

можно достичь до 90% снижения вредных выбросов от вытяжной системы вентиляции. Для монтажа фильтрующего модуля не надо специально переделывать вытяжную систему, фильтрующий модуль устанавливается до вентилятора, выбрасываемого воздух в атмосферу.

В больших городах постоянно увеличивающееся количество автомобилей с каждым годом ухудшает экологическую обстановку. С целью снижения выбросов было проведено исследование и предложена конструкция фильтрующего модуля, которая поможет свести значение вредных выбросов к минимуму. Так как паркинги обычно устраивают в местах близких к жилым зонам, офисам, паркам, для удобства парковки автомобиля, данная система позволит снизить количество вредных веществ.

### **Библиографический список**

1. Наилова В.Н., Карпенко П.А. Вентиляция подземных автостоянок//Междунар. научно-техн. конф. молодых ученых БГТУ им В.Г. Шухова: сб. докладов – Белгород: Изд-во БГТУ, 2015г. С.1112-1116
2. Ветрова Ю. В., Васюткина Д. И., Радоуцкий В. Ю. Модели распространения вредных веществ в окружающей среде // Вестник БГТУ им. Шухова. 2012. №4.
3. Наилова В.Н., Логачев И.Н., Баромыченко А.А., Небыльцова И.В. Ассимиляция отработанных газов автомобиля в закрытой автопарковке // Молодежь и научно-технический прогресс: Сб. докл. IX междунар. научно-техн. конф. студ., асп. и молодых ученых. – Ст. Оскол: ООО «Ассистент плюс», 2016. С. 195-198.
4. Балыбердина И.Т. Физические методы переработки и использования газа: Учебник для вузов. - М.: Недра, 1988. 248с.
5. Ильина Т.Н., Исаева В.В. Экономическая целесообразность очистки вентиляционных выбросов в подземных парковках. / Энергетические системы: сб. трудов II Междунар. науч.-техн. конф. (г. Белгород 23-24 нояб. 2017); отв. редактор П.А. Трубаев. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. С.413-417.

**УДК 543.426**

**Плотникова О.А., канд. хим. наук, доц.**  
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия)

### **ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ МОНИТОРИНГА ЭКТОКСИКАНТОВ ПАУ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

*В работе представлены экспериментальные результаты сравнительного изучения различных люминесцентных методов определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в водных средах. Наилучшие эколого-аналитические показатели наблюдались при использовании метода твердофазной люминесценции на модифицированной поверхностно-активными веще-*

*ствами целлюлозной матрице. Разработанные методы могут быть рекомендованы для мониторинга содержания ПАУ в водных средах.*

*Ключевые слова: люминесцентные методы, твердофазная люминесценция, полициклические ароматические углеводороды, целлюлозная матрица, поверхностно-активные вещества*

Сильнейшими загрязнителями окружающей среды являются экотоксиканты полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Основными источниками их поступления в окружающую среду являются предприятия энергетического комплекса, автомобильный транспорт, химическая и нефтеперерабатывающая промышленность. Многие представители группы ПАУ обладают канцерогенными и мутагенными свойствами, способны оказывать значительный ущерб здоровью населения и состоянию окружающей среды. В связи с этим актуальным является разработка экспрессных, чувствительных и доступных методов контроля содержания данных веществ в объектах окружающей среды [1].

В практике экоаналитики к настоящему времени известен целый ряд физико-химических методов определения ПАУ. Поскольку многие ПАУ являются люминофорами, то весьма перспективными для этих целей являются люминесцентные методы. Кроме этого общепризнанно, что люминесцентные методы являются одними из самых чувствительных методов определения веществ [2-7], что особенно важно для анализа следовых концентраций веществ в объектах окружающей среды.

Наибольшее распространение для определения ПАУ получил люминесцентный метод, основанный на применении эффекта Шпольского. Известно, что спектры люминесценции растворов большинства органических веществ представляют собой широкие размытые полосы, что затрудняет их идентификацию. Понижение температуры до  $\sim 77$  К приводит к значительному сужению полос, и по типичным квазилинейчатым спектрам можно идентифицировать и количественно определять вещества. На данном эффекте основан метод низкотемпературной люминесценции [2]. Однако сложность низкотемпературных измерений препятствует широкому распространению данного метода анализа.

