

**АПРОБАЦИЯ МЕТОДА ЭКСТРАКЦИИ ПАУ ИЗ ПОЧВ УГЛЕОТВАЛОВ ВОДОЙ
В СУБКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ****С.Н. Сушкова, Т.С. Дудникова, Е.Г. Шуваев, А.А. Немцева, Е.М. Антоненко***Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

Как правило южные регионы России являются лидерами по производству сельскохозяйственной продукции. На ряду с этим добыча угля и его переработка является основной отраслью промышленности южных областей и республик. Почвы, формирующиеся вблизи таких объектов промышленности подвержены накоплению различных химических загрязнителей, в том числе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). В мировой практике при оценке и прогнозировании экологического состояния почв определяют содержание 16 ПАУ из списка приоритетных поллютантов агентства по охране окружающей среды США (US EPA, 2020). На сегодняшний день не существует единой концепции оценки экологического состояния почв, загрязненных ПАУ. При этом качество оценки и прогноза экологического состояния почв ограничено рядом факторов, среди которых релевантность общепринятых методик определения массовой доли поллютантов в почве. Принято считать, что наиболее полное извлечение ПАУ из почв проходит в аппарате Сокслета (до 99 %) (Castro-Guijarro et al., 2021). Существенным недостатком метода является время, затрачиваемое на экстракцию, соответствующее 24 ч, что существенно замедляет анализ и экспресс-оценку экологического состояния почв. Методы экстракции, основанные на использовании органических растворителей, широко используются при анализе содержания ПАУ из твердых матриц (Mukhopadhyay et al., 2020). Общим недостатком таких методов является большой расход токсичных летучих и полуметучих реагентов, таких как гексан, дихлорметан, метанол, ацетон, ацетонитрил и др. (Wu et al, 2019, Soursoy et al., 2023). Альтернативой данным методам экстракции выступает извлечение поллютантов из почв в среде субкритической воды. Субкритическая вода – это вода, которая находится в жидком состоянии при температуре выше 100 °С и давлении выше давления насыщенного пара. В таких условиях вода меняет свои физико-химические свойства, формируя среду для экстракции неполярных соединений, таких как ПАУ. Цель работы состояла в подборе условий температуры и времени экстракции ПАУ из почв подверженных влиянию угледобывающих предприятий.

В целях анализа содержания ПАУ в почвах углеотвалов впервые подобраны условия и апробирован метод экстракции приоритетных ПАУ с использованием воды в субкритическом состоянии. Проведен анализ образцов почв, отобранных на территории терриконов шахты Майская, Самбекская и Аютинская с близкими физическими и химическими свойствами, но разными по уровню техногенной нарушенности почвами, включая техногенно нарушенный чернозем (№ 30), артииндустрат (№ 13) и токсииндустрат (№ 53). Свойства почв приведены в таблице 1.

Таблица. 1 Свойства почв, выбранных для апробации метода субкритической водной экстракции

Шахта	Тип почв	pH	Сорг	CaCO ₃	Ил	Физ. глина	Ca ²⁺	Mg ²⁺
			%				ммоль(мг-экв)/100 г почвы	
Майская	Техногенно нарушенный чернозем	8,2	1,6	3,3	32,8	52,8	32,1	3,1
Самбековская № 27	Токсииндустрат	6,8	4,8	1,2	20,6	58,4	28,0	6,4
Аютинская	Артииндустрат	7,9	2,3	4,4	32,4	58,4	28,6	8,2

Эксперимент по извлечению ПАУ из почвы проводили в лабораторном экстракторе для проведения субкритической водной экстракции с использованием деионизированной воды в качестве растворителя. Для достижения оптимального выхода ПАУ в экстракт тестировались различные параметры температуры: 230 °С, 240 °С, 250 °С, 260 °С и 270 °С, а также давления: 60 атм, 65 атм, 70 атм, 75 атм, 80 атм. Время экстракции составляло 20 минут. Повторность опыта 9-кратная. Пробоподготовку образцов почв для анализа проводили общепринятым методом (ГОСТ 17.4.4.02–84).

