

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-20-26>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ВОДАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭКСТРАКЦИОННЫМ ВЫМОРАЖИВАНИЕМ АНАЛИТОВ

© Татьяна Артемовна Червонная¹, Татьяна Николаевна Мусорина¹,
Зауаль Ахлоович Темердашев^{1*}, Виктор Николаевич Бехтерев²,
Ирина Григорьевна Корпакова¹

¹ Кубанский государственный университет, Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149;
*e-mail: temza@kubsu.ru

² Бюро судебно-медицинской экспертизы № 2 министерства здравоохранения Краснодарского края, Россия, 354057,
г. Сочи, ул. Туапсинская, д. 1.

*Статья поступила 8 февраля 2024 г. Поступила после доработки 29 февраля 2024 г.
Принята к публикации 27 марта 2024 г.*

Разработана методика определения полихлорированных бифенилов (ПХБ) в водах с предварительным концентрированием аналитов путем экстракционного вымораживания под действием центробежных сил (ЭВЦ). В соответствии с построенной математической моделью экстракции с использованием трехфакторного плана Бокса – Бенкена значимым фактором является содержание ацетонитрила в экстракционной смеси, а незначимыми — степень хлорированности ПХБ и концентрация аналитов. Анализ площади поверхности данной модели позволил установить область оптимальных значений концентрации ацетонитрила в диапазоне от 14 до 21 %. Содержание ацетонитрила в экстракционной смеси 15 % обеспечивало максимальные степени извлечения 7 различных ПХБ (>92 %) в широком диапазоне их концентраций (1,0 – 5000 нг/л). Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости результатов анализа находились в диапазоне 4,2 – 6,8 % и 5,3 – 8,1 % соответственно при погрешности определения аналитов 10 – 15 %. Нефтяные углеводороды не извлекались в ацетонитрильный экстракт и не мешали определению ПХБ, что также обеспечивало более продолжительную работу детектора без потери чувствительности. Соэкстрагирование полиароматических углеводородов и хлорорганических пестицидов не влияло на извлечение ПХБ из вод (95 – 100 %) и не сказывалось на метрологических показателях методики определения.

Ключевые слова: экстракционное вымораживание; полихлорированные бифенилы; природные воды; газовая хроматография — масс-спектрометрия.

GC-MS DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN WATER USING EXTRACTIVE FREEZING-OUT OF ANALYTES

© Tatiana A. Chervonnaya,¹ Tatiana N. Musorina,¹ Zauaal A. Temerdashev,^{1*}
Victor N. Bekhterev,² Irina G. Korpakova¹

¹ Kuban State University, 149, Stavropolskaya ul., Krasnodar, 350040, Russia; *e-mail: temza@kubsu.ru

² Forensic Medical Examination Bureau No. 2 of the Ministry of Health of Krasnodar Region, 1, Tuapsinskaya ul., Sochi, 354057, Russia.

Received February 8, 2024. Revised February 29, 2024. Accepted March 27, 2024.

A method for determining polychlorinated biphenyls (PCBs) in water using the method of concentrating analytes through extractive freezing-out under the effect of a centrifugal forces (EFC) has been developed. A mathematical model for analyte extraction using a three-factor Box-Behnken design demonstrated that the content of acetonitrile in the extraction mixture is a significant factor, whereas the degree of PCBs chlorination and the concentration of analytes are insignificant parameters. Analysis of the surface area of the model allowed the determination of the optimal range of the acetonitrile concentration, which fell between 14 and 21%. A 15% content of acetonitrile in the extraction mixture provided maximum extraction efficiency for 7 different PCBs (>92%) across a wide range of analyte concentrations (1.0 – 5000 ng/liter). The relative standard deviations in the repeatability and reproducibility range from 4.2 to 6.8% and 5.3 to 8.1%, respectively, the accuracy of analyte determination being 10 – 15%. Petroleum hydrocarbons were not extracted into the acetonitrile extract and did not interfere with the determination of PCBs, which

provided longer operation of the detector without any loss in the sensitivity. Co-extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated pesticides did not affect the extraction of PCBs from water (95–100%) and did not touch on the metrological indicators of the determination procedure.

Keywords: extractive freezing-out; polychlorinated biphenyls; natural water; gas chromatography mass-spectrometry (GC-MS).

Введение

Благодаря ряду уникальных теплофизических и электроизоляционных свойств полихлорированные бифенилы (ПХБ) в начале прошлого столетия нашли широкое применение при изготовлении различного оборудования (конденсаторы, изоляторы и др.) [1]. Но ввиду высокой токсичности и устойчивости к воздействию окружающей среды эти вещества даже в низких концентрациях стали представлять серьезную экологическую опасность, поэтому материалы на их основе были запрещены [2]. В настоящее время ПХБ могут попадать в водные объекты в ходе вторичного загрязнения, высвобождаясь из твердых осадков, почв и донных отложений [3, 4]. К тому же недооцененным представляется вклад производства красок и пигментов, где ПХБ являются побочными продуктами, а их концентрации могут достигать 1000 мг/кг [5].

