводили в динамическом режиме, для этого пробу анализируемого раствора объемом 10 мл пятикратно пропускали через мембрану, матрицу извлекали, высушивали и регистрировали спектры ТФЛ.

Флуоресцентный анализ проводили на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама («Люмэкс», Санкт-Петербург), используя для каждого ПАУ характеристическую  $\lambda_{\text{возб}}$  регистрировали спектр флуоресценции вещества, определяли интенсивность флуоресценции при характеристической  $\lambda_{\text{фл}}$  (см. таблицу). Для измерения флуоресценции на матрице использовали держатели для твердых образцов.

### Результаты и их обсуждение

Исследованы спектры флуоресценции ПАУ (см. таблицу), по соотношению содержания которых можно определить источник эмиссии: антрацен – фенантрен, пирен – флуорантен, бенз(а)антрацен – хризен, а также спектр наиболее токсичного индикаторного ПАУ – бенз(а)пирена.

Спектры ПАУ снимали в водно-спиртовых средах при содержании флуорофоров  $10^{-3}$  –  $10^{-6}$  г/л и в твердой фазе ДАЦ мембран после сорбции из этих растворов. Длину волны возбуждения вы-

бирали, используя литературные данные [12] и спектры по возбуждению. В таблице приведены характеристические пики флуоресценции используемых ПАУ при выбранных длинах волн возбуждения. Важно отметить, что спектральные характеристики соединений в растворах и на матрицах идентичны.

При рассмотрении спектров флуоресценции практически всех исследуемых ПАУ выявлено, что интенсивность их ТФЛ на матрицах из ДАЦ превышает флуоресценцию в растворе, из которого проводилась сорбция.

В спектре антрацена (рис. 1, а), снятого в растворе вещества с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  г/л, нет выраженных пиков флуоресценции. При сорбции антрацена из растворов с концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  –  $5 \cdot 10^{-4}$  г/л обнаружен заметный

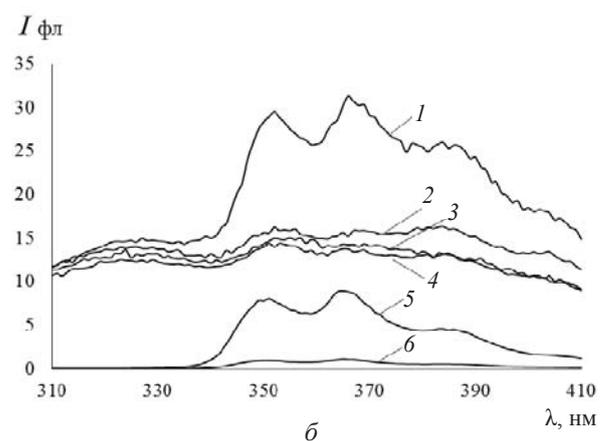
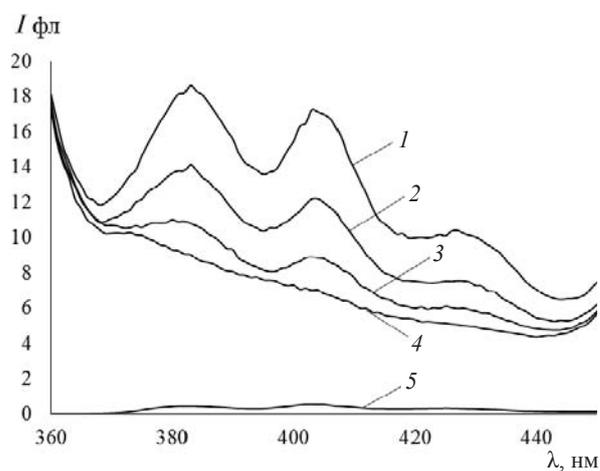


