



Алексеев А.Н., Журба О.М., Вокина В.А., Меринов А.В., Шаяхметов С.Ф.

Методические особенности хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений в воздушной среде при ландшафтных пожарах

ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», 665826, Ангарск, Россия

Введение. Природа и характер органических веществ, образующихся при ландшафтных пожарах, до настоящего времени остаются малоизученными. Метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) уже давно используется в экологическом анализе для идентификации органических соединений в сложных многокомпонентных смесях. В зависимости от летучести и полярности компонентов органических соединений отбор воздуха производят на твердый сорбент, жидкий поглотитель, волокнистый фильтр.

Цель исследования — разработать комплексную процедуру идентификации органических соединений методом газовой хромато-масс-спектрометрии с отбором в разные поглотительные среды.

Материалы и методы. Исследования проводили с использованием химико-аналитического оборудования в лабораторных условиях, созданных специально в установке тления, заправочной камере. В качестве горючего субстрата использовали биомассу, состоящую из лесной подстилки: мха, лишайника, древесного опада, веток, кусков коры. Для ГХ-МС-идентификации применяли газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 5975. Для отбора проб воздушной среды использовали аспиратор, газовую пипетку, поглотитель Рихтера с дистиллированной водой, волокнистый фильтр АФА-ХП-20. Пробоподготовку концентрированной пробы воздуха осуществляли с помощью микроволокна Carboxen/PDMS 85 мкм, термостата, флаконов для парофазного анализа, ультразвуковой ванны, дериватирующего реагента — *o*-пентафторбензилгидроксиламина, гексана.

Результаты. Предложена комплексная процедура, включающая в себя отбор в разные поглотительные среды, различные варианты пробоподготовки. Извлечение органических соединений из поглотительных сред осуществляли методами твердофазной микроэкстракции, дериватизации, жидкостной экстракции. Из газовой пипетки извлекали летучие органические соединения методом твердофазной микроэкстракции на микроволокно Carboxen/PDMS 85 мкм. В дистиллированной воде за счёт дериватизации *o*-пентафторбензилгидроксиламино были выявлены альдегиды и кетоны, на фильтре АФА-ХП-20 благодаря жидкостной экстракции в ультразвуке удалось обнаружить полуметучие соединения.

Ограничения исследования. Ограничения исследования связаны с необходимостью проведения отбора продуктов горения образца лесной подстилки в модельных условиях.

Заключение. Результаты идентификации показали, что в максимальном количестве присутствуют вещества следующих классов, выделяющиеся в воздушную среду при горении лесной подстилки: альдегиды, фенолы, терпены. Коэффициент совпадения масс-спектров составляет более 90%, что также подтверждается совпадением экспериментальных и библиотечных индексов удерживания.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрическая идентификация; воздушный образец; поглотительные среды; летучие и полуметучие органические соединения; ландшафтные пожары

Соблюдение этических стандартов. Исследование не требует представления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

Для цитирования: Алексеев А.Н., Журба О.М., Вокина В.А., Меринов А.В., Шаяхметов С.Ф. Методические особенности хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений в воздушной среде при ландшафтных пожарах. *Гигиена и санитария*. 2022; 101(9): 1103–1110. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-9-1103-1110> <https://www.elibrary.ru/txfhki>

Для корреспонденции: Алексеев Антон Николаевич, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаб. аналитической экотоксикологии и биомониторинга, ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», 665827, Ангарск. E-mail: alexeevko85@mail.ru

Участие авторов: Алексеев А.Н. — концепция и дизайн исследования, сбор материала и обработка данных, математическая обработка, написание текста; Журба О.М. — сбор материала и обработка данных; Вокина В.А. — сбор материала и обработка данных; Меринов А.В. — математическая обработка; Шаяхметов С.Ф. — написание текста. **Все соавторы** — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 30.05.2022 / Принята к печати: 04.08.2022 / Опубликована: 30.09.2022

Anton N. Alekseenko, Olga M. Zhurba, Vera A. Vokina, Alexey V. Merinov,
Salim F. Shayakhmetov

Methodological features of chromat-mass spectrometric identification of organic compounds in the air during landscape fires

East-Siberian Institute of Medical and Ecological Research, Angarsk, 665827, Russian Federation

Introduction. In landscape fires, the question of the nature and character of the formed organic substances remains unexplored. The method of gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) has long been used in environmental analysis to identify organic compounds in complex multicomponent mixtures. Depending on the volatility and polarity of organic compounds, air sampling is carried out on a solid sorbent, liquid absorber, fiber filter.

The purpose of this study is to develop a comprehensive procedure for the identification of organic compounds by gas chromatography-mass spectrometry with sampling into different absorption media.

Materials and methods. The studies were carried out in laboratory conditions specially created in the smoldering plant, seed chamber, chemical-analytical equipment. Biomass consisting of forest litter was used as a fuel substrate: moss, lichen, tree litter, branches, pieces of bark. An Agilent 5975 gas chromatography-mass spectrometer was used for GC-MS identification. An aspirator, a gas pipette, a Richter absorber with distilled water, and an AFA-HP-20 fiber filter were used to select the air medium. Sample preparation of concentrated air was carried out using microfibre “85 microns Carboxen/PDMS”, thermostat, vials for vapor phase analysis, ultrasonic bath, derivatizing reagent — *o*-pentafluorobenzylhydroxylamine, hexane.

Results. A proposed complex procedure includes sampling into different absorption media, various sample preparation options. Extraction of organic compounds from absorption media was carried out by methods of solid-phase microextraction, derivatization, and liquid extraction. Volatile organic compounds were extracted from a gas bulb by the method of solid-phase microextraction on microfibre "85 microns Carboxen/PDMS". Aldehydes and ketones were found in distilled water due to the derivatization of *o*-pentafluorobenzylhydroxylamine. Semi-volatile compounds were detected on the AFA-HP-20 filter due to liquid extraction in ultrasound.

Limitations. The limitations of the study are related to the need to select the products of decay of a sample of forest litter under model conditions.

Conclusion. The identification results showed that the following classes of substances released into the air during the burning of forest litter are present in the maximum amount: aldehydes, phenols, terpenes. The coefficient of coincidence of mass spectra also confirmed by the coincidence of experimental and library retention indices also confirmed by the coincidence of experimental and library retention indices is more than 90%.

