



Некрасова Л.П.

Определение летучих органических соединений в почвах (обзор литературы)

ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью»
Федерального медико-биологического агентства, 119121, Москва, Россия

РЕЗЮМЕ

Летучие органические соединения (ЛОС) являются одними из основных загрязнителей окружающей среды, из-за высокой мобильности проникают во все её объекты, представляют экологическую угрозу и несут риски для здоровья. Попадая в почву, ЛОС ухудшают её качество, поэтому их содержание требует надёжного контроля. В настоящей работе представлен обзор литературы, посвящённой методам Агентства по охране окружающей среды США, и нормативно-методических документов Российской Федерации, регламентирующих отбор, хранение, подготовку и анализ проб почвы при изучении содержания ЛОС. Основным методом контроля ЛОС признана газовая хроматография с различными видами детекторов. Для многокомпонентного анализа сложных объектов применяют газовую хроматографию с масс-селективным детектированием, поскольку масс-детектор имеет наиболее широкие возможности. Универсальным методом масс-спектрометрии, используемым в аналитических лабораториях, является масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом. Для исследовательских целей используют современные высокочувствительные методы: масс-спектрометрию, основанную на реакции переноса протона PTR-MS, масс-спектрометрию с ионной ловушкой PIT-MS, ионизационную масс-спектрометрию отрицательных ионов NI-PT-CIMS, времяпролётную масс-спектрометрию реакции переноса протона PTR-TOF-MS. Отбор и хранение проб для анализа на содержание ЛОС требуют соблюдения регламентов предотвращения потери аналитов и загрязнения проб. Подготовка проб включает такие методы, как вакуумная и азеотропная дистилляция, термодесорбция, жидкостная экстракция, различные варианты статического и динамического парофазного анализа.

Ключевые слова: обзор; летучие органические соединения; почвы; газовая хроматография; пробоподготовка; парофазный анализ; термодесорбция; нормативно-методические документы

Для цитирования: Некрасова Л.П. Определение летучих органических соединений в почвах (обзор литературы). *Гигиена и санитария*. 2024; 103(10): 1149–1154. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-10-1149-1154> <https://elibrary.ru/odtblm>

Для корреспонденции: Некрасова Лариса Петровна, e-mail: LNekrasova@cspmz.ru

Конфликт интересов. Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания, шифр «Мониторинг».

Поступила: 09.07.2024 / Поступила после доработки: 31.07.2024 / Принята к печати: 02.10.2024 / Опубликована: 19.11.2024

Larisa P. Nekrasova

Detection of volatile organic compounds in soils (literature review)

Centre for Strategic Planning of the Federal medical and biological agency, 119121, Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOC) are major environmental pollutants. Due to their high mobility, they penetrate into all environmental objects, pose an environmental threat and health risks. Getting into the soil, they deteriorate its quality. VOC content requires reliable control. There is presented a review of the literature, including methods of the US Environmental Protection Agency, and regulatory and methodological documents of the Russian Federation regulating methods of selection, storage, preparation and analysis of soil samples for VOC content.

The dominant place among methods for monitoring for VOCs belongs to gas chromatography with various types of detectors. For multicomponent analysis of complex objects, gas chromatography with mass selective detection is used due to the wide capabilities provided by the mass detector. A universal mass spectrometry method used in analytical laboratories is electron impact ionization mass spectrometry. For research purposes, modern highly sensitive methods are used – mass spectrometry based on the proton transfer reaction PTR-MS, ion trap mass spectrometry PIT-MS, negative ion ionization mass spectrometry NI-PT-CIMS, time-of-flight mass spectrometry of the transfer reaction proton PTR-TOF-MS.

The collection and storage of samples for VOC analysis requires compliance with regulations to prevent both loss of analytes and sample contamination. Sample preparation includes methods such as vacuum and azeotropic distillation, thermal desorption, liquid extraction, various options for static and dynamic headspace analysis.

Keywords: review; volatile organic compounds; soils; gas chromatography; sample preparation; headspace analysis; thermal desorption; normative and methodological documents

For citation: Nekrasova L.P. Detection of volatile organic compounds in soils (literature review). *Gigiena i Sanitariya / Hygiene and Sanitation, Russian journal*. 2024; 103(10): 1149–1154. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-10-1149-1154> <https://elibrary.ru/odtblm> (In Russ.)

For correspondence: Larisa P. Nekrasova, e-mail: LNekrasova@cspmz.ru

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

Acknowledgment. The study was supported by the state assignment, code “Monitoring”.