Рис. 1. Спектры флуоресценции: а – антрацена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  г/л (1),  $10^{-4}$  г/л (2),  $5 \cdot 10^{-5}$  г/л (3); ДАЦ (4); антрацена в водно-спиртовом растворе с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  г/л (5); б – фенантрена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (1),  $10^{-5}$  г/л (2),  $10^{-6}$  г/л (3); ДАЦ (4); фенантрена в водно-спиртовом растворе с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (5),  $10^{-5}$  г/л (6)



ТФЛ-сигнал вещества в фазе сорбента, интенсивность данного сигнала уменьшается прямо пропорционально содержанию, что говорит о возможности количественного определения антрацена данным способом. Фенантрен (см. рис. 1, б) определяется в том же диапазоне концентраций. Длины волн возбуждения, длины волн испускания веществ существенно различаются, спектры ТФЛ перекрываются незначительно – в диапазоне  $\lambda = 380\text{--}400$  нм. Два характеристических пика у каждого соединения не совпадают и не перекрываются. Это делает возможным идентификацию антрацена и фенантрена при совместном присутствии. Определяемый диапазон концентраций соединений позволяет рассчитывать широкий спектр значений коэффициента  $A_p/A_{p+Ph}$  и, как следствие, идентифицировать источник эмиссии ПАУ.

При рассмотрении спектров флуоресценции индикаторной пары пирен – флуорантен установлено, что ТФЛ-сигнал пирена (рис. 2, а) не является самым высоким по относительной шкале люминесценции по сравнению с другими ПАУ, но диапазон определяемых концентраций пирена шире (охватывает 2 порядка от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  г/л) и предел обнаружения ниже (достигает  $10^{-6}$  г/л). Флуорантен (см. рис. 2, б) можно определять методом ТФЛ при содержании в сорбате в диапазоне  $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$  г/л. При концентрации  $10^{-5}$  г/л ТФЛ сигнал флуорантена не отличим на фоне, создаваемом матрицей, т.е. определению этого ПАУ мешает пик матрицы ДАЦ при 460 нм. Спектры ТФЛ этой индикаторной пары перекрываются незначительно, характеристические пики не совпадают и не перекрываются, что делает возможным идентификацию этих веществ при совместном присутствии. Поскольку величина коэффициента  $F_I/F_I+P_u$  зависит от содержания пирена, возможность его определения в широком диапазоне концентраций позволяет считать метод ТФЛ применимым для оценки источника эмиссии ПАУ.

При рассмотрении спектров флуоресценции индикаторной пары бенз(а)антрацен – хризен выявлено, что высокий сигнал ТФЛ после сорбции ПАУ из раствора наблюдается только у бенз(а)антрацена (рис. 3). Хризен в растворах  $10^{-4} - 10^{-6}$  г/л и на матрице ДАЦ не проявлял выраженного сигнала флуоресценции. Возможно, хризен не сорбируется на поверхности матрицы. Таким образом, расчет индикаторного коэффициента для данной пары изомеров невозможен.

Исследования ТФЛ бенз(а)пирена выявили наиболее интенсивный сигнал его люминесцен-