Keywords: chromatographic-mass spectrometric identification; air sample; absorption media; volatile and semi-volatile organic compounds; landscape fires

Compliance with ethical standards: The study does not require the submission of the conclusion of the Biomedical Ethics Committee or other documents.

For citation: Alekseenko A.N., Zhurba O.M., Vokina V.A., Merinov A.V., Shayakhmetov S.F. Methodological features of chromatography-mass spectrometric identification of organic compounds in the air during landscape fires. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2022; 101(9): 1103-1110. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-9-1103-1110> <https://www.elibrary.ru/txfhki> (In Russian)

For correspondence: Anton N. Alekseenko, MD, PhD, senior researcher, Laboratory of analytical ecotoxicology and biomonitoring of the East-Siberian Institute of Medical and Ecological Research, Angarsk, 665827, Russian Federation. E-mail: alekseenko85@mail.ru

Information about authors:

Alekseenko A.N., <https://orcid.org/0000-0003-4980-5304>

Zhurba O.M., <https://orcid.org/0000-0002-9961-6408>

Vokina V.A., <https://orcid.org/0000-0002-8165-8052>

Merinov A.V., <https://orcid.org/0000-0001-7848-6432>

Shayakhmetov S.F., <https://orcid.org/0000-0001-8740-3133>

Contribution: Alekseenko A.N. – concept and design of research, material collection and data processing, mathematical processing, text writing; Zhurba O.M. – material collection and data processing; Vokina V.A. – material collection and data processing; Merinov A.V. – mathematical processing; Shayakhmetov S.F. – text writing. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: May 30, 2022 / Accepted: August 04, 2022 / Published: September 30, 2022

Введение

Негативное влияние дыма лесных пожаров на здоровье человека — значимая междисциплинарная проблема для современного научного сообщества. Возникновение крупномасштабных лесных пожаров сопровождается интенсивным задымлением обширных территорий, которое часто принимает характер стихийного бедствия и требует принятия научно обоснованных комплексных мер защиты населения [1].

Несмотря на то что в последнее время лесные пожары приобрели глобальный характер, многие аспекты токсического воздействия дыма и его компонентов на здоровье человека остаются неизвестными. При сжигании различных видов лесной биомассы в атмосферный воздух выбрасывается многокомпонентная смесь, содержащая твёрдые частицы, монооксид углерода, оксиды азота и серы, летучие органические соединения, хлорированные диоксины и др. [2, 3]. Современные эпидемиологические данные убедительно доказывают негативное влияние дыма лесных пожаров на здоровье человека. Известно, что дым лесных пожаров наиболее опасен для маленьких детей, людей, страдающих респираторными и сердечно-сосудистыми заболеваниями, а также беременных женщин [4, 5].

Природа и характер органических веществ, образующихся при ландшафтных пожарах, до настоящего времени остаются малоизученными. Основным современным методом обнаружения (идентификации) органических компонентов в воздушной среде является метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), который давно используется в экологическом анализе для сканирования контролируемых соединений в сложных многокомпонентных смесях загрязняющих веществ [6–8]. Для подтверждения идентификации по масс-спектрум внедряют расчёт линейных индексов удерживания [9, 10].

В зависимости от летучести и полярности компонентов органических соединений отбор воздуха производят на твёрдый сорбент, жидкий поглотитель, волокнистые фильтры [11]. Для извлечения сконцентрированных соединений применяют термодесорбцию, экстракцию органическим растворителем, парофазный анализ, твердофазную микроэкстракцию (ТФМЭ), парофазный анализ в сочетании с ТФМЭ [11–16]. При необходимости извлечение сочетают с дериватизацией [11].

Общепризнанным вариантом пробоотбора на твёрдый сорбент воздушного образца, содержащего органические соединения, является аспираторное через сорбционную трубку с последующей термодесорбцией и ГХ-МС-анализом [17]. Недостатком данного способа можно назвать малую информативность из-за большого разнообразия природы, полярности и летучести органических соединений.

Авторами была поставлена цель разработать комплексную процедуру идентификации методом газовой хромато-масс-спектрометрии органических соединений, выделяющихся в воздушную среду, на примере тлеющего горения лесной подстилки в лабораторных условиях.

Материалы и методы

Исследования по отработке процедуры идентификации методом ГХ-МС органических соединений, образующихся при тлении лесной подстилки, проводили с использованием химико-аналитического оборудования в лабораторных условиях, созданных специально в установке тления, затравочной камере.

Установка для тления. Экспериментальная установка включала в себя камеру с нагревательным элементом, в которую помещали субстрат, и соединённую с ней экспозиционную камеру, предназначенную для отбора проб воздуха. Опытным путём был подобран режим термодеструкции (тление) проб лесного горючего материала при температуре 200 °С для воспроизведения модели задымления, близкой к натурной.

Горючий субстрат. В качестве горючего субстрата использовали биомассу, состоящую из лесной подстилки (мха, лишайника, древесного опада), веток, кусков коры и верхнего горизонта почвы (опад растений на различных стадиях разложения — от свежего до почти разложившегося), который полностью выгорает в условиях реального низового пожара. Субстрат был взят из экологически чистого района Прибайкалья, вдали от населённых пунктов и дорог, и хранился в условиях, позволяющих поддерживать изначальный уровень его влажности.