Повысить интенсивность излучательных процессов можно, применив в качестве среды для наблюдения люминесценции ПАУ водно-мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). На этом основан метод мицеллярно-стабилизированной флуоресценции [3].

Другим эффективным способом повышения вероятности процессов излучательной дезактивации возбужденных состояний молекул является иммобилизация люминофора на твердой подложке [4]. На этом явле-

нии основан метод твердофазной люминесценции (ТФЛ). Проявление ТФЛ при комнатной температуре связано с уменьшением скорости тушения кислородом возбужденных состояний молекул сорбированных органических соединений. Он позволяет наблюдать флуоресценцию и фосфоресценцию веществ при комнатной температуре. Последняя наблюдается при добавлении ионов тяжелых атомов ( $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Bg^+$ ,  $G$  и др.) на твердую подложку [5]. В ряде случаев, в том числе для повышения селективности определения, перспективным является применение триплет-триплетного переноса энергии между донорами (например, красителями акридинового или ксантенового ряда) и акцепторами (ПАУ) энергии.

При наблюдении люминесценции на твердых подложках сорбцию люминофоров осуществляют на различные матрицы: силикагель, ацетат натрия,  $\beta$ -циклодекстрины, клиноптилолит, пенополиуретаны. Наибольшее распространение получила целлюлозная матрица [4], волокна которой обладают способностью иммобилизовать на их поверхности различные вещества. Возникновению ТФЛ способствует образование водородных связей между полярными люминофорами и гидроксильными группами целлюлозной матрицы. В случае неполярных соединений сорбционное взаимодействие между ними и полярной целлюлозной матрицей затруднено, и сорбция веществ в этом случае обусловлена слабыми дисперсионными силами.

Известно, что на интенсивность сигнала ТФЛ люминофоров, сорбированных на целлюлозной матрице, существенное влияние оказывают добавки различных веществ: щелочей, солей, поверхностно-активных веществ. Они могут, как снижать, так и значительно усиливать интенсивность люминесценции. Механизм их действия на интенсивность ТФЛ различен. Различные модификации матриц могут приводить к изменению эффективности сорбции веществ, влиять на жесткость матрицы, препятствовать тушению кислородом возбужденных состояний молекул, способствовать сближению ТА с люминофором.

Таким образом, целью данной работы было сравнительное изучение различных люминесцентных методов для определения ПАУ в водных средах.

В качестве модельного соединения для экспериментальных исследований был взят полициклический ароматический углеводород - пирен фирмы «Fluka» марки «rigum». Вибронная структура спектра флуоресценции модельного соединения пирена наблюдается в диапазоне длин волн 360 - 400 нм. Исходные растворы пирена готовят растворением навесок вещества в соответствующем растворителе. Рабочие растворы готовят растворением исходных образцов. Контроль над растворением

проводят по измерению оптической плотности растворов. Растворение протекает полностью в течение двух суток.

Для приготовления водно-мицеллярных растворов применялся катионный ПАВ - цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) и анионный ПАВ – додецилсульфат натрия (ДСН). Для твердофазной экстракции и люминесцентных исследований применяли целлюлозную матрицу - фильтры марки «красная лента» (ТУ 6-09-1678-95, ЭКРОС, г. Санкт-Петербург).

ПАУ сорбировали в динамическом режиме. Для этого раствор пропускали через слой сорбента, находящийся в пластиковом шприце (время контакта фаз 30 мин). Затем целлюлозный сорбент сушили 15 мин при температуре 80°С. Использовали образцы массой 0,06 г.

Спектры люминесценции ПАУ были получены на флуоресцентном спектрометре LS 55 (Perkin-Elmer). Для растворов с большой концентрацией, а также образцов целлюлозы применяют фронтальный метод облучения и регистрации. Длина оптического пути кварцевых кювет 1 см.