Received: July 7, 2024 / Revised: July 31, 2024 / Accepted: October 2, 2024 / Published: November 19, 2024

Введение

В определении понятия «летучие органические соединения» (ЛОС) имеются разнотечения. В соответствии с ГОСТ ISO 16000–6–2016¹, к ЛОС относят соединения, имеющие температуру кипения ниже или равную плюс 250 °C, измеренную при атмосферном давлении. ГОСТ ISO 14507–2015² определяет ЛОС как «органическое соединение с точкой плавления ниже 300 °C (при давлении 101 кПа). В соответствии с директивой ЕС 1999 г. ЛОС – это соединения, которые имеют значение давления насыщенных паров при 20 °C ≥ 0,01 кПа [1]. Летучие органические соединения в силу своей подвижности являются наиболее распространёнными загрязнителями окружающей среды [2, 3]. К ЛОС относятся соединения различных классов: предельные и непредельные углеводороды, ароматические, галогенсодержащие, кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры). Некоторые из ЛОС принадлежат к высокому классу опасности, проявляют канцерогенные и мутагенные свойства [2, 4, 5] и подлежат государственному нормированию и контролю их содержания в воздухе, воде и почве³.

Цель работы – обобщение данных литературы, посвящённой методам количественного определения ЛОС в почвах, и анализ нормативно-методических документов Российской Федерации, регламентирующих определение этих веществ.

Материалы исследования – международные базы научных публикаций Web of Science, Scopus, Google Scholar, РИНЦ и PubMed, интернет-ресурсы Яндекс и Google, базы данных нормативных документов Российской Федерации «Техэксперт» и «Консультант плюс», базы ФГИС «АРШИН» и Агентства по охране окружающей среды США.

Загрязнение объектов окружающей среды ЛОС

Источниками антропогенных ЛОС являются промышленные предприятия, производящие пестициды, лаки, краски, фармацевтические препараты [6], выхлопы автомобилей [7], разливы нефти [7, 8]. ЛОС загрязняют атмосферный воздух, попадают в водоёмы, накапливаются в почве и донных отложениях [9]. СанПин 1.2.3685–21 не нормируют содержание ЛОС в донных отложениях, хотя они являются резервуаром органических загрязнений и представляют экологическую угрозу для водных объектов в силу потенциальной опасности вторичного загрязнения. Анализ донных отложений р. Белой на участке ниже сбросов предприятий нефтехимии, металлообработки, энергетики и производства строительных материалов выявил присутствие нафталина (до 66,32 мг/кг), 1,2,4-триметилбензола (до 11,17 мг/кг), бутилбензола (до 10,41 мг/кг), концентрации бензола и других его производных были в пределах 1–6 мг/кг. Хлорсодержащие алифатические углеводороды, за исключением хлорформа в незначительных концентрациях, не обнаружены [9]. ЛОС не только вредят здоровью человека, но и ухудшают качество почв [10], рекультивация которых требует проведения специальных мероприятий [10, 11].

Исследование, проведённое на территории технопарка, показало, что наиболее загрязнёнными были производственные стоки, а превышение нормативов содержания ЛОС в почве на промышленной территории по сравнению с прилегающей оставалось небольшим [6]. Загрязнение почв в зоне бывших нефтехимических объектов было значительным – суммарное содержание ЛОС достигало почти 70 мг/кг, бензола – 11 мг/кг [12].

¹ ГОСТ ISO 16000–6–2016 «Воздух замкнутых помещений. Часть 6 Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путём активного отбора проб на сорбент Тепах ТА с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД».

² ГОСТ ISO 14507–2015 «Качество почвы. Предварительная подготовка проб для определения органических загрязняющих веществ».

³ СанПин 01.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».

Обеспокоенность вызывает и загрязнение воздуха закрытых помещений ЛОС, поскольку они являются компонентами внутренней отделки, мебели, предметов домашнего обихода [5, 12]. Загрязнение воздушной среды помещений происходит и в результате жизнедеятельности человека, животных и растений [13, 14].

Почвы представляют собой сложный объект вследствие неоднородного и переменного состава, они способны сорбировать органические соединения и быть источником их поступления в атмосферу, грунтовые воды, продукты растениеводства [2, 15]. Почвенные ЛОС присутствуют в нескольких фазах – газообразной, в виде водного раствора, в сорбированном состоянии и в виде неводного раствора, обозначаемого как NAPL-фаза [2]. Направленность потока ЛОС в воздушную среду определяется свойствами самих почвенных систем и внешними условиями (температура, влажность, солнечная радиация) [15–18]. Наряду с ЛОС антропогенного происхождения, присутствующих в почве и поступающих в окружающую среду в результате водной и воздушной миграции, имеется множество соединений, синтезируемых почвенными микроорганизмами [1, 18, 19].