Оборудование и вспомогательные принадлежности. Газовый хроматограф с одноквадропольным масс-спектрометрическим детектором Agilent 5975, кварцевая капиллярная колонка HP-5MS (30 м, 0,25 мм, 0,25 мкм), шприц для ТФМЭ с

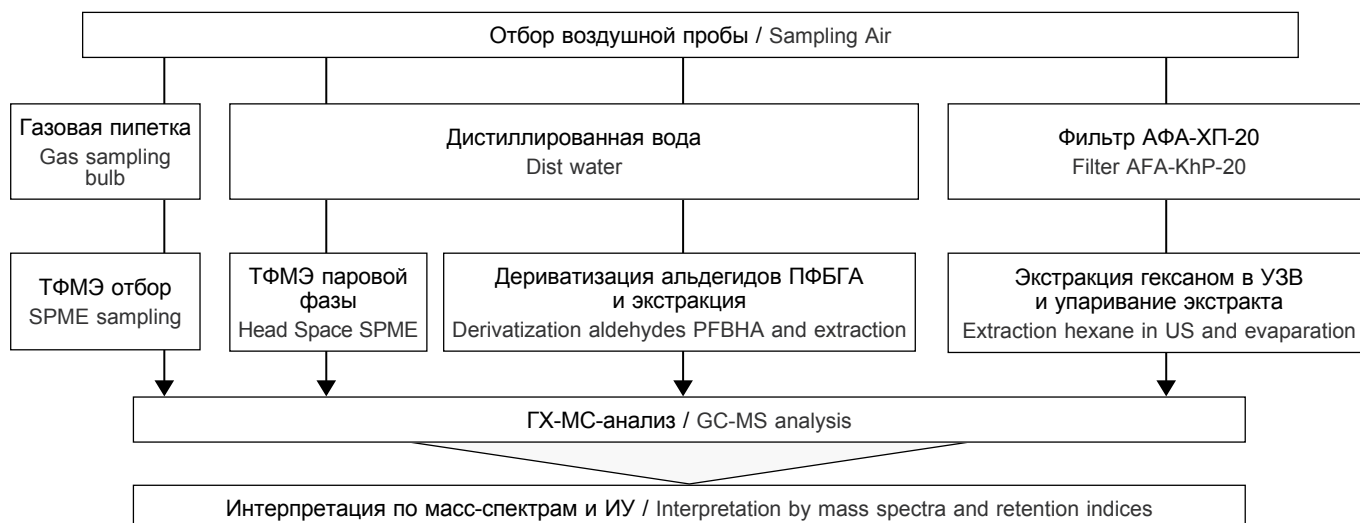


Рис. 1. Процедура комплексного отбора для хромато-масс-спектрометрического анализа воздушной пробы.

Fig. 1. Complex sampling procedure for chromatography-mass spectrometric analysis of an air sample.

Таблица 1 / Table 1

Результаты идентификации летучих органических соединений, отобранных в газовую пипетку

Results of identification of volatile organic compounds selected in a gas bulb

| Название соединения Name compound | RT, мин RT, min | Характерные ионы в масс-спектре m/z (инт %) Characteristic ions in the mass spectrum m/z (Int %) | Вероятность идентификации Match factor, % | ИУ Retention Index (RI) | ИУ по NIST RI by NIST library |
|---|--------------------|---|--|----------------------------|----------------------------------|
| <i>Альдегиды / Aldehydes</i> | | | | | |
| Капроновый альдегид (гексаналь) Capronaldehyde (hexanal) | 5.54 | 44 (100%), 56 (93%), 41 (85%), 43 (71%) | 90 | 794 | 796 |
| Фурфурол / Furfural | 7.226 | 96 (100%), 95 (95%) | 91 | 848 | 840 |
| 5-метил-фурфурол 5-methylfurfural | 9.860 | 110 (100%), 109 (88%), 53 (36%) | 91 | 974.5 | 966 |
| <i>Ароматические углеводороды Aromatic hydrocarbons</i> | | | | | |
| <i>n</i> -цимол / <i>n</i> -cymol | 11.005 | 119 (100%), 134 (30%), 91 (21%) | 97 | 1031 | 1026 |
| <i>Фенолы / Phenols</i> | | | | | |
| <i>o</i> -гваякол / <i>o</i> -Guaiacol | 12.239 | 109 (100%), 124 (88%), 81 (55%), 53 (14%) | 97 | 1092 | 1092 |
| Креозол / Creosol | 13.925 | 138 (100%), 123 (94%), 95 (35.5%) | 96 | 1194 | 1192 |
| <i>Терпены / Terpenes</i> | | | | | |
| α -пинен / α -Pinene | 9.09 | 93 (100%), 91 (39%), 77 (24.5), 79 (20.1), 121 (15.4), 136 (9%) | 96 | 936 | 937 |
| Камфен / Camphene | 9.402 | 93 (100), 121 (72), 79 (37), 91 (34), 107 (29.7), 67 (26.9) | 97 | 952 | 951 |
| 3-карен / 3-Carene | 10.719 | 93 (100), 91 (44.5), 77 (30), 121 (23.6), 136 (20.6) | 97 | 1017 | 1011 |
| D-лимонен / D-Limonene | 11.080 | 68 (100), 93 (92), 67 (74), 79 (40), 121 (33.7), 136 (32.6) | 99 | 1035 | 1035 |
| Левоглюкозенон / Levoglucosenone | 12.653 | 98 (100), 68 (96), 53 (69.5), 43 (42), 81 (30.6) | 90 | 1116.5 | — |
| Борнеол / Borneol | 13.542 | 95 (100), 110 (19.40), 41 (12.4), 55 (9), 139 (7.2) | 95 | 1171 | 1168 |
| Бербенон / Berbenone | 14.237 | 107 (100), 135 (75), 91 (64), 80 (44.5), 150 (37.6) | 98 | 1215.8 | 1206 |
| Логнифолен / Longifolene | 17.106 | 161 (100), 91 (76), 105 (68), 119 (54), 79 (44.6) | 99 | 1421.8 | 1424 |
| γ -мууролен / γ -Muurolene | 17.939 | 161 (100), 105 (61), 119 (55.5), 91 (49.5), 133 (40.3) | 98 | 1487 | 1481 |
| α -мууролен / α -Muurolene | 18.232 | 105 (100), 161 (52), 93 (30), 119 (25), 204 (22) | 98 | 1510 | — |
| γ -кадинен / γ -Cadinene | 18.429 | 161 (100), 105 (42), 119 (34.4), 91 (32.4), 79 (22), 204 (17) | 96 | 1525.7 | 1534 1512 |
| δ -кадинен / δ -Cadinene | 18.525 | 161 (100), 159 (81.4), 119 (68), 134 (67), 105 (55), 204 (39) | 93 | 1532.9 | 1530 |
| α -кадинен / α -Cadinene | 18.703 | 105 (100), 161 (48), 91 (25), 81 (22), 119 (18), 204 (14) | 96 | 1547 | 1544 |
| α -калакорен / α -Calacorene | 18.786 | 157 (100), 142 (50.5), 141 (30), 156 (18.5), 200 (13.3) | 90 | 1553 | 1542 |