Растворимость ПХБ в воде невысока и снижается с увеличением степени хлорированности бифенильного кольца [6], что обуславливает их склонность к агрегации на взвешенных веществах и минимизации содержания в толще воды [7, 8]. Однако в литературе есть данные о достаточно высоких концентрациях ПХБ в неочищенных промышленных водах [9]. Для получения достоверных результатов анализа такого рода объектов необходимо учитывать определенные требования к технике экстракции аналитов при разработке пробоподготовки.

Существуют различные варианты твердофазной (ТФЭ) и жидкостной экстракции (ЖЭ) ПХБ из вод [10]. Жидкостная экстракция гексаном, хлороформом и дихлорметаном является традиционным способом извлечения органических веществ из природных вод [11]. Несмотря на простоту реализации ЖЭ, этот способ неселективен, и велика вероятность соэкстрагирования матричных компонентов. Варианты твердофазной экстракции лишены этого недостатка, поскольку современные подходы подразумевают применение селективных покрытий для извлечения определенных групп аналитов [12, 13]. Однако материалы сорбентов, как правило, требуют значительного времени на их подготовку к работе и могут обладать эффектом памяти, что приводит к определенным ресурсозатратам и увеличивает продолжительность анализа [14].

В этом плане интересно экстракционное вымораживание аналитов, основанное на примене-

нии смешивающегося с водой экстрагента, и их разделение в условиях низких температур (от –10 до –40 °С) [15]. В качестве экстрагента преимущественно применяют ацетонитрил, не замерзающий в этих условиях и хорошо отделяющийся от кристаллической фазы образца. Экстракция аналитов вымораживанием позволяет значительно сократить объем требуемого органического растворителя без снижения степени их извлечения. Развитием данного способа является техника экстракционного вымораживания под действием центробежных сил (ЭВЦ), где извлечение компонентов, концентрирование и очистка экстракта протекают в одну стадию при использовании малых количеств органического растворителя для экстракции, а фильтрование и осушение экстракта при этом происходят в процессе вымораживания [16]. Сочетание процессов вымораживания и центрифугирования позволяет получить воспроизводимые по объему экстракты, обеспечивающие извлечение и концентрирование аналитов. Успешное применение данного подхода продемонстрировано при экстрагировании ПАУ из почв и донных отложений, где степени извлечения большинства аналитов составляли от 80 до 97 % [17]. Эффективность ЭВЦ-извлечения ПАУ и его экспрессность сравнимы с соответствующими показателями при твердофазной (83–100 %) и жидкость-жидкостной (57–100 %) микроэкстракции.

Определение ПХБ традиционно проводят методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата [18], однако с точки зрения надежности идентификации аналитов в сложной матрице природной воды целесообразно применять газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) [19].

Цель данного исследования — разработка методики ГХ-МС определения полихлорированных бифенилов в водах с использованием техники экстракционного вымораживания под действием центробежных сил.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были модельные образцы с добавками аттестованных растворов ПХБ, приготовленные из пресной воды озера Карасун г. Краснодара и изначально не содержащие аналитов. Образцы воды отбирали в бутылки из темного стекла и хранили до анализа при 4 °С.

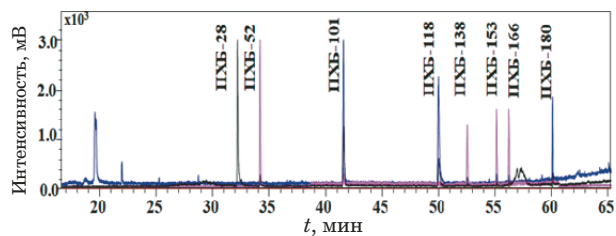


Рис. 1. Хроматограмма ацетонитрильного ЭВЦ-экстракта модельного образца воды с концентрацией каждого ПХБ 50 нг/л

Fig. 1. Chromatogram of the acetonitrile extract of a water model sample with a concentration of each PCB of 50 ng/liter

Материалы и реактивы. В работе использовали стандартные образцы полихлорбифенилов — смесь ПХБ (ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153 и ПХБ-180), ПХБ-118 в изооктане с концентрацией каждого аналита 10 мкг/мл (Dr. Ehrenstorfer, Германия). В качестве внутреннего стандарта применяли ПХБ-166 в изооктане с концентрацией 10 мкг/мл (Dr. Ehrenstorfer, Германия).

Экстракционные исследования проводили с ацетонитрилом (gradient grade, $\geq 99,9\%$) (Sigma-Aldrich, США), ацетоном (HPLC grade, $\geq 99,8\%$) и гексаном (ACS reagent grade, 99,5 %) (Merck, Германия).