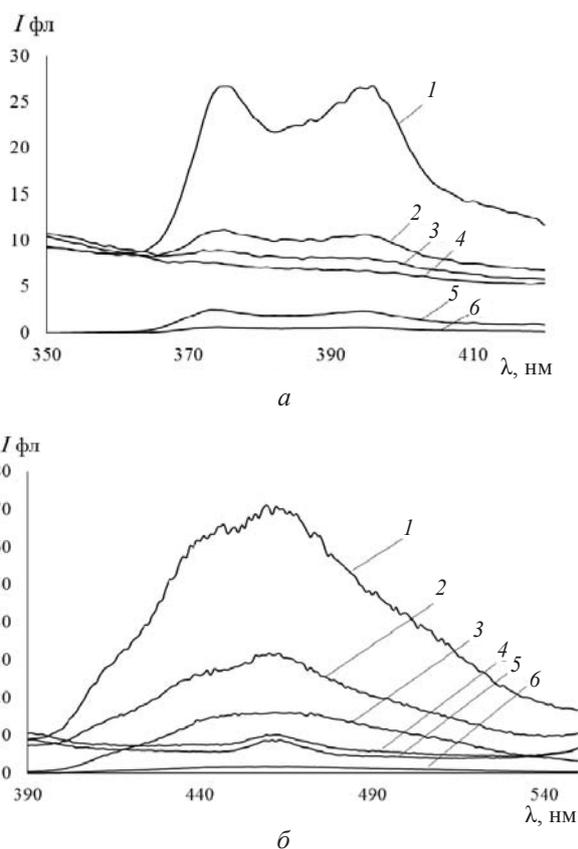


Рис. 2. Спектры флуоресценции: а – пирена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (1),  $10^{-5}$  г/л (2),  $10^{-6}$  г/л (3); ДАЦ (4); пирена в водно-спиртовом растворе с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (5),  $10^{-5}$  г/л (6); б – флуорантена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией  $10^{-3}$  г/л (1),  $10^{-4}$  г/л (2),  $10^{-5}$  г/л (3); ДАЦ (4); флуорантена в водно-спиртовом растворе с концентрацией  $10^{-3}$  г/л (5),  $10^{-4}$  г/л (6)

ции в твердой фазе ДАЦ среди тестируемых ПАУ (рис. 4). Определение бенз(а)пирена как индивидуального соединения актуально для проведения санитарно-гигиенических исследований в РФ. Важно, что в течение 2 месяцев интенсивность сигнала вещества на матрице остается на прежнем уровне, что удобно для сохранения результатов определения, например, с целью последующей их проверки.

Таким образом, нами исследованы процессы люминесценции ПАУ (антрацена, фенантрена, пирена, флуорантена, бенз(а)антрацена, хризена, бенз(а)пирена) в водных средах и в твердой фазе матрицы из дицетата целлюлозы после сорбции из данных сред. Установлено, что ТФЛ-анализ позволяет увеличить чувствительность определения ПАУ в воде без дополнительной экстракции веществ и концентрирования органическими растворителями, исключение составляет хризен. Полученные спектральные характеристики по-

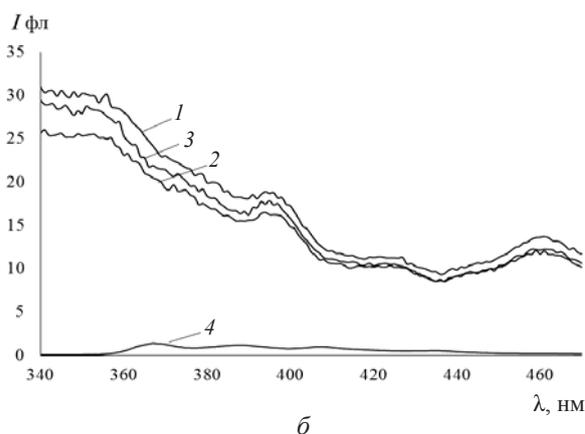
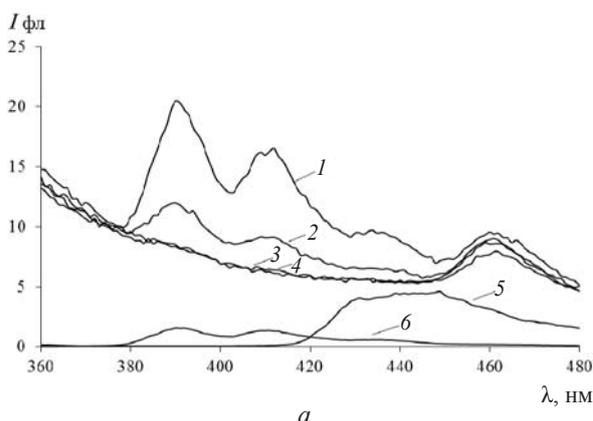