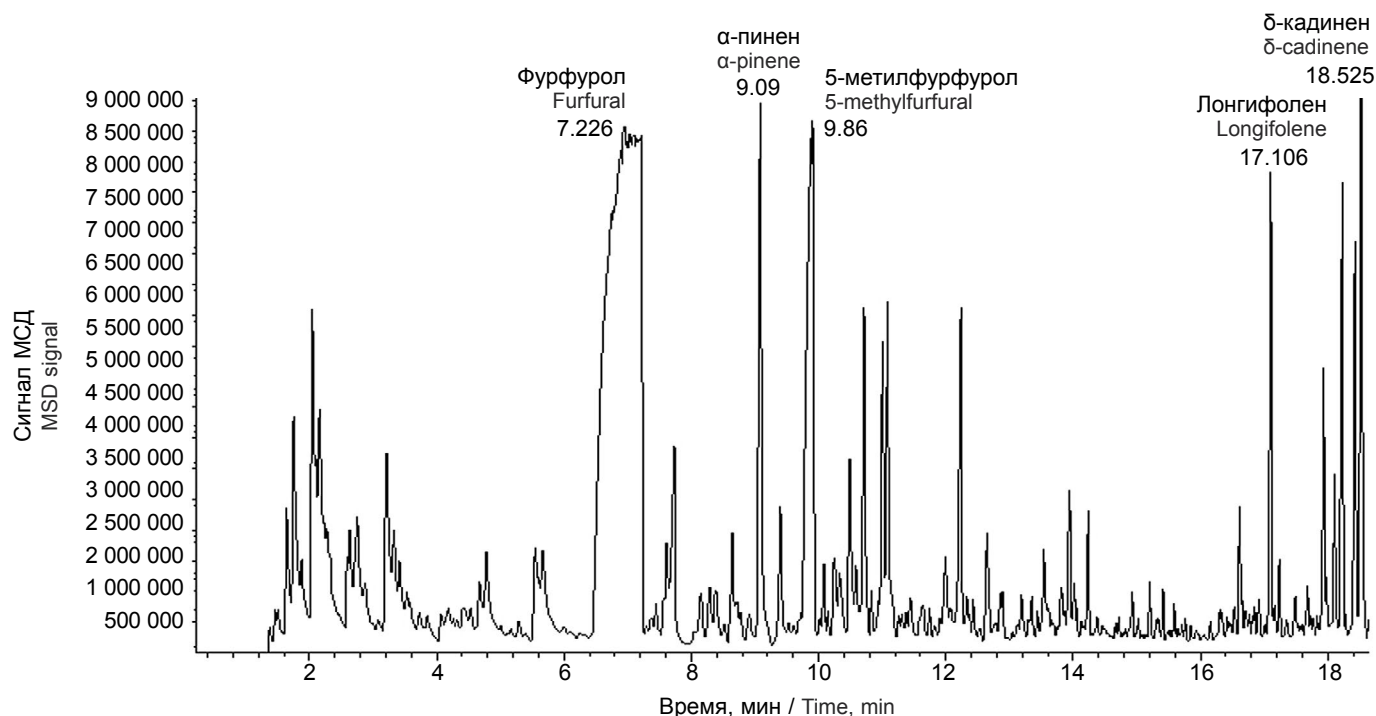


Рис. 2. Хроматограмма летучих органических соединений, извлечённых ТФМЭ из газовой пипетки.

Fig. 2. Chromatogram of volatile organic compounds from a gas bulb by SPME.

микроволоконном (Carboxen/PDMS 85 мкм), газовая пипетка вместимостью 0,2 л, аспиратор ПУ-4Э, поглотитель Рихтера, волокнистый фильтр АФА-ХП-20, термостат (плюс 30–130 °С), флакон для парофазного анализа вместимостью 10 мл, ультразвуковая ванна.

Реактивы. Дистиллированная вода, *o*-пентафторбензил-гидроксиламин солянокислый (ПФБГА), гексан, смесь *n*-алканов C₆–C₃₀.

Результаты

Проведённые химико-аналитические исследования позволили отработать процедуры и приёмы отбора органических соединений в разные поглотительные среды и разные варианты пробоподготовки. ГХ-МС-анализ осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS в режиме температурного градиента с интерпретацией по масс-спектрам и линейным индексам удерживания (ИУ) с помощью библиотеки NIST (рис. 1).

Для идентификации летучих и полуволетучих компонентов органических веществ в воздушной среде использовали различные варианты отбора проб. Отбор воздушного образца в газовую пипетку без концентрирования осуществляли для летучих органических соединений. Отбор для улавливания летучих гидрофильных соединений проводили в дистиллированную воду. Пропусканием воздуха через волокнистый перхлорвиниловый фильтр АФА-ХП-20 улавливали полуволетучие соединения.

Из газовой пипетки летучие органические соединения извлекали методом ТФМЭ на волокно Carboxen/PDMS 85 мкм в течение 10 мин. Затем волокно ТФМЭ вводили в испаритель (250 °С) газового хромато-масс-спектрометра, выдерживая 1 мин в режиме без деления потока. Разделение компонентов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS в режиме температурного градиента: 40 °С – 3 мин, подъём со скоростью 5 °С/мин до температуры 55 °С, затем подъём со скоростью 10 °С/мин до температуры 220 °С в течение 5 мин. Диапазон сканирования масс составляет 40–600 а.е.м. Идентификацию компонентов на хромато-

грамме проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST.

Для расчёта линейных индексов удерживания анализировали в идентичных условиях хромато-масс-спектрометрического исследования смесь нормальных алканов C₆–C₁₉. Данные идентифицированных летучих органических веществ, отобранных в газовую пипетку, представлены в табл. 1.