Оборудование. Для проведения хроматографических исследований применяли газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором Shimadzu GC-2010 (Япония), хроматографическую систему с моноквадрольным масс-спектрометрическим детектором Shimadzu GCMS-QP2020 (Япония). Идентификацию аналитов проводили с использованием интегрированных библиотек масс-спектров Wiley8 и NIST-17.1 и времен удерживания индивидуальных стандартных растворов ПХБ. Для экстракционного вымораживания под действием центробежных сил применяли криоэкстрактор «ЭВЦ-1» (Россия). Для разделения аналитов использовали капиллярную колонку Zebron-5ms (60 м, 0,25 мм \times 0,25 мкм) с привитой фазой — 5 % полисиариллен + 95 % диметилполисилоксан.

Обсуждение результатов

ГХ-МС определение ПХБ в воде. Полученный после процедуры ЭВЦ экстракт сочетаем с ГХ-МС определением органических соединений в природных объектах [17]. Температурную программу термостата при ГХ-МС определении аналитов подбирали экспериментально с учетом возможного присутствия компонентов матрицы: 60 °C/1 мин — нагрев 15 °C/мин — 170 °C/3 мин — нагрев 10 °C/мин — 280 °C/8 мин — нагрев 10 °C/мин — 290 °C/25 мин. Режим мониторинга заданных ионов (SIM) с m/z 252, 296, 326, 360, 392 обеспечивал чувствительность определения и минимизацию влияния матрицы. Хроматограмма ЭВЦ-экстракта модельного образца воды приведена на рис. 1. Пределы обнаружения и определения исследуемых ПХБ составили 0,40 и 1,0 нг/л соответственно при стандартном отклонении 4 – 9 %. Для интегрирования пиков хроматограмм применяли программное обеспечение GCMSsolution Version 4.45.

Математическое обоснование оптимизации процедуры пробоподготовки воды с использованием ЭВЦ. Для оптимизации экстракционного вымораживания под действием центробежных сил применяли трехфакторный дизайн эксперимента Бокса – Бенкена на трех уровнях. Построение математической модели для оптимизации процедуры ЭВЦ полихлорбифенилов из вод и интерпретацию данных проводили с использованием программного обеспечения STATISTICA, version 13.3.0 [20].

В качестве независимых переменных выбрали концентрацию аналитов — 1, 50 и 100 нг/л, содержание ацетонитрила в экстракционной смеси — 10, 15 и 20 %, степень хлорированности бифенильного кольца — ди-, пента- и гептахлорбифенилы. Диапазон содержания ацетонитрила в смеси определялся возможностью концентрирования аналитов и количественного отделения экстракта от кристаллической фазы, отделение наблюдали при содержании в системе более 10 % ацетонитрила [17]. При меньших содержаниях экстракт, по-видимому, капиллярными силами втягивается в поры образующейся фазы льда. Пакет Design of Experiment программного обеспечения STATISTICA, version 13.3.0, позволяет

Таблица 1. Результаты оценки математической модели ЭВЦ экстракции ПХБ из вод с использованием дизайна Бокса – Бенкена

Table 1. Results of evaluating the mathematical model of extractive freezing-out of PCBs from water using the Box – Behnken design

Фактор	Коэффициент		Значимость
	Линейный	Квадратичный	
$C_{\text{ПХБ}}$, нг/л	0,14871	0,21523	Незначим
$C_{\text{ацетонитрил}}$, %	0,01269	0,00911	Значим
Степень хлорированности ПХБ	0,69998	0,74561	Незначим

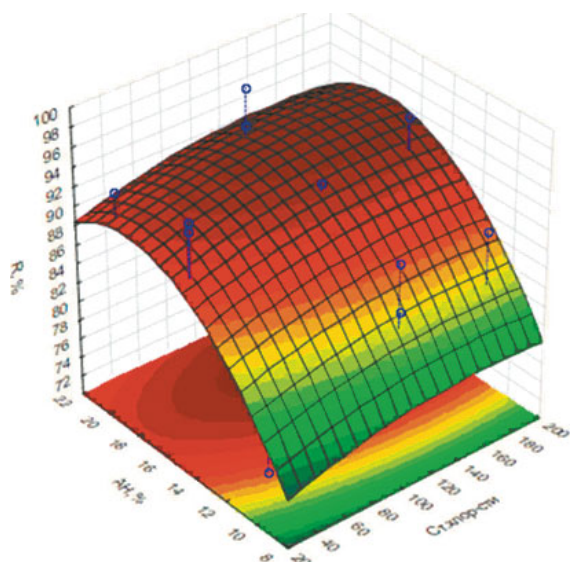


Рис. 2. Область оптимальных значений содержания ацетонитрила в экстракционной смеси

Fig. 2. Region of optimal values of acetonitrile in the extraction mixture

прогнозировать и оптимизировать условия экстракции. Фактор являлся статистически значимым, если p -value для рассчитанных коэффициентов менее 0,05 (табл. 1). Полученные данные указывают, что концентрация ПХБ и степень хлорированности бифенилов не являются определяющими.

