

Букреева О. С., Рыбалко И. В.

ПРОБЛЕМЫ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ КОЛЕСНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ В УКРАИНЕ

В статье рассмотрены проблемы технического регулирования безопасности колесных транспортных средств; выявлено отсутствие законодательных требований в этой сфере; установлена необходимость создания соответствующего технического регламента; разработано содержание проекта технического регламента безопасности колесных транспортных средств в соответствии с требованиями Европейского Союза; выделены основные требования безопасности, которым должны отвечать колесные транспортные средства по их категориям.

Ключевые слова: колесные транспортные средства, технический регламент, безопасность, требования безопасности, директива.

O. Bukryeyeva, I. Rybalko

THE PROBLEMS OF TECHNICAL REGULATION OF WHEELED VEHICLES SAFETY IN UKRAINE

The problems of technical regulation of wheeled vehicles safety are considered in the article; the absence of legal requirements in this area was revealed; the necessity of creation appropriate technical directive has been installed; the content of the technical directive for the wheeled vehicles safety has been developed in accordance with the requirements of the European Union; the basic safety requirements that wheeled vehicles must conform in their categories have been highlighted.

Keywords: wheeled vehicles, technical regulations, safety, safety requirements, directive.

Рецензент: Полярус О. В., д-р техн. наук,
Харківський національний автомобільно-
дорожній університет

УДК 543.3

Євтушенко Т. В., Омельчун Ю. А., Сухенко В. Ю.

ОЦІНЕННЯ ПРИДАТНОСТІ ПІДТВЕРДЖУВАЛЬНОГО МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У ПИТНІЙ ВОДІ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ПІСЛЯ ПОПЕРЕДНЬОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ

Добре відомо, що вода є передумовою і невід'ємною частиною життя на Землі. Тому виявлення небезпечних для життя людини речовин у питній воді, яку людина споживає кожного дня, є надзвичайно актуальним завданням токсикології. Однією з небезпечних для людини навіть за малих концентрацій є група поліциклічних ароматичних вуглеводнів, які мають властивість біоаккумуляватися та спричиняють онкологічні захворювання. Саме тому їх прецензійне виявлення є надзвичайно актуальним. У статті наведено дані щодо оцінення придатності методики визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (індено(1, 2, 3-cd)пірену, бензо(ghi)перилену, бензо(k)флюорантену, бензо(a)пірену, бензо(b)флюорантену) у питній воді методом газової хромато-мас-спектрометрії після

попереднього концентрування. Проведено оцінення придатності розробленої методики та встановлено, що вона володіє високими метрологічними характеристиками. Показано, що розроблена методика виявлення вказаних канцерогенів є придатною для дослідження питної води згідно з Директивою Ради 98/83/ЄС і рекомендована до використання в державних лабораторіях.

Ключові слова: поліциклічні ароматичні вуглеводні, бензо(а)пірен, газова хромато-мас-спектрометрія, метод детектування, оцінювання придатності методу.

Постановка проблеми в загальному вигляді. На фоні погіршення демографічної ситуації в Україні, збільшення кількості випадків онкологічних захворювань у громадян та беручи до уваги державну стратегію інтеграції з Європейським Союзом, особливо актуальним для України є контроль якості питної води. Вода – необхідна умова й складова частина життя на Землі. Тіло людини здебільшого складається з води, всі процеси, що відбуваються всередині нашого організму, можливі тільки за наявності води. Це головний чинник підтримки внутрішньої рівноваги й забезпечення нас енергією і теплом. Близько 1 % потрапляння поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) в організм людини пов'язано зі споживанням питної води [1, 2].

Зазначимо, що однією з найпоширеніших груп канцерогенів є поліциклічні ароматичні вуглеводні – велика група канцерогенів, які утворюються внаслідок спалювання органічних речовин. Найвідоміший канцероген цієї групи – бензо(а)пірен, який належить до I класу токсичності як канцерогенний компонент сажі та смоли [2]. За його рівнем оцінюють загальну забрудненість поліциклічними ароматичними вуглеводнями та онкогенну небезпеку для людини. Бензо(а)пірен небезпечний для людини навіть за малих концентрацій, оскільки має властивість до біоаккумуляції, яка може призводити до раку шкіри, легень, шлунково-кишкового тракту, центральної нервової системи та інших органів і систем, саме тому його прецензійне виявлення є надзвичайно актуальним.

В Україні згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 та ДСТУ 7525:2014 нормується мінімально допустимий рівень (МДР) бензо(а)пірену у воді на рівні 0,005 мкг/л [3, 4]. Згідно з Директивою Ради 98/83/ЄС МДР бензо(а)пірену у воді на рівні 0,01 мкг/л, для суми ПАВ (бензо[б]флуорантену, бензо[к]флуорантену, бензо[ghi]перилену, індено[1, 2, 3-cd]пірену) на рівні 0,1 мкг/л [5, 6, 7]. Однак мінімально допустимих рівнів, гармонізованих з вимогами директиви ЄС, у питній воді останніх чотирьох ПАВ в Україні не розроблено.