Результаты выполненных ГХ-МС-исследований подтверждают присутствие в воздушной среде органических соединений следующих классов: ароматические углеводороды, гетероциклические альдегиды, фенолы, терпены, терпеноиды. Достоверность идентификации составляет более 90%, что подтверждается совпадением эксперимен-

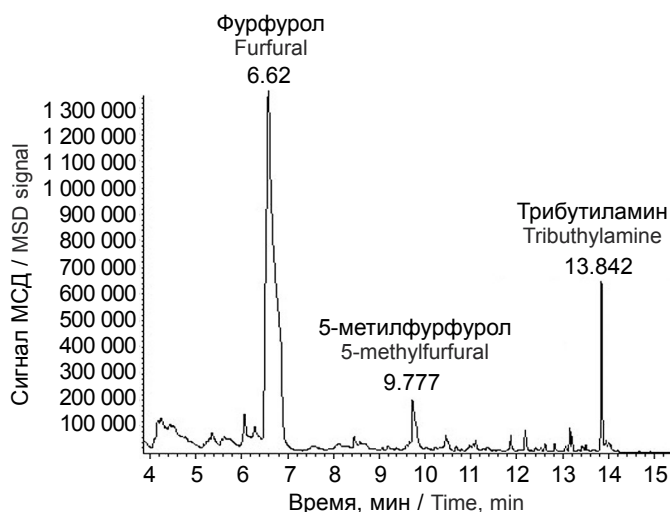


Рис. 3. Хроматограмма летучих гидрофильных компонентов, извлечённых из дистиллированной воды ТФМЭ паровой фазы.

Fig. 3. Chromatogram of volatile hydrophilic components extracted from distilled water by headspace SPME.

Таблица 2 / Table 2

Идентифицированные летучие гидрофильные компоненты, извлечённые из дистиллированной воды ТФМЭ паровой фазы
Identified volatile hydrophilic components extracted from distilled water by solid-phase microextraction (SPME) of the headspace

| Соединение Name compound | RT, мин RT, min | Характерные ионы в масс-спектре, m/z (инт %) Characteristic ions in the mass spectrum, m/z (Int %) | Вероятность идентификации, % Match factor, % | ИУ RI | ИУ по NIST RI NIST |
|------------------------------------|--------------------|---|---|----------|-----------------------|
| Фурфурол / furfural | 6.620 | 96 (100%), 95 (94%) | 95 | 833 | 835 |
| 5-метилфурфурол / 5-methylfurfural | 9.777 | 110 (100%), 109 (88%), 53 (38%) | 96 | 967 | 966 |
| Трибутиламин / tributylamine | 13.842 | 142 (100%), 100 (36.6%) | 96 | 1190 | 1195 |

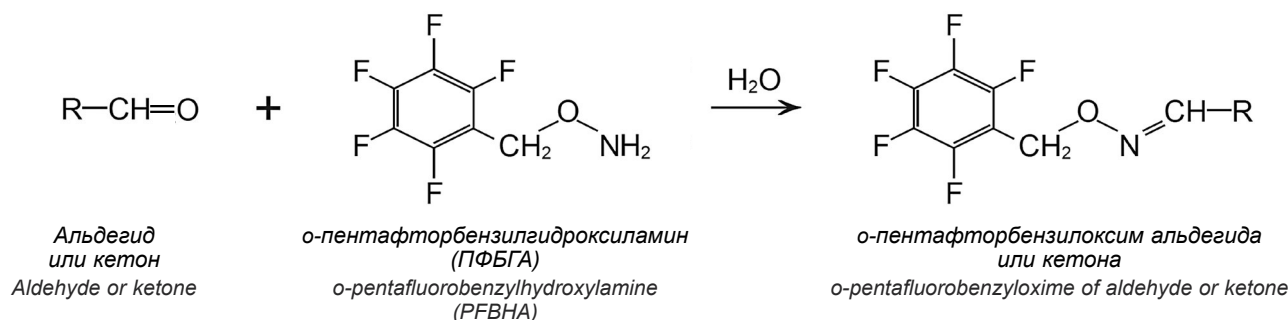


Рис. 4. Реакция дериватизации карбонильных соединений ПФБГА.

Fig. 4. Derivatization reaction of carbonyl compounds by PFBHA.

тально-расчётных индексов удерживания с библиотечными значениями NIST. Самые интенсивные пики принадлежат следующим компонентам: фурфурол, α -пинен, 5-метилфурфурол, лонгифолен, δ -кадинен (рис. 2). При использовании дистиллированной воды как поглотительной среды пробоподготовку органических веществ осуществляли в двух вариантах: ТФМЭ паровой фазы и дериватизация ПФБГА с последующей жидкостной экстракцией. В первом варианте образец жидкого поглотителя помещали во флакон вместимостью 10 см³, который

выдерживали 50 мин при температуре плюс 40 °С. Выполняли концентрирование из паровой фазы на микро-волокну в течение 5 мин. Далее проводили десорбцию и ГХ-МС-анализ в условиях, идентичных ТФМЭ из газовой пипетки. Идентификацию компонентов на хроматограмме проводили по масс-спектрам и индексам удерживания.

На рис. 3 представлены хроматограммы летучих гидрофильных органических компонентов, извлечённых ТФМЭ из дистиллированной воды. Анализ изображения показывает, что на хроматограмме присутствует меньшее количе-

Таблица 3 / Table 3

Идентифицированные карбонильные соединения, извлечённые из дистиллированной воды после предварительной дериватизации ПФБГА