Большинство ПАУ являются сильнейшими токсикантами, представляющими опасность даже при незначительном их содержании в окружающей среде. Поскольку ПАУ в окружающей среде содержатся в очень малых количествах, для их люминесцентного определения необходимо использовать предварительное концентрирование растворов. Наиболее применимо для этих целей сорбционное концентрирование (или твердофазная экстракция) [4]. Сорбционное концентрирование в сочетании с измерением аналитического сигнала на поверхности сорбента позволяет снизить предел обнаружения определяемых компонентов,

Экспериментально установлено, что интенсивность флуоресценции пирена на матрице выше, чем в водном растворе, из которого осуществлялась его сорбция. Возрастание интенсивности флуоресценции пирена при сорбции на матрицы по сравнению с водными растворами можно объяснить потерей подвижности молекул пирена и, как следствие, увеличением вероятности излучательных переходов (флуоресценция) из первого синглетного возбужденного состояния в основное, по сравнению с без излучательными переходами.

Использование сорбентов, модифицированных специфическими аналитическими реагентами, дает возможность повысить эффективность сорбции и улучшить аналитические характеристики метода. Для модификации часто используют нековалентную иммобилизацию реагентов на поверхности сорбентов.

Перспективными модифицирующими твердую матрицу агентами являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [6, 7]. Исследование

методов модифицирования поверхности твердых матриц для повышения аналитического сигнала сорбированных веществ и снижения пределов их обнаружения является весьма актуальной задачей. Особенно это касается определения экотоксикантов с низкими предельно допустимыми концентрациями в объектах окружающей среды.

Сорбция пирена из водно-мицеллярных растворов ПАВ, способствует концентрированию солюбилизованного в мицеллах ПАВ пирена в поверхностном слое сорбента [6]. Анализ спектров флуоресценции пирена на целлюлозной матрице, полученных при его сорбции из растворов с различным содержанием ПАВ, позволил построить соответствующие зависимости. Установлено, что максимальный сигнал флуоресценции сорбированного целлюлозной матрицей пирена наблюдается при концентрациях ПАВ вблизи критических концентраций мицеллообразования (ККМ).

Известно [8], что сорбция катионного ПАВ на отрицательно заряженную матрицу более эффективна по сравнению с анионных ПАВ. Возможно, это связано с тем, что катионное ПАВ лучше взаимодействует с гидрофильной матрицей, в структуру которой входит гидроксильные группы  $\text{OH}^-$ . Нами подтверждено данное предположение экспериментально. При сорбции пирена из водного раствора ЦТАБ на целлюлозную матрицу наблюдается резкое возрастание интенсивности флуоресценции пирена при увеличении концентрации катионного ПАВ в растворе.

Максимум флуоресценции пирена на целлюлозе наблюдается при ККМ ЦТАБ в растворе ( $9,5 \cdot 10^{-4}$  М). Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к значительному увеличению интенсивности сигнала флуоресценции пирена на бумаге.

Однако при использовании ЦТАБ ни в растворе, ни на целлюлозной матрице не наблюдалась фосфоресценция пирена, позволяющая проводить анализ смеси ПАУ с большей селективностью, поскольку максимумы спектров флуоресценции отдельных ПАУ более разнесены по длинам волн, нежели спектров флуоресценции. Вероятно, это связано с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных катионов тяжелого атома, добавление которого необходимо для наблюдения фосфоресценции ПАУ, и катионного ПАВ. Поэтому в случае наблюдения фосфоресценции на целлюлозной матрице целесообразно в качестве концентрирующего и модифицирующего реагента использовать анионное ПАВ – ДСН.

Получены линейные зависимости интенсивности люминесценции пирена от его содержания в изученных системах. Сравнительные характеристики количественного определения представителя группы ПАУ

пирена на целлюлозной матрице, полученные различными люминесцентными методами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Метрологические характеристики люминесцентных методов определения пирена на целлюлозной матрице

Метод обнаружения	$C_{\min}$ , нг/мл	Область линейности градуировочного графика, нг/мл
Флуоресценция	4,9	10 - 2000
Фосфоресценция	6	10 - 1600
Т-Т перенос	8	400 - 10000

Для наблюдения флуоресценции и Т-Т переноса матрицу модифицировали ЦТАБ, для наблюдения фосфоресценции – ДСН. Для усиления фосфоресценции на целлюлозную матрицу добавляли соли тяжелого атома - ацетат свинца.