Нормативные документы, устанавливающие ПДК ЛОС в почвах, и методы их контроля

С точки зрения нормирования органических соединений почвы представляют собой наименее изученный объект окружающей среды. В соответствии с СанПиН 1.2.3685–21 ПДК (ОДК) установлены для крайне ограниченного круга соединений (смесей) – всего 20 наименований. Бензин, бензол, толуол, кумол, стирол, α-метилстирол, о-, м- и п-ксилолы, формальдегид, ацетальдегид, фурфурол относятся к ЛОС. Сведения о классе опасности этих соединений для почвы в СанПиН 1.2.3685–21 отсутствуют. Распоряжением Правительства Российской Федерации от 20 октября 2023 г. № 2909-р⁴ список органических веществ увеличен до 36, в него включены боевые отравляющие вещества (зарин, зоман, иприт, люцил), а также некоторые гербициды и инсектициды. Перечень ЛОС дополнен фенолами, хлорфенолами и хлорбензолами. Однако нормативы содержания загрязняющих органических веществ в этом документе отсутствуют. Утверждены лишь два документа, регламентирующих определение ЛОС в почвах: ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.59–09⁵, МУК 4.1.1061–2001⁶. Определяемые в соответствии с этими документами соединения – бензол, толуол, этилбензол, о-, м- и п-ксилолы, стирол, бутанол, изобутанол, хлороформ, четырёххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан и хлорбензол (табл. 1). Статус аттестованной методики ФР.1.31.2009.06313⁷, по данному системе «Техэксперт», не определён. В открытом доступе сама методика отсутствует, однако [20] описывает анализ донных отложений по этой методике на содержание 59 ЛОС. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.26–02⁸ не распространяются

⁴ Распоряжение Правительства РФ от 20 октября 2023 г. № 2909-р «Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды (с изменениями и дополнениями)».

⁵ ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.59–09 «Методика выполнения измерений массовых долей бензола и толуола в почве, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления газохроматографическим методом».

⁶ МУК 4.1.1061–2001 «Хромато-масс-спектрометрическое определение летучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления».

⁷ ФР.1.31.2009.06313 «Методика выполнения измерения массовых концентраций летучих органических соединений в донных отложениях методом статического парофазного анализа в сочетании с хромато-масс-спектрометрией, по данному системе».

⁸ ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.26–02 «Методика выполнения измерений массовой концентрации хлористого метила, винилхлорида, виниллиденхлорида, метиленхлорида, хлороформа, четырёххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, бензола, трихлорэтилена, 1,1,2-трихлорэтана толуола, орто-ксилола, суммарного содержания мета- и параксилолов в твёрдых и жидкых отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях газохроматографическим методом».

Таблица 1 / Table 1

ЛОС, определяемые в соответствии с утверждёнными в Российской Федерации нормативными документами (НД) и аттестованной методикой ФР.1.31.2009.06313

VOCs determined in accordance with Russian approved current regulatory documents (RD)

Нормативный документ Regulations	Определяемые соединения Detected VOCs	Пробоподготовка, метод анализа Sample preparation, Method of analysis	Область применения Scope and Application
ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.26–02 Environmental regulations (ER) F 16.2.2:2.3:3.26–02	Летучие органические соединения: хлористый метил, винилхлорид, винилиденхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четырёххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, бензол, трихлорэтилен, 1,1,2-трихлорэтан, толуол, о-ксилол, суммарное содержание м- и п-ксилолов Volatile organic compounds (VOC): Methyl chloride, vinyl chloride, vinylidene chloride, methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, benzene, trichlorethylene, 1,1,2-trichloroethane, toluene, o-xylene, total content of m- and p-xyles	Парофазный анализ ГХ/ПИД Headspace Analysis GC/FID	Твёрдые и жидкие отходы производства и потребления, осадки, шламы, активный ил, донные отложения Solid and liquid industrial and consumer waste, sediment, sludge, activated sludge, bottom sediments
МУК 4.1.1061–01 Methodical guidelines 4.1.1061–01	Летучие органические соединения: бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол, суммарное содержание м-, п-ксилолов, стирол, бутанол, изобутанол, хлороформ, четырёххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол Benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, total content of m-, p-xyles, styrene, butanol, isobutanol, chloroform, carbon tetrachloride, 1/2-dichloroethane, chlorobenzene	Термодесорбция ГХ/МС Thermal desorption GC/MS	Почва. Отходы производства и потребления The soil. Production and consumption waste
ПНД Ф 16.1:2.2:3.2:2:3.59–09	Бензол, толуол Benzene, toluene	Парофазный анализ ГХ/ПИД Headspace Analysis GC/FID	Почва, грунты, донные отложения, отходы производства и потребления Soil, grounds, bottom sediments, production and consumption waste
ФР.1.31.2009.06313	Ароматические и хлорированные алифатические углеводороды Aromatic and chlorinated aliphatic hydrocarbons	Парофазный анализ ГХ/МС Headspace Analysis GC/MS	Донные отложения, почва Bottom sediments, soil

на почву и не могут быть использованы в аккредитованных лабораториях без дополнительных исследований и расширения области применения.