Identified carbonyl compounds extracted from distilled water after derivatization of o-pentafluorobenzylhydroxylamine (PFBHA)

| Название соединения Name compound | Молекулярная масса Molecular weight | RT, мин RT, min | Характерные ионы в масс-спектре, m/z (инт %) Characteristic ions in the mass spectrum, m/z (Int %) | ИУ RI | ИУ по данным [18] RI according data [18] |
|---|--|--------------------|---|--------------|---|
| Формальдегид Formaldehyde | 225 | 6.880 | 181 (100), 195 (10), 225 (0.1) | 1008 | — |
| Ацетальдегид Acetaldehyde | 239 | 8.83 8.990 | 181 (100), 195 (3), 209 (9), 239 (0.7) | 1102 1111 | 1112 |
| Ацетон Acetone | 253 | 10.17 | 181 (100), 195 (4.2), 236 (3), 253 (5) | 1166 | 1167 |
| Пропионовый альдегид Propionic aldehyde | 253 | 10.575 10.703 | 181 (100), 195 (3), 236 (6.5), 253 (0.7) | 1185 1191 | 1193 |
| Изомасляный альдегид Isobutyric aldehyde | 267 | 11.334 | 181 (100), 195 (9.7), 250 (5), 267 (0.9) | 1222 | — |
| Масляный альдегид Butyric aldehyde | 267 | 12.313 12.436 | 181 (100), 195 (5.4), 239 (12), 267 (0.4) | 1271 1277 | 1271 |
| Диметилглиоксаль (диацетил) Dimethylglyoxal (diacetyl) | 476 | 13.249 13.63 | 181 (100), 195 (4.6), 239 (2.5), 281 (1) | 1319 1339 | 1319 1344 |
| Валериановый альдегид Valeric aldehyde | 281 | 14.067 14.174 | 181 (100), 195 (4.3), 207 (2.8), 222 (1.7), 239 (17.5) | 1362 1367 | 1364 1369 |
| Капроновый альдегид Capronaldehyde | 295 | 15.880 15.977 | 181 (100), 195 (4.2), 207 (4.2), 222 (2.2), 239 (16) | 1453 1458 | 1456 1460 |
| Фурфурол / Furfural | 291 | 17.036 | 181 (100), 195 (6), 248 (6.5), 261 (3.4), 291 (29) | 1509 | 1510 |

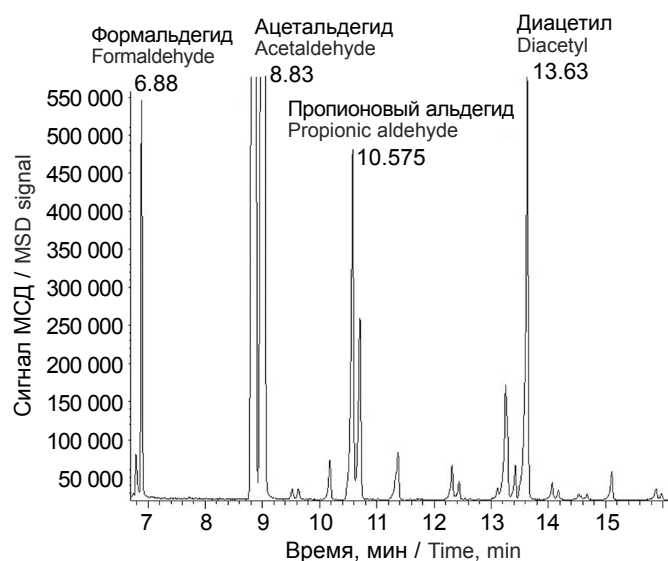


Рис. 5. Хроматограмма карбонильных соединений, извлечённых из дистиллированной воды с предварительной дериватизацией ПФБГА.

Fig. 5. Chromatogram of PFBHA derivatives of carbonyl compounds.

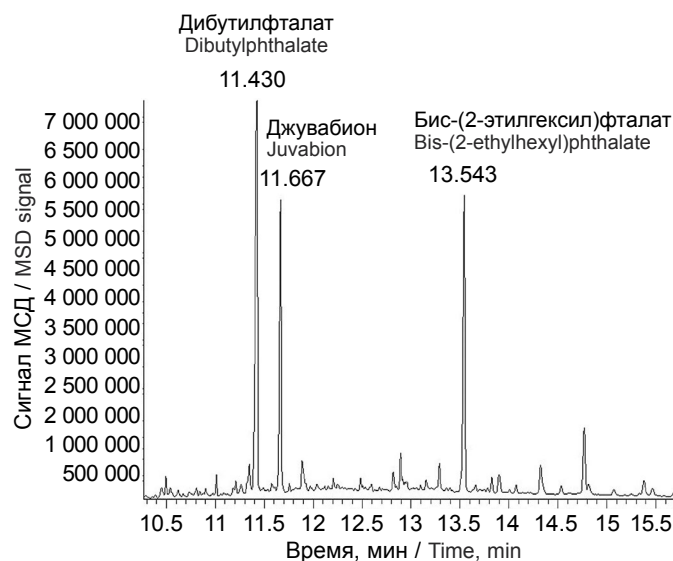


Рис. 6. Хроматограмма полувolatile соединений, извлечённых из фильтра АФА-ХП-20.

Fig. 6. Chromatogram of semi-volatile compounds extracted from the AFA-KhP-20 filter.

Таблица 4 / Table 4

Идентифицированные компоненты гексанового экстракта от фильтра АФА-ХП-20

Identified components of hexane extract from AFA-KhP-20 filter

| Название соединения Name compound | RT, мин RT, min | Характерные ионы в масс-спектре, m/z (инт %) Characteristic ions in the mass spectrum, m/z (Int %) | Вероятность идентификации, % Match factor, % | ИУ RI | ИУ по NIST RI NIST |
|--|--------------------|---|---|----------|-----------------------|
| Дибутилфталат / Dibutylphthalate | 11.430 | 149 (100), 150 (9.4), 104 (4) | 96 | 1973 | 1970 |
| Джувабион / Juvabion | 11.667 | 134 (100), 107 (24.6), 167 (17) | 91 | 2015 | 2017 |
| Бис-(2-этилгексил)фталат Bis-(2-ethylhexyl) phthalate | 13.543 | 149 (100), 167 (30), 279 (9) | 96 | 2548 | 2550 |

ство пиков идентифицированных соединений. В результате ГХ-МС-анализа жидкого поглотителя были идентифицированы следующие соединения: фурфурол, 5-метилфурфурол, трибутиламин (табл. 2).

Достоверность идентификации масс-спектров составляет более 90%, что подтверждается совпадением экспериментальных и библиотечных индексов удерживания.

Дериватизацию реагентом ПФБГА с последующей жидкостной экстракцией применяли для извлечения карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) в виде производных – пентфорбензилоксимов (рис. 4).