Рис. 3. Спектры флуоресценции: а – бенз(а)антрацена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (1),  $10^{-5}$  г/л (2),  $10^{-6}$  г/л (3); ДАЦ (4); бенз(а)антрацена в водно-спиртовом растворе с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (5),  $10^{-5}$  г/л (6); б – хризена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (1),  $10^{-5}$  г/л (2); ДАЦ (3); хризена в водно-спиртовом растворе с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (4),  $10^{-5}$  г/л (5)

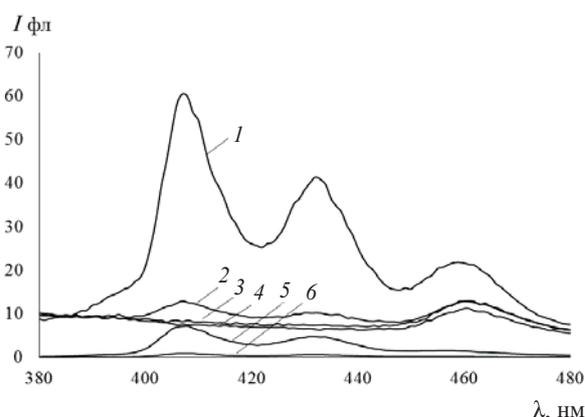


Рис. 4. Спектры флуоресценции бенз(а)пирена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (1),  $10^{-5}$  г/л (2),  $10^{-6}$  г/л (3); ДАЦ (4); бенз(а)пирена в водно-спиртовом растворе с концентрацией  $10^{-4}$  г/л (5),  $10^{-5}$  г/л (6)

звоняют полагать, что с помощью метода ТФЛ можно обнаруживать пары индикаторных изомеров ПАУ, рассчитывать коэффициенты ( $An/An+Ph$ ) и ( $Fl/Fl+Py$ ), а также определять бенз(а)пирен, подлежащий гигиеническому нормированию в РФ. На основании полученных результатов может быть разработан экспресс-метод определения источника поступления ПАУ в объекты окружающей среды.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (№ 4.1299.2014/К).

### Список литературы

1. Safo-Adu G., Ofosu F. G., Carboo D., Serfor -Armah Y. Health risk assessment of exposure to particulate polycyclic aromatic hydrocarbons at a Tollbooth on a Major Highway // Amer. J. Sci. Ind. Res. 2014. Vol. 5 (4). P. 110–119.
2. Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R. PAHs in the Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Org. Geochem. 2002. Vol. 33. P. 489–515.
3. Крылов В. А., Мосягин П. В., Крылов А. В., Бочкарева Л. В., Маткивская Ю. О. Влияние света люминесцентных ламп на стабильность образцов, содержащих полициклические ароматические углеводороды // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2010. № 4. С. 79–85.
4. Zhu J., Dahlstrand C., Smith J. R., Villaume S., Ottosson H. On the Importance of Clar Structures of Polybenzenoid Hydrocarbons as Revealed by the  $\pi$ -Contribution to the Electron Localization Function // Symmetry. 2010. Vol. 2. P. 1653–1682.
5. Хаустов А. П., Редина М. М. «Отходы – в энергию» : оценка экологических последствий с учётом супертоксичных выбросов // Энергобезопасность и энергосбережение. 2015. № 1 (61). С. 18–24.
6. Nasher E., Heng L. Y., Zakaria Z., Salmijah S. Concentrations and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Seawater around Langkawi Island, Malaysia // J. of Chemistry. 2013. Vol. 2013. P. 1–10.
7. Mętrak M., Chmielewska M., Sudnik-Wójcikowska B., Wilkomirski B., Staszewski T., Suska-Malawska M. Does the Function of Railway Infrastructure Determine Qualitative and Quantitative Composition of Contaminants (PAHs, Heavy Metals) in Soil and Plant Biomass // Water, Air, & Soil Pollution. 2015. Vol. 226, № 8. P. 226–253. DOI: 10.1007/s11270-015-2516-1
8. Клименков В. Г., Борзенко А. Г. Определение полициклических ароматических углеводородов в воде на основе многокомпонентного анализа флуориметрических данных // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46, № 6. С. 392–394.