Зарубежный опыт мониторинга ЛОС в почвах

Метод 8260 «Летучие органические соединения методом ГХ/МС» [21] является основным при лабораторном определении ЛОС и представляет собой руководство для анализа 131 соединения с использованием различных методов пробоподготовки и указанием предпочтительных для конкретных соединений. В целом методы EPA – комбинируемые между собой руководства, позволяющие различным лабораториям создавать стандартные операционные процедуры (СОП) и решать конкретные задачи, стоящие перед аналитиками, с учётом особенностей пробы, наличия оборудования и экономической целесообразности использования тех или иных подходов. В табл. 2 представлена информация о методах EPA определения ЛОС в различных объектах.

Постоянный контроль результатов, получаемых на основе имеющихся методов, позволяет непрерывно их совершенствовать, повышать метрологические характеристики, корректировать аналитические процедуры, уточнять области применения, что делает эти методы надёжными и научно обоснованными. Полезной практикой является публикация таких исследований в зарубежных научных журналах. Оснащённость зарубежных лабораторий аналитическим оборудованием и финансирование исследований даёт им определённые преимущества, а обширный экспериментальный материал длительных наблюдений, опыт анализа различных объектов, представленный в открытом доступе, позволяет использовать эти данные для совершенствования отечественной нормативно-методической базы.

Методы определения ЛОС в почвах

Для определения ЛОС в почвах используют преимущественно газовую хроматографию с различными видами детекторов – пламенно-ионизационным (ПИД), фото-ионизационным (ФИД), электронно-захватным (ЭЗД), детектором Холла (детектор электролитической проводимости, ЭДП) и масс-селективным (МС) [29]. Однако в последнее время доминирующее положение в многокомпонентном анализе занимает газовая хроматография с масс-селективным детектированием в силу широких возможностей, которые представляет масс-детектор. Идентификация органических соединений в этом случае осуществляется не только по времени их удерживания, но и по масс-спектрам. Универсальным методом масс-спектрометрии для аналитических лабораторий является масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом.

В исследовательских целях при изучении выбросов ЛОС почвенными системами используют современные высокочувствительные методы – масс-спектрометрию, основанную на реакции переноса протона PTR-MS [30, 31], масс-спектрометрию с ионной ловушкой PIT-MS [31], ионизационную масс-спектрометрию отрицательных ионов NI-PT-CIMS [32], времязпролётную масс-спектрометрию реакции переноса протона PTR-TOF-MS [33].

Отдельно остановимся на парофазном анализе (ПФА), который представляет собой как метод анализа, так и способ пробоподготовки. Метод хорошо зарекомендовал себя при определении ЛОС в воде, почве, растительном сырье и биологических жидкостях [34, 35]. При анализе ЛОС в почвах ПФА используют с разными детекторами. Для повышения надёжности идентификации анализируемых компонентов целесообразно проводить анализ одновременно на двух колонках, отличающихся неподвижной фазой [36].

Таблица 2 / Table 2

Методики EPA определения ЛОС в различных объектах
EPA Methodologies for Determining VOCs in Soils and Wastes

Метод EPA EPA method	Определяемые соединения Analyzed VOCs	Пробоподготовка, метод анализа Sample preparation, Method of analysis	Область применения Scope and Application
8240, 8260 [21]	ЛОС (131 соединение) Volatile organic compounds (131 compounds)	Выдувание и улавливание Purge and Trap Парофазный анализ Headspace Analysis Вакуумная дистилляция Vacuum Distillation Азеотропная дистилляция Azeotropic Distillation ГХ/МС CG/MS	Любые объекты: грунтовые и поверхностные воды, различные отходы, почвы и отложения Ground and surface water, various wastes, soils and sediments
8010, 8020, 8021 [22]	Летучие галогенсодержащие соединения и ароматические соединения (58 соединений) Halogenated and aromatic volatile organic compounds (58 compounds)	Выдувание и улавливание Purge and Trap Парофазный анализ Headspace Analysis Вакуумная дистилляция Vacuum Distillation ГХ/ФИД/ЭДП CG/PID/HECD ГХ/ПИД/ФИД CG/FID/PID	Грунтовые воды, почва, отходы, отложения Groundwater, soil, waste, sediments
8021 В [23]			
5021 [24]	ЛОС (58 соединений) VOCs (58 compounds)	ПФА Headspace Analysis ГХ/ПИД CG/FID ГХ/ФИД/ЭПД CG/PID/HECD ГХ/МС CG/MS	Почвы Soils
5030 [25]	ЛОС (91 соединение) VOC (91 compounds)	Выдувание и улавливание Purge and Trap ГХ/ПИД CG/FID ГХ/МС CG/MS	Жидкие пробы, в том числе разбавленные метанольные экстракты почв Liquid samples, including diluted methanol soil extracts
5031 [26]	Летучие органические водорастворимые соединения (24 соединения) Volatile organic water-soluble compounds (24 compounds)	Азеотропная дистилляция водорастворимых соединений Azeotropic distillation of water-soluble compounds ГХ/ПИД CG/FID ГХ/МС CG/MS	Вода, вытяжки твёрдых матриц Water, solid matrix extractors
5032 [27]	ЛОС (47 соединений) VOC (47 compounds)	Вакуумная дистилляция Vacuum Distillation ГХ/МС CG/MS	Универсальный – любые твёрдые матрицы Solid matrices
5035 [28]	ЛОС VOC	Экстракция с последующим выдуванием и улавливанием по методу 5030 Extraction followed Purge and Trap to method 5030	Почвы, отложения и твёрдые отходы Soils, sediments and solid waste