В качестве донора энергии электронного возбуждения для регистрации Т-Т переноса энергии использовался акридиновый краситель трипафлавин. В результате переноса энергии нами наблюдалось уменьшение интенсивности замедленной флуоресценции трипафлавина с увеличением концентрации пирена на целлюлозной матрице. Экспериментально установлено, что сорбция люминофоров на модифицированную мицеллярными наносистемами целлюлозную матрицу позволяет значительно увеличить интенсивность сигнала флуоресценции, а значит снизить предел обнаружения.

Таким образом, экспериментально подобраны оптимальные характеристики люминесцентного определения ПАУ на основе модифицированной мицеллярными наносистемами целлюлозной матрицы. Данные методы могут быть использованы для разработки люминесцентных сенсорных систем и датчиков для оперативного контроля содержания ПАУ. Разработанные люминесцентные методы могут быть рекомендованы для использования в различных экологических подразделениях для мониторинга содержания экотоксикантов ПАУ в водных средах.

*Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания № 5.3922.2017/ПЧ Минобрнауки России.*

### Библиографический список

1. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.
2. Wang H., Campiglia A.D. Direct determination of benzo [a] pyrene in water samples by a gold nanoparticle-based solid phase extraction method and laser-excited time-resolved Shpol'skii spectrometry // Talanta. 2010. V.83. P. 233–240.

3. Santana Rodríguez J.J., Halko R., Betancort Rodríguez J.R. and Aaron J.J. Environmental analysis based on luminescence in organized supramolecular systems // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2006. V. 385. № 3. P. 525–545.

4. Ackerman A.H., Hurtubise R.J. Methods for coating filter paper for solid-phase microextraction with luminescence detection and characterization of the coated filter paper by infrared spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 474. № 1-2. P. 77–89.

5. Hurtubise R. J., Thompson A. L. and Hubbard S. E. Solid-Phase Room-Temperature Phosphorescence // Analytical Letters. 2005. V. 38. P. 1823-1845.

6. Дячук О.А., Мельников Г.В., Губина Т.И., Тихомирова Е.И. Модифицирование целлюлозной матрицы для люминесцентного анализа экотоксикантов // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 21.

7. Jiaming L., Guohui Z., Tianlong Y., Aihong W., Yan F. and Longdi L. Determination of trace tin by solid substrate-room temperature phosphorimetry using sodium dodecyl sulfate as sensitizer// Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2003. V. 59. P. 2081–2085.

8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия. 1990. 256 с.

**УДК 504.5:661.16:001.891.5**

**Пчеленок О.А., канд. с.х. наук, доц.,**

**Борисова И.В., ст. препод.,**

**Козлова Н.М., ст. препод.,**

**Шушпанов А.Г., ст. препод.**

*(ФГБОУ ВО Орловский государственный  
университет имени И.С. Тургенева, г. Орел, Россия)*

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ЛЕТАЧИХ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ ХРАНЕНИИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ**

*В статье рассматриваются экологические аспекты воздействия на окружающую среду летучих токсичных соединений – хлористого водорода и фосгена, выделяющихся при хранении хлорорганических пестицидов. Исследованы закономерности распространения токсичных газов в воздушной среде при хранении ХОП в складах. Рассмотрены закономерности изменения почвенных свойств под влиянием летучих токсичных соединений, выделяющихся при хранении остатков ХОП.*

*Ключевые слова: хлорорганические пестициды (ХОП), биоаккумуляция, трансграничный перенос, токсичность, персистентность, объекты окружающей среды, санитарно-гигиенические нормы, хлористый водород, фосген, миграция, деградация.*

**Актуальность темы.** Природная среда в современных условиях подвержена комбинированному техногенному загрязнению. В биосфере