Також треба наголосити, що важливим аспектом є запровадження методу визначення канцерогенів згідно з Європейськими вимогами. Вимоги максимально допустимих рівнів викладено в Директиві Ради 98/83/ЄС [6].

Визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів в основному проводять за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з флуоресцентним детектором. Однак метод газової хроматографії з використанням мас-спектрометричного детектора є більш чутливим і селективним методом досліджень. Поєднання газової хроматографії з мас-спектрометрією дає можливість реалізувати інжекцію газової суміші в колонці газового хроматографа, де компоненти розділяються внаслідок взаємодії з наповнювачем (сорбентом) колонки. Розділені компоненти подають на вхід мас-спектрометра, який реєструє мас-спектр кожного компонента [8, 9].

Під час аналізування компонентів можливо використовувати електронну бібліотеку мас-спектрів NIST з програмою пошуку та ідентифікації спектрів NIST MS Search program і програмою AMDIS, призначеною для інтерпретації хромато-мас-спектрометричних даних, яка дає можливість ідентифікувати піки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Матеріалами для дослідження були вода питна, відібрана з молокопереробних підприємств України, сертифіковані стандартні зразки бензо(а)пірену, бензо(а)пірену D12, бензо[б]флуорантену, бензо[к]флуорантену, бензо[ghi]перилену, індено[1, 2, 3-cd]пірену, розчинник н-гексан, розчин додекану, Sigma–Aldrich

(Германія). Дослідження проводили хромато-мас-спектрометром Thermo DSQ II з використанням іонізації електронним ударом (EI) (США), обладнаного хроматографічною колонкою Agilent VF-5ms (з геометрією 30 м x 0,25 мм x 0,25мкм) зі стаціонарною фазою 5 % фенілметилполісілоксану (США). Оцінювання придатності методу проводили відповідно до Рішення Європейської Комісії 2002/657/ЄС від 12 серпня 2002 року, що забезпечує виконання Директиви Ради 96/23/ЄС, яка стосується ефективності аналітичних методів та інтерпретації результатів, та Директиви Ради 98/83/ЄС про якість води, призначеної для споживання людиною, в якій встановлено максимально допустимий рівень для бензо[а]пірену та суми чотирьох ПАВ (бензо[б]флуорантену, бензо[к]флуорантену, бензо[ghi]перилену, індено[1, 2, 3-cd]пірену).

Конфігурація газового хромато-мас-спектрометра «Thermo DSQ II»: автосамплер, інжектор, термостат колонок, мас-селективний детектор, який готували до роботи згідно з інструкцією з експлуатації приладу. Встановлені оптимальні робочі параметри хромато-мас-спектрометра та програмований температурний режим колонки наведено в таблицях 1 та 2, відповідно.

Таблиця 1

Конфігурація приладу та режим роботи

Конфігурація	Режим роботи
Хромато-мас-спектрометр	Thermo DSQ II
Колонка	Agilent VF-5 ms, 30mx0,25 mmx0,25 μm
Стаціонарна фаза	5% фенілметилполісілоксан
Температура інжектора	260°C
Температура колонки	програмована
Тип детектора	квадруполь
Режим іонізації	EI – 70 eV
Режим сканування	SIM (режим сканування вибраних іонів)
Час сканування	0,8 сек
Температура МС перехідної лінії	290°C
Температура джерела іонів	220°C
Режим введення проби	автоматичний
Об'єм введення (інжекування)	1 мкл
Газ-носії (швидкість)	гелій (1,0 мл/хв)

Таблиця 2

Програмований температурний режим термостату колонки

Швидкість нагрівання, °C/хв	Температура, °C	Час, хв
Початкова	75	5
10	260	0
5	310	20

Метою роботи була систематизація процедури та проведення оцінювання придатності методу одночасного виявлення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) методом газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) та ідентифікування аналітів не лише за часом утримання, а й додатково за мас-спектром, тобто залежністю інтенсивності іонного струму від співвідношення маси й заряду іонів.

Матеріали та методи дослідження. Дослідження проводили на базі науково-дослідного хіміко-токсикологічного відділу Державного науково-дослідного інституту з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи (ДНДІЛДВСЕ).