Отбор и хранение проб, предназначенных для анализа на содержание ЛОС

Важнейшие этапы анализа – отбор, хранение, консервация (если необходимо) образцов. Российская нормативно-методическая база в этой области представлена следующими документами: ГОСТ 17.4.3.01–2017⁹ (взамен ГОСТ 17.4.3.01–83) и ГОСТ 17.4.4.02–2017¹⁰ (взамен ГОСТ 17.4.4.02–84). Они распространяются на почвы в местах организованных и неорганизованных выбросов и сбросов, в том числе в аварийных и чрезвычайных ситуациях. Оба документа предписывают отбор проб в заполненные до верха стеклянные ёмкости с притёртыми пробками. ГОСТ 17.4.4.02–2017 даёт более широкие рекомендации по обращению с пробами: «Точечные пробы почвы, предназначенные для определения ЛОС, следует сразу поместить во флаконы или стеклянные банки с притёртыми пробками, заполнив их полностью до пробки. Точечные пробы отбирают ножом, шпателем из прикопок или почвенным буром». Пробы максимально быстро доставляют в лабораторию и анализируют.

ГОСТ Р 58595–2019¹¹ устанавливает правила отбора проб пахотных земель, почв сенокосов и лесных питомников для агрохимического и эколого-токсикологического анализа. Ссылки на данный ГОСТ в документах, описывающих методики химического анализа, отсутствуют, поэтому его анализ не приводится в настоящем обзоре.

⁹ ГОСТ 17.4.3.01–2017. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб.

¹⁰ ГОСТ 17.4.4.02–2017. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа.

¹¹ ГОСТ Р 58595–2019. Почвы. Отбор проб.

ГОСТ ISO 14507–2015¹² (перевод зарубежного ISO 14507:2003) содержит существенно больше информации об отборе проб почвы и обращении с ними. Данным документом необходимо руководствоваться при разработке российских методик определения ЛОС. Поскольку ГОСТ ISO 14507–2015 был введён в действие только в 2017 г., а имеющиеся нормативно-методические документы разработаны ранее, он не учитывает необходимых требований к обращению с пробами при определении ЛОС. В связи с этим российские методики требуют уточнения с учётом новых требований.

Обширные и ценные сведения об обращении с пробами при определении ЛОС имеются в материалах Агентства по охране окружающей среды США. Длительные наблюдения в процессе использования методов EPA показали необходимость соблюдения и совершенствования процедур, регламентированных методами EPA. Доказано, что при лабораторных исследованиях теряется до 60% (иногда 99%) ЛОС по сравнению с анализами, проведёнными непосредственно в точках отбора [2], в связи с чем документы постоянно дополняются в соответствии с выявленными фактами [37, 38]. Отчёт [37] базируется на богатом исследовательском материале и содержит обширную библиографию.

Пробоподготовка

Существует несколько способов пробоподготовки проб для определения ЛОС: термодесорбция, вакуумная дистилляция, азеотропная дистилляция, жидкостная экстракция, технология «выдувание и улавливание» (Purge and Trap),

¹² ГОСТ ISO 14507–2015 Качество почвы. Предварительная подготовка проб для определения органических загрязняющих веществ.

парофазный анализ [2, 29]. При использовании термодесорбции образец почвы помещается в стеклянную или металлическую концентриционную трубку, из которой органические соединения при температуре, установленной в термодесорбере, извлекаются из пробы и попадают в хроматограф. Этот метод приведён в МУК 4.1.1061–01 (см. табл. 1).

Процедура Purge and Trap предусматривает выдувание из пробы током инертного газа летучих соединений с улавливанием их в трубке с сорбентом, способным поглощать множество летучих и ограниченно летучих соединений. Затем сорбционную трубку помещают в термодесорбер хроматографа для извлечения компонентов и хроматографического анализа.

В случае вакуумной дистилляции перегонку проводят при давлении 10 тор для удаления воды. Пар пропускают через охлаждаемый змеевик, что приводит к конденсации водяного пара. Неконденсированный дистиллят криогенно улавливается в охлаждаемой до температуры жидкого азота трубке из нержавеющей стали. Конденсат из криоловушки термически десорбируется и переносится в газовый хроматограф газом-носителем.

Азеотропная дистилляция эффективна для водорастворимых ЛОС, поскольку чувствительность Purge and Trap в этом случае на порядок хуже, чем для малорастворимых и нерастворимых соединений. В этом методе используется способность органических соединений образовывать бинарные азеотропы с водой, которые легче могут быть отделены от сложной матрицы путём перегонки. Полученная пробы анализируется путём прямого вклона методом ГХ-МС или ГХ-ПИД.