Для экстракции ПАУ в среде субкритической воды 1 г воздушно сухой почвы помещали в экстракционный картридж, приливали 20 мл деионизированной воды и помещали в муфельную печь соблюдая параметры температуры, давления и времени. По прошествии 20 минут картридж развинчивали, двух- или трехкратно фильтровали содержимое до прозрачности раствора. Полученный водный экстракт смешивали с 5 мл н-гексана и помещали на механический встряхиватель на 15 минут. Разделение слоев проводили на делительной воронке объемом 50 мл последовательно в три этапа с очередной порцией гексана. Объединенный гексановый экстракт пропускали через воронку с безводным сульфатом натрия в чистую сухую круглодонную колбу, упаривали на ротационном испарителе при температуре водяной бани 48 °С до сухого остатка. Полученный сухой остаток растворяли в 1 мл ацетонитрила при перемешивании в течение 30 минут, а затем собирался в виаллу. Качественное и количественное определение ПАУ в экстрактах проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе AGILENT 1260.

Проведено сравнение результатов экстракции 16 приоритетных ПАУ из почв методом субкритической водной экстракции с методами извлечения, основанными на использовании органических растворителей: метод ультразвуковой экстракции (US EPA 3550C) 30 мл смесью гексан: дихлорметан 1:1 и метод омыления (РД 52.10.556–95, 1996).

Определены оптимальные условия извлечения ПАУ, отличающихся по физическим и химическим свойствам из почв углеотвалов с различной степенью техногенной нарушенности. Установлено, что наибольший выход нафталина в экстракт происходит при температуре 230 °С и давлении 60 атм. По мере увеличения количества бензольных колец в молекуле ПАУ их молекулярная масса, липофильность и сродство с почвой повышается, энергетические затраты на десорбцию поллютанта с поверхности почвенных частиц затрудняется (Морозов и др., 2012, Liang et al, 2016). Вследствие этого наибольший выход 3-х кольчатых полиаренов наблюдался при температуре 240 °С и давлении 65 атм, 4-х и 5-ти кольчатых при температуре 250 °С и давлении 70 атм, а 6-ти кольчатых при температуре 260 °С и давлении 75 атм. При этом в оптимальных условиях экстракции ПАУ доля извлеченных соединений составила 89,6 %, 90,6 %, 90,5 %, 90,9 % и 90,7 % для 2-х, 3-х, 4-х, 5-ти и 6-ти кольчатых ПАУ соответственно. Установлено, что степень техногенной нарушенности почв углеотвалов существенно не влияет на степень извлечения полиаренов. В большинстве случаев при идентичных параметрах давления и температуры доля извлеченных ПАУ из техногенно нарушенных черноземов не более чем на 1,5 % превышает значения, полученные для артииндустратов и токсиндустратов. Для целей унификации метода на основе графического моделирования степени извлечения ПАУ различной кольчатости выделены оптимальные параметры экстракции для всего пула исследуемых веществ: температура – 250 °С, давление – 70 атм. В этих условиях извлечение 2-х кольчатых полиаренов составляет 80,48 %, 3-х кольчатых 88,18 %, 4-х кольчатых – 90,54 %, 4-х кольчатых 90,90 % и 6-ти кольчатых – 81,75 % (табл. 2).

Таблица 2. Доля извлеченных ПАУ из почв углеотвалов при экстракции субкритической водой в оптимальных условиях температуры и давления (А), растворителем в среде ультразвука (Б) и методом омыления (В), %

Название ПАУ	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В
	Майская (Чернозем техногенно преобразованный)			Самбековская № 27 (Токсиндустрат)			Аютинская (Артииндустрат)		
Нафталин	79,68	98,80	65,16	80,48	97,51	57,66	80,16	97,90	65,91
Антрацен	87,56	96,52	68,93	87,56	96,00	61,25	88,18	96,10	61,82
Хризен	90,54	95,29	64,54	90,09	93,81	67,78	89,64	93,53	67,39
Бенз(а)пирен	89,28	94,28	66,71	90,63	93,09	61,71	90,90	93,47	70,08
Бенз (g, h, i) перилен	81,00	91,72	67,62	80,76	90,91	66,87	80,92	91,73	69,95