Ожидаемо значимым оказалось содержание ацетонитрила в экстракционной смеси. С использованием анализа площади поверхности полученной модели установлена область оптимальных значений содержания ацетонитрила — от 14 до 21 % (рис. 2).

Эмпирическим путем из полученной в ходе анализа поверхности области оптимальных значений содержания ацетонитрила с шагом в 1 % устанавливали концентрацию ацетонитрила в системе, при которой степени извлечения аналитов были бы максимальными. Исследования проводили с использованием образца природной воды объемом 9,5 мл с добавкой стандартного раствора ПХБ 50 нг/л. Экстракционное вымораживание аналитов под действием центробежных сил проводили в оптимизированных условиях — при скорости 4000 мин⁻¹ и температуре — 29 ± 2 °С в течение 20 мин [16, 17]. Из рис. 3 видно, что степени извлечения ПХБ повышаются от 14 к 15 % ацетонитрила. Данный эффект можно объяснить более качественным отделением экстракта от твердой фазы с увеличением объема экстрагента в системе. С дальнейшим увеличением концентрации ацетонитрила степени извлечения ПХБ не повышались, поэтому для концентрирования аналитов и повышения экологичности способа пробоподготовки использовали

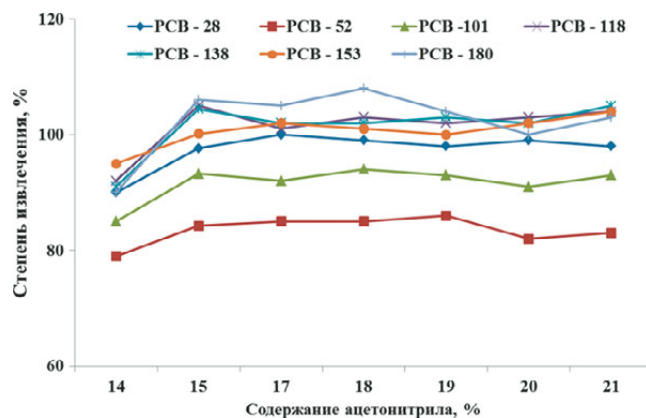


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ПХБ от концентрации ацетонитрила в экстракционной смеси

Fig. 3. Dependence of PCB extraction efficiency on the concentration of acetonitrile in the extraction mixture

объем экстрагента 1,7 мл (15 % в экстракционной смеси).

Полученные результаты позволили установить оптимальные условия пробоподготовки водных образцов с использованием ЭВЦ: в центрифужную пробирку вносили 9,5 мл исследуемого образца и 1,7 мл ацетонитрила, затем проводили ЭВЦ при скорости вращения ротора центрифуги 4000 мин⁻¹ и температуре морозильной установки 29 ± 2 °С в течение 20 мин. Полученный ацетонитрильный экстракт декантировали в герметичные флаконы для последующего хроматографирования.

Апробация разработанной процедуры ЭВЦ. Поскольку в зависимости от интенсивности антропогенного воздействия на исследуемую территорию ПХБ в природных водах могут находиться в широком диапазоне концентраций, исследовали эффективность извлечения ПХБ из растворов различной концентрации (табл. 2). Из табл. 2 видно, что эффективность извлечения 7 ПХБ превышала 92 %.

Повторяемость результатов анализа оценивали по 16 параллельным измерениям для двух уровней концентраций — 1,0 и 500 нг/л каждого аналита, воспроизводимость — по результатам шестидневного эксперимента. Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости для аналитов находились в диапазоне 4,2 – 6,8 и 5,3 – 8,1 % соответственно, погрешность определения аналитов — 10 – 15 %.

Помимо ПХБ в реальных образцах природных вод могут присутствовать и другие органические загрязнители, которые могут оказывать мешающее влияние при определении аналитов — полиароматические углеводороды (ПАУ), хлорорганические пестициды (ХОП), компоненты нефтяного происхождения. Для оценки данного влияния анализировали модельный образец воды, который наряду с ПХБ содержал

ПАУ (нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, флуорантен, пирен, фенантрен, антрацен, хризен, бенз[а]антрацен, бенз[а]пирен, бенз[к]флуорантен, бенз[б]флуорантен, бенз[g,h,i]перилен, дибенз[а,h]антрацен) и ХОП (альдрин, дильдрин, эльдрин, эндосульфан, α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, *o,n*-ДДД, *n,n*-ДДД, *o,n*-ДДТ, *n,n*-ДДТ, *o,n*-ДДЕ, *n,n*-ДДЕ и гексахлорбензол). Исследования проводили для трех уровней содержания каждого ПХБ — 0,1, 0,5 и 1 мкг/л — в присутствии ПАУ и ХОП в концентрациях, соответствующих данным о содержаниях поллютантов в природных водах различных регионов [21 – 23]. Методом «введено — найдено» установили, что присутствие в матрице ХОП и ПАУ в диапазоне содержаний 0,02 – 5 мкг/л не влияет на определение ПХБ (табл. 3).