Для извлечения летучих соединений методом статического парофазного анализа (ПФА) в закрытый сосуд помещают образец почвы и нагревают его при заданной

температуре до достижения равновесия, затем газовым шприцем отбирают паровую fazу и проводят хроматографический анализ. Метод прост в исполнении и хорошо зарекомендовал себя для определения ЛОС. Три из четырёх российских аттестованных методик используют именно этот метод. С ПФА определяют хлористый метил, винилхлорид, винилиденхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четырёххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, бензол, трихлорэтилен, 1,1,2-трихлорэтан, толуол, о-, м- и п-ксилолы в соответствии с ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.26–02, бензол и толуол по ПНД Ф 16.1:2.2:3.2:3.59–09.

В некоторых случаях [39, 40] для извлечения ЛОС авторы использовали твердофазную микротекстракцию из равновесной паровой фазы (HS-SPME). Применение двойной SPME-ловушки увеличило количество извлекаемых соединений [40]. Различные современные варианты парофазного анализа представлены в [35].

Заключение

Почвы представляют собой сложный объект переменного состава и структуры. ЛОС в почвах могут находиться в нескольких фазах – газообразной, в виде водного и неводного растворов и в сорбированном состоянии. Соблюдение всех установленных требований на этапах пробоотбора и пробоподготовки при оценке содержания ЛОС в почвах влияет на достоверность результатов. Определение ЛОС в почвах проводят газохроматографическим методом с использованием различных детекторов. Анализ литературных источников и нормативно-методических документов свидетельствует о необходимости совершенствования российской методической базы определения ЛОС в почвах с учётом накопленного отечественного и зарубежного опыта.

Литература (п.п. 1–8, 10–12, 15–28, 30–33, 35, 37–40 см. References)

9. Галактионова Е.Б., Сафарова В.И., Теплова Г.И., Фатянова Е.В., Шайдуллина Г.Ф., Ступин А.П. и др. Исследование загрязнения донных отложений реки Белой летучими органическими соединениями. *Башкирский химический журнал*. 2007; 14(4): 103–8. <https://elibrary.ru/jruavj>
13. Малышева А.Г., Калинина Н.В., Юдин С.М. Химическое загрязнение воздушной среды жилых помещений как фактор риска здоровью населения. *Анализ риска здоровью*. 2022; (3): 72–82. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2022.3.06> <https://elibrary.ru/pilzfs>
14. Малышева А.Г., Шелепова О.В., Козлова Н.Ю., Юдин С.М. Хроматомасс-спектрометрическое исследование летучих выделений эфирно-насыщенных растений для оценки химической безопасности их примене-
- ния в закрытых помещениях. *Гигиена и санитария*. 2017; 96(10): 975–9. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-10-975-979> <https://elibrary.ru/zwsrt>
29. Другов Ю.С., Родин А.А. *Анализ загрязненной почвы и опасных отходов*. М.: Бином. Лаборатория знаний; 2015. <https://elibrary.ru/sdsyzb>
34. Витенберг А.Г. Статический парофазный анализ. *Физико-химические основы и области применения*. *Российский химический журнал*. 2003; 47(1): 7–22.
36. Сотников Е.Е., Загайнов В.Ф., Михайлова Р.И., Милочкин Д.А., Рыжова И.Н., Корнилов И.О. Парофазный анализ летучих органических соединений в питьевой воде методом газовой хроматографии. *Гигиена и санитария*. 2014; 93(2): 92–6. <https://elibrary.ru/sbkjlz>