Несмотря на то, что эффективность извлечения ПАУ из почв углеотвалов при ультразвуковой экстракции выше, чем в условиях субкритической воды, существенным недостатком метода является использование большого количества органических растворителей при затрачиваемом времени – 60 минут. Так, на извлечение поллютантов смесью растворителей в среде ультразвука расходуется порядка 40 мл дихлорметана, 50 мл гексана и 2 мл ацетонитрила. В то время, при субкритической водной экстракции расход органических растворителей сокращается до 15 мл гексана и 1 мл ацетонитрила при времени 20 минут.

Таким образом, апробирован метод экстракции ПАУ из почв углеотвалов различной техногенной нарушенности в среде субкритической воды. Подобранны оптимальные условия температуры и давления для экстракции ПАУ с различными физическими и химическими свойствами. Установлено, что по мере увеличения количества бензольных колец в молекуле, энергетические затраты на извлечение поллютантов повышаются и составляют 230 °С и 60 атм по 2-х кольчатым, 240 °С и 65 атм – по 3-х кольчатым, 250 °С и 70 атм – по 4-х и 5-ти кольчатым и 260 °С и 70 атм – по 6-ти кольчатым. Для целей унификации метода оптимальными параметрами экстракции ПАУ из почв углеотвалов являются температура 250 °С и давление 70 атм ввиду того, что извлечение большинства полиаренов в заданных условиях достигает порядка 90 %. Сравнение метода экстракции ПАУ субкритической водой с широко распространенными методами, основанными на использовании органических растворителей, показало, что субкритическая экстракция ПАУ позволяет в три раза снизить затраты на реагенты и сократить время экстракции при высокой степени извлечения наиболее опасных высокомолекулярных ПАУ.

Исследование выполнено в лаборатории «Здоровье почв» Южного федерального университета при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075–15–2022–1122, а также при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030")

Литература

- ГОСТ 17.4.4.02–84. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа, Дата введения 1986–01–01
- Морозов Г.С., Савин А.В., Бондырев М.Л., Неклюдов С.А., Бреус, В.А., Бреус И.П. Органомодифицированные минералы – перспективные сорбенты для очистки газовоздушных и водных сред, загрязненных углеводородами // Технологии нефти и газа. – 2012. – №. 1. – С. 3–14.
- РД 52.10.556–95. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. – СПб.: Гидрометеониздат, 1996.
- Castro-Guijarro P.A., Álvarez-Vázquez E.R., Fernández-Espinosa A.J. A rapid Soxhlet and mini-SPE method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2021. – V. 413. – P. 2195–2206.
- Liang X., Zhu L., Zhuang S. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soils enhanced by heavy metals: perspective of molecular interactions // Journal of soils and sediments. – 2016. – V. 16. – P. 1509–1518.
- Method 3550C, Ultrasonic Extraction, US Government Printing Office, Washington, DC. – 2007.
- Mukhopadhyay S., Dutta R., Das P. A critical review on plant biomonitors for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air through solvent extraction techniques // Chemosphere. – 2020. – V. 251. – P. 126441.
- Soursou V., Campo J., Picó Y. Revisiting the analytical determination of PAHs in environmental samples: An update on recent advances // Trends in Environmental Analytical Chemistry. – 2023. – V. 37. – P. e00195.
- US EPA (US Environmental Protection Agency). Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC: Office of Research and Development, 2020. – URL: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/AtoZ.cfm (дата обращения: 2020–03–20).
- Wu L., Sun R., Li Y., Sun C. Sample preparation and analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment // Trends in Environmental Analytical Chemistry. – 2019. – V. 24. – P. e00074.