9. Monakhova Y. B., Astakhov S. A., Kraskov A. A., Mush-takova S. P. Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2010. № 103. P. 108–115.
10. Rogacheva S. M., Shipovskaya A. B., Strashko A. V., Gubina T. I., Volkova E. V., Melnikov A. G. Polysaccharide fibers as matrices for solid-surface fluorescence // *Intern. J. of Polymer Science*. 2014. Vol. 2014. Article ID 183413, 9 p. DOI:10.1155/2014/183413.
11. Кунер Р. А. Свойства веществ : справочник по химии. Хабаровск, 2013. 1016 с.
12. Фомин Г. С., Фомин А. Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам : справочник. М., 2001. 304 с.

**Образец для цитирования:**

Волкова Е. В., Рогачева С. М., Хуришудян Г. Н., Отраднова М. И., Суска-Малавска М., Шиповская А. Б. Применение метода твердофазной люминесценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 377–382. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-377-382.

УДК 543. 25

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ И ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПИЩЕВОЙ КРАСИТЕЛЬ E133 – ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИД – H<sub>2</sub>O

Р. К. Чернова, О. В. Варыгина, К. В. Стрелкова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
E-mail: varigini@mail.ru

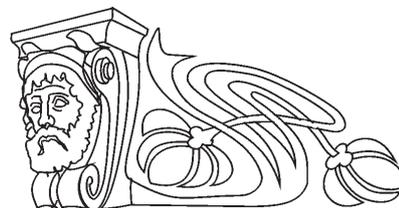
Исследованы условия образования и солюбилизации ионного ассоциата синтетического пищевого красителя синий блестящий (E133) с ионами цетилпиридиний хлорида (ЦПХ). Определен состав ассоциата, растворимость в воде и мицеллах ЦПХ. Показана значимость таких взаимодействий в фотометрическом, потенциометрическом и других методах определения синтетических пищевых красителей.

**Ключевые слова:** пищевой краситель E133, цетилпиридиний хлорид, ассоциат, солюбилизация, растворимость.

### Electrostatic and Hydrophobic Interactions in the System: Synthetic Food Dye E133 – Cetylpyridinium Chloride – H<sub>2</sub>O

R. K. Chernova, O. V. Varygina, K. V. Strelkova

Investigated the conditions of formation and solubilization ion associate synthetic food dye «brilliant blue» (E133) ions with cetylpyridinium chloride (TSPKH). The composition of the associate, the solubility in



water and micelles TSPKH. The importance of such interactions in the photometric, potentiometric and other methods of determination of synthetic food dyes.

**Key words:** food dye E133, cetylpyridinium chloride, associate, solubilization, solubility.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-382-388

Синтетические пищевые красители (СПК) широко используются в технологиях производства разнообразных продуктов питания (напитков, кондитерских, мясных изделий и др.) для придания им необходимых потребительских свойств [1]. Основой для этого являются: высокая термостабильность СПК, кислотоустойчивость, низкая стоимость и широкий диапазон цветов. В таблице приведены наиболее часто применяемые СПК [2, 3].

#### Синтетические красители, применяемые в РФ и других странах

Наименование красителя	Е-код	Страна
Тартразин	E102	РФ, ЕС, США
Синий патентованный V	E131	РФ, ЕС
Синий блестящий FCF	E133	РФ, ЕС, США
Желтый хинолиновый	E104	РФ, ЕС
Красный очаровательный AC	E129	РФ, ЕС, США
Зеленый прочный FCF	E143	РФ, США
Коричневый НТ	E155	РФ, ЕС