References

1. Insam H., Seewald M.S.A. Volatile organic compounds (VOCs) in soils. *Biol. Fertil. Soils*. 2010; 46: 199–213. <https://doi.org/10.1007/s00374-010-0442-3>
2. Minnich M. *Behavior and Determination of Volatile Organic Compounds in Soil: A Literature Review*. Las Vegas; 1993.
3. Yadav R., Pandey P. A review on Volatile Organic Compounds (VOCs) as environmental pollutants: fate and distribution. *Int. J. Plant Environ.* 2018; 4(2): 14–26. <https://doi.org/10.18811/ijpen.v4i02.2>
4. Li A.J., Pal V.K., Kannan K. A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds. *Environ. Chem. Ecotoxicology*. 2021; 3: 91–116. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.01.001>
5. Zhou X., Zhou X., Wang C., Zhou H. Environmental and human health impacts of volatile organic compounds: A perspective review. *Chemosphere*. 2023; 313: 137489. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137489>
6. Lei R., Sun Y., Zhu S., Jia T., He Y., Deng J., et al. Investigation on distribution and risk assessment of volatile organic compounds in surface water, sediment, and soil in a chemical industrial park and adjacent area. *Molecules*. 2021; 26(19): 5988. <https://doi.org/10.3390/molecules26195988>
7. Breus I.P., Mishchenko A.A. Sorption of volatile organic contaminants by soils (a review). *Eurasian Soil Sci.* 2006; 39(12): 1271–83. <https://doi.org/10.1134/s1064229306120015>
8. Pérez Pavón J.L., García Pinto C., Guerrero Peña A., Moreno Cordero B. Headspace mass spectrometry methodology: application to oil spill identification in soils. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008; 391(2): 599–607. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2061-5>
9. Galaktionova E.B., Safarova V.I., Teplova G.I., Fatjanova E.V., Shaidulina G.F., Stupin A.P., et al. Research of pollution of white river ground adjournment by flying organic compounds. *Bashkirsii khimicheskii zhurnal*. 2007; 14(4): 103–8. <https://elibrary.ru/jruavj> (in Russian)
10. Wang S., Song L., He H., Zhang W. Volatile Organic Compounds (VOCs) in soil: transport mechanisms, monitoring, and removal by biochar-modified capping layer. *Coatings*. 2024; 14(3): 270. <https://doi.org/10.3390/coatings14030270>
11. Pérez Pavón J.L., Del Nogal Sanchez M., Pinto C.G., Fernández Laespada M.E., Cordero B.M., Peña A.G. A method for the detection of hydrocarbon pollution in soils by headspace mass spectrometry and pattern recognition techniques. *Anal. Chem.* 2003; 75(9): 2034–41. <https://doi.org/10.1021/ac02263667>
12. Ma W., Hu J., Li J., Gao P., Okoli C.P., Wang P., et al. Distribution, sources, and health risk assessment of VOCs/SVOCs in soils obtained from petrochemical-contaminated sites in Guangzhou, a subtropical coastal megalacity in southern China. *J. Clean. Prod.* 2023; 426(10): 139198. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139198>
13. Malysheva A.G., Kalinina N.V., Yudin S.M. Chemical air pollution in residential premises as a health risk factor. *Health Risk Analysis*. 2022; (3): 72–82. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2022.3.06> <https://elibrary.ru/kefuwa>
14. Malysheva A.G., Shelepova O.V., Kozlova N.Yu., Yudin S.M. Chromatographic mass-spectrometric study of volatile emissions of ether-bearing plants for chemical safety assessment of their use in enclosed spaces. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2017; 96(10): 975–9. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-10-975-979> <https://elibrary.ru/zwsrt> (in Russian)
15. Li G., Cheng Y., Kuhn U., Xu R., Yang Y., Meusel H., et al. Physicochemical uptake and release of volatile organic compounds by soil in coated-wall flow tube experiments with ambient air. *Atmospheric Chem. Phys.* 2019; 19(4): 2209–32. <https://doi.org/10.5194/acp-19-2209-2019>