Помимо суперэкоксикантов в природную воду могут поступать нефтяные углеводороды, и их содержание может достигать сотен мкг/л, особенно вблизи центров с высокой антропогенной нагрузкой [24]. Хроматографирование таких загрязненных экстрактов без дополнительной стадии очистки от компонентов матрицы может приводить к резкому снижению чувствительности масс-спектрометрического детектора [25], что делает необходимым очистку экстрактов перед хроматографированием. Влияние нефтяных

углеводородов оценивали при анализе модельных образцов природной воды с добавкой ПХБ (по 500 нг/л каждого), загрязненных дизельным топливом. Для оценки эффективности очистки экстрактов проводили пробоподготовку согласно аттестованной методике определения ПХБ в природных водах [26]. Хроматографирование выделенных экстрактов проводили на капиллярной колонке SUPELCOWAX 10 (60 м, 0,32 мм × 0,5 мкм) с ГХ-ПИД-детектированием в соответствии с условиями анализа ФР.1.31.2013.16638 (рис. 4). При подготовке образца воды по аттестованной методике происходит соэкстрагирование нефтяных углеводородов (см. рис. 4, хроматограмма 1), а при ЭВЦ их концентрация в экстракте оказывается ниже предела обнаружения 0,05 мкг/мл (см. рис. 4, хроматограмма 2), что обеспечивает более длительную работу детектора без потери чувствительности. При этом важно отметить, что в условиях данного эксперимента степени извлечения полихлорбифенилов оставались на уровне 95 – 100 %.

Разработанная методика ГХ-МС определения ПХБ в водах с использованием ЭВЦ обеспечила эффективное извлечение аналитов с одновременной очисткой экстракта от нефтяных макрокомпонентов матрицы, при этом присутствие на уровне 0,02 – 5 мкг/л ПАУ и ХОП не оказывало

Таблица 2. Степени извлечения (%) ПХБ из природной воды с использованием ЭВЦ

Table 2. Degree of PCB extraction (extraction efficiency, %) from natural water using extractive freezing-out

ПХБ	Концентрация ПХБ, нг/л			
	1,0	50	500	5000
ПХБ-28	92 ± 2	94 ± 2	98 ± 2	96 ± 2
ПХБ-52	95 ± 2	96 ± 2	95 ± 2	92 ± 2
ПХБ-101	93 ± 1	98 ± 1	96 ± 1	90 ± 1
ПХБ-118	92 ± 3	101 ± 2	103 ± 2	92 ± 3
ПХБ-138	94 ± 2	100 ± 2	104 ± 2	93 ± 2
ПХБ-153	95 ± 3	99 ± 3	98 ± 3	93 ± 3
ПХБ-180	93 ± 3	102 ± 3	99 ± 3	94 ± 3

Таблица 3. Результаты определения ПХБ в образцах воды в присутствии ПАУ и ХОП ($n = 2$; $P = 0,95$)

Table 3. Results of PCB determination in water samples in the presence of PAH and OCPs ($n = 2$; $P = 0.95$)

Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л						
ПХБ	ПАУ, ХОП	ПХБ-28	ПХБ-52	ПХБ-101	ПХБ-118	ПХБ-138	ПХБ-153	ПХБ-180
0,1	0,02	0,098 ± 0,014	0,093 ± 0,010	0,101 ± 0,012	0,105 ± 0,009	0,103 ± 0,008	0,095 ± 0,006	0,097 ± 0,007
	0,1	0,092 ± 0,013	0,095 ± 0,011	0,095 ± 0,011	0,099 ± 0,009	0,97 ± 0,08	0,101 ± 0,006	0,092 ± 0,006
	0,5	0,096 ± 0,013	0,097 ± 0,011	0,098 ± 0,012	0,100 ± 0,009	0,99 ± 0,08	0,098 ± 0,006	0,099 ± 0,007
0,5	0,1	0,45 ± 0,06	0,48 ± 0,05	0,52 ± 0,06	0,50 ± 0,05	0,49 ± 0,04	0,51 ± 0,03	0,48 ± 0,03
	0,5	0,47 ± 0,07	0,51 ± 0,06	0,47 ± 0,06	0,52 ± 0,05	0,53 ± 0,04	0,50 ± 0,03	0,53 ± 0,04
	2,5	0,46 ± 0,06	0,50 ± 0,06	0,48 ± 0,06	0,48 ± 0,04	0,46 ± 0,04	0,47 ± 0,03	0,47 ± 0,03
1,0	0,2	1,0 ± 0,1	0,95 ± 0,11	0,92 ± 0,11	0,99 ± 0,09	0,96 ± 0,08	0,99 ± 0,06	0,98 ± 0,07
	1,0	0,99 ± 0,14	0,94 ± 0,10	1,0 ± 0,1	0,92 ± 0,08	1,0 ± 0,1	0,94 ± 0,06	0,91 ± 0,06
	5,0	0,98 ± 0,14	0,97 ± 0,11	0,95 ± 0,11	0,95 ± 0,09	0,97 ± 0,09	0,93 ± 0,06	0,95 ± 0,07