К дистиллированной воде (0,5 мл) добавляли 0,1 мл 0,1% раствора ПФБГА и выдерживали 30 мин при температуре 60 °С для дериватизации карбонильных соединений в (ПФБ)оксими. Производные альдегидов и кетонов из водной матрицы извлекали жидкостно-жидкостной экстракцией гексаном в течение 2 мин. Вводили в испаритель хромато-масс-спектрометра 2 мкл гексанового экстракта в режиме без деления потока 0,5 мин. Разделение компонентов осуществляли на капиллярной колонке HP-5ms в режиме температурного градиента: 60 °С в течение 2 мин, затем 7 °С/мин до 150 °С – 1 мин, затем 5 °С/мин до 200 °С – 3 мин. Диапазон сканирования масс 35–500 а.е.м.

Результаты анализа показали, что в исследуемой пробе в основном присутствуют следующие типы карбонильных соединений: линейные альдегиды C₁–C₆, кетоны (ацетон), дикетоны (диметилглиоксаль), гетероциклические альдегиды (фурфурол) (табл. 3).

Сравнение масс-спектров производных карбонильных соединений показало, что некоторые из них имеют мо-

лекулярные ионы с интенсивностью менее 1%. Отмечено значительное выделение следующих соединений: уксусный альдегид, формальдегид, пропионовый альдегид, диметилглиоксаль (диацетил) (рис. 5).

Полувolatile соединения отбирали на фильтр АФА-ХП-20, подвергали экстракции гексаном в ультразвуке, концентрировали гексановый экстракт упариванием до 1 мл. Осуществляли ГХ-МС-анализ также на капиллярной колонке HP-5MS в режиме температурного градиента: 60 °С – 1 мин, подъём 20 °С/мин до 300 °С с выдержкой 2 мин. Записывали хроматограмму в диапазоне сканирования масс 40–600 а.е.м. (рис. 6). Для расчёта линейных индексов удерживания анализировали смесь n-алканов C₁₀–C₃₀. На основании ГХ-МС анализа были идентифицированы следующие компоненты фталаты и джувабион, который относится к природным растительным эфирам (табл. 4).

Обсуждение

Обеспечение качества химического анализа требует совершенствования методов количественного определения веществ с непосредственной идентификацией определяемых компонентов соединений. Установлено, что в результате лесных пожаров в атмосферный воздух выбрасывается многокомпонентная смесь, содержащая твёрдые частицы, монооксид углерода, оксиды азота и серы. Однако малоизученным остаётся вопрос о природе летучих органических соединений [2, 3]. Поэтому необходимо точно идентифицировать все присутствующие в пробе соединения. Это может

Распределение классов соединений в зависимости от способов отбора воздушной среды и пробоподготовки
Distribution of compound classes depending on the methods of air sampling and sample preparation

| Способ отбора Sampling method | Пробоподготовка Sample Preparation | Число идентифицированных компонентов Number of identified components | Характерные классы соединений Characteristic classes of compounds |
|--|--|---|--|
| Газовая пипетка Gas sampling bulb | ТФМЭ / SPME | 20 | Ароматические углеводороды, производные фенолов, терпены, терпеноиды Aromatic hydrocarbons, phenols, terpenes, terpenoids |
| Дистиллированная вода Distilled water | ТФМЭ паровой фазы / Headspace SPME | 3 | Фурфурол, 5-метилфурфурол, трибутиламин Furfural, 5-methylfurfural, tributylamine |
| | Дериватизация и жидкостная экстракция Derivatization by PFBNA and liquid extraction by hexane | 10 | Альдегиды и кетоны Aldehydes and ketones |
| Фильтр АФА-ХП-20 AFA-KhP-20 Filter | Жидкостная экстракция в ультразвуке с последующим упариванием Liquid extraction in ultrasound followed by evaporation | 3 | Фталаты, природные эфиры Phthalates, natural esters |

быть достигнуто применением обоснованных процедур отбора проб на разные поглотительные среды и оптимальных вариантов пробоподготовки. При выборе возможных способов отбора проб и подготовки образцов необходимо учитывать не только свойства анализируемых компонентов органических веществ, но и возможность их улавливания поглотительной средой. Для отбора органических веществ из воздушной среды используют различные способы: без концентрирования (газовая пипетка или шприц), на твёрдый сорбент, волокнистый фильтр (с концентрированием), в жидкий поглотитель. На основании проведённых исследований по обнаружению компонентов органических соединений из воздушной среды с использованием различных вариантов отбора проб выявлены следующие методические особенности. Для обнаружения летучих органических веществ эффективной поглотительной средой оказалась газовая пипетка. Для обнаружения летучих органических гидрофильных соединений (альдегидов, кетонов) — дистиллированная вода. Волокнистый фильтр АФА-ХП-20 эффективен для улавливания полуметучих веществ — фталатов и природного эфира. Наличие фталатов можно объяснить термодеструкцией полимерных соединительных линий в установке для тления, что в свою очередь даёт ложноположительный результат. Следует отметить, что достоверность идентификации органических соединений по масс-спектрам подтверждается совпадением индексов удерживания с базой NIST. Выявленные масс-спектры производных карбонильных соединений показали наличие молекулярных ионов с интенсивностью менее 1%. Это в свою очередь даёт недостоверную идентификацию каждого соединения по библиотекам масс-спектров. В данном случае более достоверной идентификацией является расчёт линейных индексов удерживания с последующим их сравнением с литературными данными, что и было установлено. Наличие двух

времен удерживания у некоторых альдегидов объясняется образованием двух оптических изомеров (Z, E) в процессе дериватизации альдегидов.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что наиболее информативные хроматограммы отличаются при отборе воздушной пробы в газовую пипетку и в дистиллированную воду (табл. 5).

Как установлено настоящим исследованием, наиболее характерные классы веществ, выделяющихся в воздушную среду при тлении лесной подстилки, — карбонильные соединения, фенолы, терпены, терпеноиды.

Пробоотбор продуктов горения образца лесной подстилки в природных условиях не был проведён, что можно считать ограничением настоящей работы.