16. Ahn J., Rao G., Mamun M., Vejerano E.P. Soil-air partitioning of volatile organic compounds into soils with high water content. *Environ. Chem.* 2020; 17(8) 545–57. <https://doi.org/10.1071/EN20032>
17. Parlin A.A., Kondo M., Watanabe N., Nakamura K., Wang J., Sakamoto Y., et al. Role of water in unexpectedly large changes in emission flux of volatile organic compounds in soils under dynamic temperature conditions. *Sci. Rep.* 2022; 12(1): 4418. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08270-5>
18. Mancuso S., Taiti C., Bazihizina N., Costa C., Menesatti P., Giagnoni L., et al. Soil volatile analysis by proton transfer reaction-time of flight mass spectrometry (PTR-TOF-MS). *Appl. Soil Ecol.* 2015; 86: 182–91. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2014.10.018>
19. Monard C., Caudal J.P., Cluzeau D., Le Garres J.L., Hellequin E., Hoeffer K., et. al. Short-term temporal dynamics of VOC emissions by soil systems in different biotopes. *Front. Environ. Sci.* 2021; 9: 650701. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.650701>
20. Galaktionova E.B., Safarova V.I., Teplova G.I., Kudasheva F.Kh. Determination of organic compounds in bottom sediments by gas chromatography/mass spectrometry coupled with static headspace analysis. *J. Anal. Chem.* 2012; 67(6): 555–9. <https://doi.org/10.1134/s1061934812060020>
21. Method 8260D Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography. Mass Spectrometry. Revision 4 February 2017. Available at: https://epa.gov/sites/default/files/2017-04/documents/method_8260d_update_v1_final_03-13-2017.pdf
22. Halogenated and aromatic volatile organic Compounds (VOCs) by Gas Chromatography SW-846 Methods 8010A and 8020A or Method 8021A. Revision 12/13/1999. Available at: <https://epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/8021.pdf>
23. Method 8021B. Aromatic and halogenated volatile organic Compounds by Gas Chromatography using photoionization and/or electrolytic conductivity detectors. Revision 3 July 2014. Available at: <https://epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/8021b.pdf>
24. Method 5021A. Volatile organic Compounds in various Sample Matrices using equilibrium Headspace Analysis. Revision 2 July 2014. Available at: <https://epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/5021a.pdf>
25. Method 5030C. Purge-and-Trap for aqueous Samples. Revision 3 May 2003. EPA Method 5030C (SW-846): Purge-and-Trap for Aqueous Samples. Available at: <https://epa.gov/sites/default/files/2015-07/documents/epa-5030c.pdf>
26. Method 5031. Volatile, nonpurgeable water-soluble Compounds by azeotropic Distillation. Revision 0 December 1996. Method 5031: Volatile, Nonpurgeable, Water-Soluble Compounds by Azeotropic Distillation, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Available at: <https://epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/5031.pdf>
27. Method 5032. Volatile organic Compounds by Vacuum Distillation. Revision 0 December 1996. Method 5032: Volatile Organic Compounds by Vacuum Distillation, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Available at: <https://epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/5032.pdf>
28. Method 5035. Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for volatile organics in Soil and Waste Samples. Revision 0 December 1996. Method 5035: Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/
- Chemical Methods. Available at: <https://epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/5035.pdf>
29. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Analysis of Contaminated Soil and Hazardous Waste [Analiz zagryaznennoi pochvy i opasnykh otkhodov]*. Moscow: Binom. Laboratoriya znanii; 2015. <https://elibrary.ru/sdsyzb> (in Russian)
30. Danner H., Samudrala D., Cristescu S.M., Van Dam N.M. Tracing hidden herbivores: time-resolved non-invasive analysis of belowground volatiles by proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *J. Chem. Ecol.* 2012; 36(6): 785–94. <https://doi.org/10.1007/s10886-012-0129-3>
31. Warneke C., Roberts J.M., Veres P., Gilman J., Kuster W.C., Burling I., et. al. VOC identification and inter-comparison from laboratory biomass burning using PTR-MS and PIT-MS. *Int. J. Mass Spectrom.* 2011; 303(1): 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.12.002>
32. Veres P., Roberts J.M., Warneke C., Welsh-Bona D., Zahniser M., Herndond S., et al. Development of negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry (NI-PT-CIMS) for the measurement of gas-phase organic acids in the atmosphere. *Int. J. Mass Spectrom.* 2008; 274(1-3): 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.04.032>
33. Soukoulis C., Cappellini L., Aprea E., Costa F., Viola R., Märk T.D., et al. PTR-TOF-MS, a novel, rapid, high sensitivity and non-invasive tool to monitor volatile compound release during fruit post-harvest storage: The case study of apple ripening. *Food Bioprocess Technol.* 2013; 6: 2831–43. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0930-6>
34. Vitenberg A.G. Static headspace analysis. Physico-chemical fundamentals and areas of application. *Rossiskii khimicheskii zhurnal.* 2003; 47(1): 7–22. (in Russian)
35. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Moskvin L.N. Static Headspace Analysis and its current Status. *J. Anal. Chem.* 2020; 75(1): 3–18. <https://doi.org/10.1134/s106193482001013x>
36. Sotnikov E.E., Zagaynov V.F., Mikhaylova R.I., Milochkin D.A., Ryzhova I.N., Kornilov I.O. Headspace analysis of volatile organic compounds (VOC) in drinking water by the method of gas chromatography. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal).* 2014; 93(2): 92–6. <https://elibrary.ru/sbkjlz> (in Russian)
37. Cellucci A.P., Durand R., Swift J., Kunce E. Preservation Techniques for volatile organic Compounds (VOC) Soil Sample Analyses WSC # 99-415. Commonwealth of Massachusetts Executive Office of Environmental Affairs Department of Environmental Protection one Winter Street, Boston, MA 02108 617-292-5500. Available at: <https://mass.gov/files/documents/2016/08/ty/99-415.pdf>
38. Volatile Organic Compounds in Soil – PBM Organics. Revision Date: Sept 15, 2017. Available at: https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/research-monitoring-and-reporting/monitoring/emre/methods/sept2017/bc_lab_manual_voc_in_soil_15sept2017.pdf
39. Wypych J., Maňko T. Determination of Volatile organic compounds (VOCs) in water and soil using solid phase microextraction. *Chem. Anal. (Warsaw).* 2002; 47: 507–30.
40. Brown R.W., Mayer J.P., Widdowson C., Chadwick D.R., Jones D.L. Dependence of thermal desorption method for profiling volatile organic compound (VOC) emissions from soil. *Soil Biol. Biochem.* 2021; 160: 108313. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108313>

Сведения об авторах

Некрасова Лариса Петровна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. отд. физико-химических исследований и экотоксикологии ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, 119121, Москва, Россия. E-mail: L.Nekrasova@cspmz.ru

Information about the authors

Larisa P. Nekrasova, PhD (Chemistry), head of the Hygiene Department of the Centre for Strategic Planning of the Federal medical and biological agency, Moscow, 119121, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-1269-3161> E-mail: L.Nekrasova@cspmz.ru