влияния на метрологические характеристики определения.

Заключение

Разработана оригинальная аналитическая схема определения семи ПХБ в водах методом ГХ-МС с применением экстракционного вымораживания под действием центробежных сил для извлечения аналитов. Условия извлечения устанавливали математическим моделированием с использованием трехфакторного дизайна Бокса – Бенкена с учетом значимости факторов процедуры ЭВЦ. Степени извлечения ПХБ из вод в оптимизированных условиях составили более 90 % при относительном стандартном отклонении повторяемости 4,2 – 6,8 % и воспроизводимости — 5,3 – 8,1 %. Разработанная методика позволяет определять 7 ПХБ в диапазоне 0,1 – 5 мкг/л с погрешностью 10 – 15 %.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проект № FZEN-2023-0006) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

ЛИТЕРАТУРА

- Jiang S., Wan M., Lin K., et al. Spatiotemporal distribution, source analysis and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Bohai Bay / *Mar. Pollut. Bull.* 2024. Vol. 198. 115780. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115780
- Unyimadu J. P., Benson N. U. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in intertidal sediment and water from Lagos lagoon: Baseline report on occurrence, distribution and ecotoxicological risk assessment / *J. Hazard. Mater. Adv.* 2023. Vol. 12. N 2. 100372. P 1 – 11. DOI: 10.1016/j.hazadv.2023.100372
- Mourier B., Desmet M., Van Metre P. C., et al. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France) / *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 476 – 477. P. 568 – 576. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.026
- Liu Y., Wang S., McDonough C. A., et al. Gaseous and Freely-Dissolved PCBs in the Lower Great Lakes Based on Passive Sampling: Spatial Trends and Air – Water Exchange / *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 10. P. 4932 – 4939. DOI: 10.1021/acs.est.5b04586
- Hannah T. J., Megson D., Sandau C. D. A review of the mechanisms of by-product PCB formation in pigments, dyes and paints / *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 852. 158529. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158529
- Mackay D., Shiu W. Y., Lee S. C. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals.* — Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group, 2006. — 4216 p. DOI: 10.1201/9781420044393
- Zaghden H., Barhoumi B., Jlaïel L., et al. Occurrence, origin and potential ecological risk of dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorines in surface waters of the Gulf of Gabès (Tunisia, Southern Mediterranean Sea) / *Mar. Pollut. Bull.* 2022. Vol. 180. 113737. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2022.113737
- Güzel B., Çetintürk K., Canlı O., Karademir A. Spatial distribution, source identification, and risk assessment of polychlorinated organic pollutants (PCDD/Fs and DL-PCBs) in the sediments of the largest urban water supply area (Iznik lake) in the Marmara region, Bursa, Türkiye / *Catena.* 2024. Vol. 234. 107566. DOI: 10.1016/j.catena.2023.107566

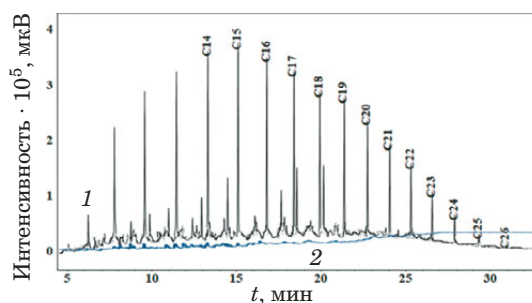


Рис. 4. Хроматограммы загрязненной дизельным топливом пробы воды: 1 — гексановый экстракт, полученный по ФР.1.31.2011.10538; 2 — ацетонитрильный экстракт, полученный путем ЭВЦ

Fig. 4. Chromatograms of diesel-contaminated water sample: 1 — hexane extract obtained using procedure described in FR 1.31.2011.10538, 2 — acetonitrile extract obtained using extractive freezing-out