Заключение

Предложенная комплексная процедура отбора проб воздушной среды в разные поглотительные среды позволила обнаружить летучие и полуметучие органические соединения разной природы. Применение ТФМЭ из газовой пипетки дало возможность заменить традиционный вариант термодесорбции. Благодаря дериватизации реагентом ПФБГА с последующей жидкостной экстракцией обнаружены летучие альдегиды и кетоны C₁–C₆ в виде пентафторбензилоксимов. Расчёт линейных индексов удерживания сделал более достоверной идентификацию компонентов, особенно для пентафторбензилоксимов карбонильных соединений. Результаты идентификации показали, что в максимальном количестве (по интенсивности пика на хроматограмме) присутствуют следующие компоненты: формальдегид, ацетальдегид, фурфурол (альдегиды), о-гваякол (фенолы), α-пинен, лонгифолин, δ-кадинен (терпены).

Литература

(п.п. 1–5, 12–18 см. References)

- Другов Ю.С., Родин А.А., Зенкевич И.Г. *Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред.* М.: Бином. Лаборатория знаний; 2018.
- Другов Ю.С., Конопелько Л.А., Попов О.Г. *Контроль загрязнений воздуха жилых помещений, офисов, административных и общественных зданий.* СПб.: Наука; 2013.
- Мильман Б.Л., Журкович И.К. Обобщенные критерии идентификации химических соединений методами хроматографии — масс-спектрометрии. *Аналитика и контроль.* 2020; 24(3): 164–73. <https://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.3.003>
- Зенкевич И.Г. Новые возможности совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных при идентификации органических соединений. *Масс-спектрометрия.* 2004; 1(1): 45–52.
- Жохов А.К., Лоскутов А.Ю., Рыбальченко И.В. Методические подходы к вычислению и прогнозированию индексов удерживания в капиллярной газовой хроматографии. *Журнал аналитической химии.* 2018; 73(3): 163–80. <https://doi.org/10.7868/S0044450218030015>
- Другов Ю.С., Родин А.А. *Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство.* М.: Бином. Лаборатория знаний; 2009.

References

1. Dimopoulou M., Giannikos I. Towards an integrated framework for forest fire control. *Eur. J. Oper. Res.* 2004; 152(2): 476–86. [https://doi.org/10.1016/s0377-2217\(03\)00038-9](https://doi.org/10.1016/s0377-2217(03)00038-9)
2. Larson T.V., Koenig J.Q. Wood smoke: Emissions and noncancer respiratory effects. *Annu. Rev. Public Health* 1994; 15(1): 133–56. <https://doi.org/10.1146/annurev.pu.15.050194.001025>
3. Nolte C.G., Schauer J.J., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Highly polar organic compounds present in wood smoke in the ambient environment. *Environ. Sci. Technol.* 2001; 35(10): 1912–9. <https://doi.org/10.1021/es001420r>
4. Johnston F.H., Henderson S.B., Chen Y., Randerson J.T., Marlier M., DeFries R.S., et al. Estimated global mortality attributable to smoke from landscape fires. *Environ. Health Perspect.* 2012; 120: 695–701. <https://doi.org/10.1289/ehp.1104422>
5. Reid C.E., Brauer M., Johnston F.H., Jerrett M., Balmes J.R., Elliott C.T. Critical review of health impacts of wildfire smoke exposure. *Environ. Health Perspect.* 2016; 124(9): 1334–43. <https://doi.org/10.1289/ehp.1409277>
6. Drugov Yu.S., Rodin A.A., Zenkevich I.G. *Gas Chromatographic Identification of Air, Water, Soil and Biological Pollution [Gazokhromatograficheskaya identifikatsiya zagryazneniy vozdukh, vody, pochvy i biosred]*. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy; 2018. (in Russian)
7. Drugov Yu.S., Konopel'ko L.A., Popov O.G. *Air Pollution Control of Residential Premises, Offices, Administrative and Public Buildings [Kontrol' zagryazneniy vozdukh zilykh pomeshcheniy, ofisov, administrativnykh i obshchestvennykh zdaniy]*. St. Petersburg: Nauka; 2013. (in Russian)
8. Milman B.L., Zhurkovich I.K. Summarized criteria of chemical compounds identification using the chromatography-mass spectrometry. *Analitika i kontrol'*. 2020; 24(3): 164–73. <https://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.3.003> (in Russian)
9. Zenkevich I.G. Joint interpretation of mass spectrometric and chromatographic data in the identification of organic compounds. *Mass-spektrometriya*. 2004; 1(1): 45–52. (in Russian)
10. Zhokhov A.K., Loskutov A.Yu., Rybalchenko I.V. Methodological approaches to the calculation and prediction of retention indices in capillary gas chromatography. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2018; 73(3): 163–80. <https://doi.org/10.7868/S0044450218030015> (in Russian)
11. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Sample Preparation in Ecological Analysis. Practical Guide [Probopodgotovka v ekologicheskom analize. Prakticheskoe rukovodstvo]*. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy; 2009. (in Russian)
12. Grote A.A., Kennedy E.R. Workplace monitoring for volatile organic compounds using thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Environ. Monit.* 2002; 4(5): 679–84. <https://doi.org/10.1039/b203000b>
13. Carrick W.A., Cooper D.B., Muir B. Retrospective identification of chemical warfare agents by high-temperature automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2001; 925(1–2): 241–9. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)01024-x](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)01024-x)
14. Pawliszyn J. SPME in environmental analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006; 386(4): 1059–73. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0460-z>
15. Chou C.C., Lee M.R. Determination of organotin compounds in water by headspace solid phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2005; 1064(1): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.166>
16. Yang J., Duan Y., Zhao W., Yang L., Han J., Zhu D., et al. Analysis of volatile components in e-liquid by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Tobacco Sci. Technol.* 2015; 48(4): 42–8. <https://doi.org/10.16135/j.issn1002-0861.20150409>
17. Uhde E. Application of Solid Sorbents for the Sampling of Volatile Organic Compounds in Indoor Air. In: Salthammer T. *Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence, Measurement, Evaluation*. Weinheim; 1999: 1–14.
18. Schmarr H.G., Potouridis T., Gans S., Sang W., Kopp B., Bokuz U., et al. Analysis of carbonyl compounds via headspace solid-phase microextraction with on-fiber derivatization and gas chromatographic-ion trap tandem mass spectrometric determination of their O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oxime derivatives. *Anal. Chim. Acta*. 2008; 617(1–2): 119–31. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.002>