- Liu C., Li K., Yu L., et al. POPs and their ecological risk in sewage sludge of waste water treatment plants in Beijing, China / *Stochastic Environ. Res. Risk Assess.* 2013. Vol. 27. N 7. P. 1575 – 1584. DOI: 10.1007/s00477-013-0693-2
- Reddy A. V. B., Moniruzzaman M., Aminabhavi T. M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis / *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 1186 – 1207. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.205
- Xu W., Wang X., Cai Z. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review / *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 790. P. 1 – 13. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.026
- Su L., Zhang N., Tang J., et al. In-situ fabrication of a chlorine-functionalized covalent organic framework coating for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in surface water / *Anal. Chim. Acta.* 2021. Vol. 1186. 339120. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339120
- Zhu S., Mu M., Gao Y., et al. Three-dimensional rose-like zinc oxide fiber coating for simultaneous extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by headspace solid phase microextraction / *J. Chromatogr. A.* 2023. Vol. 1711. 464450. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.464450
- Темердашев З. А., Мусорина Т. Н., Червоная Т. А., Арутюнян Ж. В. Возможности и ограничения методов твердофазной и жидкостной экстракции при определении полциклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / *Журн. аналит. химии.* 2012. № 12. С. 1059 – 1076. DOI: 10.31857/S0044450221120136
- Пат. РФ № 2303476 / Бехтерев В. Н. Способ извлечения органических веществ из водных сред экстракцией в сочетании с вымораживанием. Опубл. 27.07. 2007, бюл. № 21.
- Бехтерев В. Н. Экспрессное газохроматографическое определение фенола и крезолов в воде методом экстракционного вымораживания / *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. № 6. С. 538 – 545. DOI: 10.31857/S0044450223040059
- Темердашев З. А., Червоная Т. А., Мусорина Т. Н., Бехтерев В. Н. Пробоподготовка почв и донных отложений с использованием техники экстракционного вымораживания при хроматомасс-спектрометрическом определении ПАУ / *Аналитика и контроль.* 2020. Т. 24. № 4. С. 287 – 297. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.003
- Afful S., Awudza J. A. M., Twumasi S. K., Osae S. Determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography-electron capture detector / *Chemosphere.* 2013. Vol. 93. N 8. P. 1556 – 1560. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.001
- Nikonova A. A., Gorshkov A. G. Rapid Chromatography for the Determination of Polychlorinated Biphenyls by GC-MS in Environmental Monitoring / *Anal. Lett.* 2011. Vol. 44. N 7. P. 1290 – 1300. DOI: 10.1080/00032719.2010.546024

20. Hill T., Lewicki P. Statistics. Methods and Applications: a Comprehensive Reference for Science, Industry, and Data Mining. — Tulsa, OK, USA: StatSoft, 2007. — 832 p.
21. Yuan L., Qi S., Wu X., et al. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China / *J. Geochem. Explor.* 2013. Vol. 132. P. 181 – 187. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.07.002
22. Liu X., Dong Z., Baccolo G., et al. Distribution, composition and risk assessment of PAHs and PCBs in cryospheric watersheds of the eastern Tibetan Plateau / *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 890. 164234. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164234
23. Zhi H., Zhao Z., Zhang L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China / *Chemosphere.* 2015. Vol. 119. P. 1134 – 1140. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.054
24. Кленкин А. А., Корпакова И. Г., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. Экоис система Азовского моря: антропогенное загрязнение. — Краснодар: ФГУП «АзНИИРХ», 2007. — 324 с.
25. Темердашев З. А., Овсепян С. К., Мусорина Т. Н. и др. Извлечение ПАУ из почв и донных отложений различного состава по технике QUECHERS с последующим хроматографическим определением / *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. № 9. С. 821 – 836. DOI: 10.31857/S0044450223090177
26. Павленко Л. Ф., Короткова Л. И., Кораблина И. В. и др. Практическое руководство по химическому анализу элементов водных экосистем. Приоритетные токсиканты в воде, донных отложениях и гидробионтах. — Ростов-на-Дону: Мини Тайп, 2018. — 436 с.

REFERENCES

1. Jiang S., Wan M., Lin K., et al. Spatiotemporal distribution, source analysis and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Bohai Bay / *Mar. Pollut. Bull.* 2024. Vol. 198. 115780. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115780
2. Unyimadu J. P., Benson N. U. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in intertidal sediment and water from Lagos lagoon: Baseline report on occurrence, distribution and ecotoxicological risk assessment / *J. Hazard. Mater. Adv.* 2023. Vol. 12. N 2. 100372. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.hazadv.2023.100372
3. Mourier B., Desmet M., Van Metre P. C., et al. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France) / *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 476 – 477. P. 568 – 576. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.026
4. Liu Y., Wang S., McDonough C. A., et al. Gaseous and Freely-Dissolved PCBs in the Lower Great Lakes Based on Passive Sampling: Spatial Trends and Air – Water Exchange / *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 10. P. 4932 – 4939. DOI: 10.1021/acs.est.5b04586
5. Hannah T. J., Megson D., Sandau C. D. A review of the mechanisms of by-product PCB formation in pigments, dyes and paints / *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 852. 158529. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158529
6. Mackay D., Shiu W. Y., Lee S. C. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. — Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group, 2006. — 4216 p. DOI: 10.1201/9781420044393
7. Zaghden H., Barhoumi B., Jlaiel L., et al. Occurrence, origin and potential ecological risk of dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorines in surface waters of the Gulf of Gabès (Tunisia, Southern Mediterranean Sea) / *Mar. Pollut. Bull.* 2022. Vol. 180. 113737. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2022.113737
8. Güzel B., Çetintürk K., Canlı O., Karademir A. Spatial distribution, source identification, and risk assessment of polychlorinated organic pollutants (PCDD/Fs and DL-PCBs) in the sediments of the largest urban water supply area (Iznik lake) in the Marmara region, Bursa, Türkiye / *Catena.* 2024. Vol. 234. 107566. DOI: 10.1016/j.catena.2023.107566
9. Liu C., Li K., Yu L., et al. POPs and their ecological risk in sewage sludge of waste water treatment plants in Beijing, China / *Stochastic Environ. Res. Risk Assess.* 2013. Vol. 27. N 7. P. 1575 – 1584. DOI: 10.1007/s00477-013-0693-2
10. Reddy A. V. B., Moniruzzaman M., Aminabhavi T. M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis / *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 1186 – 1207. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.205
11. Xu W., Wang X., Cai Z. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review / *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 790. P. 1 – 13. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.026
12. Su L., Zhang N., Tang J., et al. In-situ fabrication of a chlorine-functionalized covalent organic framework coating for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in surface water / *Anal. Chim. Acta.* 2021. Vol. 1186. 339120. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339120
13. Zhu S., Mu M., Gao Y., et al. Three-dimensional rose-like zinc oxide fiber coating for simultaneous extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by headspace solid phase microextraction / *J. Chromatogr. A.* 2023. Vol. 1711. 464450. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.464450
14. Temerdashev Z., Musorina T., Chervonnaya T., Arutyunyan Z. V. Possibilities and Limitations of Solid-Phase and Liquid Extraction for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. P. 1357 – 1370. DOI: 10.1134/S1061934821120133
15. RF Pat. No. 2303476 / Bekhterev V. N. A method for extracting organic substances from aqueous media using a combination of extraction and freezing. Publ. 27.04.2005 [in Russian].
16. Bekhterev V. N. Rapid gas-chromatographic determination of phenol and cresols in water by extractive freezing-out / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. N 6. P. 776 – 782. DOI: 10.1134/s1061934823040056
17. Temerdashev Z. A., Chervonnaya T. A., Musorina T. N., Bekhterev V. N. Sample preparation of soils and bottom sediments for gas chromatography-mass spectrometry determination of PAHs / *Anal. Kontrol'.* 2020. Vol. 24. P. 287 – 297 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044450223040059
18. Afful S., Awudza J. A. M., Twumasi S. K., Osae S. Determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography-electron capture detector / *Chemosphere.* 2013. Vol. 93. N 8. P. 1556 – 1560. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.001
19. Nikonova A. A., Gorshkov A. G. Rapid Chromatography for the Determination of Polychlorinated Biphenyls by GC-MS in Environmental Monitoring / *Anal. Lett.* 2011. Vol. 44. N 7. P. 1290 – 1300. DOI: 10.1080/00032719.2010.546024
20. Hill T., Lewicki P. Statistics. Methods and Applications: a Comprehensive Reference for Science, Industry, and Data Mining. — Tulsa, OK, USA: StatSoft, 2007. — 832 p.
21. Yuan L., Qi S., Wu X., et al. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China / *J. Geochem. Explor.* 2013. Vol. 132. P. 181 – 187. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.07.002
22. Liu X., Dong Z., Baccolo G., et al. Distribution, composition and risk assessment of PAHs and PCBs in cryospheric watersheds of the eastern Tibetan Plateau / *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 890. 164234. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164234
23. Zhi H., Zhao Z., Zhang L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China / *Chemosphere.* 2015. Vol. 119. P. 1134 – 1140. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.054
24. Klenkin A. A., Korpakova I. G., Pavlenko L. F., Temerdashev Z. A. Ecosystem of the Azov Sea: anthropogenic pollution. — Краснодар: FGUP «AzNIIRKh», 2007. — 324 p. [in Russian].
25. Temerdashev Z. A., Ovsepyan S. K., Musorina T. N., et al. QuEChERS Extraction of PAHs from Various Soils and Sediments Followed by Chromatographic Determination / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. P. 1159 – 1173. DOI: 10.1134/S1061934823090174
26. Pavlenko L. F., Korotkova L. I., Korablina I. V., et al. Practical guide to chemical analysis of elements in aquatic ecosystems. Priority toxicants in water, sediment, and biota. — Rostov-on-Don: Mini Taip, 2018. — 436 p. [in Russian].