Виклад основного матеріалу. Розглядаючи питання оцінювання придатності методів,

важливо визначити основні поняття й терміни, які в подальшому характеризуватимуть процес оцінювання методу. Оцінювання придатності методу – демонстрація того, що аналітичний метод відповідає певним показникам якості та вирішує специфічні аналітичні проблеми. Перед застосуванням методу необхідно проаналізувати ефективність методу з точки зору часу та фінансових затрат на витратні матеріали, вказати переваги вибраних компонентів. Основними характеристиками оцінювання придатності методів згідно з Рішенням Комісії 2002/657 від 12 серпня 2002 року є межа кількісного визначення (LOQ), точність, збіжність (S_r), відтворюваність (S_R) та невизначеність вимірювань ($U_{розш}$). Кількісне визначення ПАВ проводили методом зовнішніх стандартів за площею піків. Основні розчини стандартів ПАВ приготовлено окремо кожний з концентрацією 100 мкг/мл в н-гексані, проміжні розчини суміші ПАВ та внутрішнього стандарту бензо(а)пірену D12 готували з концентрацією 1 мкг/мл і зберігали за температури + 4 °С, робочі градувальні розчини сумішей ПАВ готували безпосередньо перед використанням. Принцип методу полягає у визначенні ПАВ методом ГХ–МС після дехлорування тіосульфатом натрію та екстрагуванні н-гексаном, концентруванні до 2 см³ з використанням 100 мм³ додекану для запобігання втрат високолетких сполук під час випаровування.

Контроль концентрації ПАВ в розчині здійснювали хроматографічним методом. Ідентифікацію здійснювали за часом утримування та характерними основними й підтверджувальними іонами (m/z) (табл. 3) [10, 11].

Таблиця 3

Параметри ПАВ для ГХ–МС хроматографування

Назва аналіту	Час виходу, хв	Діагностичні іони	
		основний іон, m/z	підтверджувальні іони, m/z
Бензо(b)флуорантен	29,08	252	250, 125
Бензо(k)флуорантен	29,20	252	250, 126
Бензо(a)пірен	30,58	252	250, 253
Бензо(a)пірен D12	30,47	264	260
Індено(1, 2, 3–cd)пірен	35,26	276	277, 138
Бензо(ghi)перилен	36,22	276	277, 138

Проаналізувавши дані таблиці 3, встановили, що бензо(b)флуорантен, бензо(k)флуорантен, бензо(a)пірен мають однакові основні іони (252 m/z) та підтверджувальні іони (250 m/z), але характерні іони саме для цих речовин різні, відповідно для бензо(b)флуорантену (125 m/z), бензо(k)флуорантену (126 m/z), бензо(a)пірену (253 m/z). Індено(1, 2, 3–cd)пірен та бензо(ghi)перилен мають однакові основні (276 m/z) та підтверджувальні іони (277, 138 m/z), тому ідентифікували їх за часом виходу, порівнюючи співвідношення їхньої інтенсивності.

Під час встановлення робочих параметрів враховували об'єм введення (інжекування), швидкість потоку газу-носія, молекулярну масу речовин, температуру плавлення, температуру кипіння для кожної окремої речовини.

Отримані результати оцінювання придатності методу під час дослідження залишкової кількості ПАВ у питній воді наведено в таблиці 4. Контроль збіжності (S_r) проводили порівнянням різниці результатів двох паралельних визначень під час виконання дослідження зразка, що містив суміш досліджуваних аналітів (бензо(b)флуорантену, бензо(k)флуорантену, бензо(a)пірену, індено(1,2,3–cd)пірену, бензо(ghi)перилену) з нормативом контролю збіжності $\leq 20\%$ [12–15]. Умови збіжності передбачали виконання дослідження одного й того самого зразка, за одних і тих самих умов, одним аналітиком, на

одному приладі. Отримані результати збіжності (S_r), наведені в таблиці 4, містяться в діапазоні від 3,7 до 7,2 %, що відповідає встановленим вимогам.

Таблиця 4

Основні результати оцінювання придатності методу під час дослідження залишкової кількості ПАВ у питній воді

Назва аналіту	Параметри оцінювання придатності методу				
	LOQ*, мкг/л	відсоток повернення, %	S_r , %	S_R , %	$U_{розш}^{**}$, %
Бензо(b)флуорантен	$1 \cdot 10^{-2}$	95,6	4,0	8,9	17,8
Бензо(k)флуорантен	$1 \cdot 10^{-2}$	94,9	5,1	8,4	16,8
Бензо(a)пірен	$1 \cdot 10^{-2}$	97,3	3,7	7,2	14,4
Індено(1,2,3-cd)пірен	$1 \cdot 10^{-2}$	88,6	7,2	9,6	19,2
Бензо(ghi)перилен	$1 \cdot 10^{-2}$	94,5	5,9	10,0	20,0

Примітка. * – межа кількісного визначення методу, ** – розширена невизначеність.

Контроль внутрішньолабораторної відтворюваності (S_R) проводили під час впровадження змін до цієї методики стосовно пробопідготовки. Зразки аналізували, використовуючи різні партії реактивів, різний час проведення аналізу, залучаючи різних аналітиків. Норматив контролю відтворюваності ≤ 20 % [12–15]. Отримані результати збіжності (S_R), наведені в таблиці 4, містяться в діапазоні від 7,2 до 10 %, що відповідає встановленим вимогам.

Кожного разу виконували експерименти повернення (проба з доданням). До одного зі зразків вносили 100 мкл суміш ПАВ (бензо(b)флуорантену, бензо(k)флуорантену, бензо(a)пірену, індено(1, 2, 3-cd)пірену, бензо(ghi)перилену) з концентрацією 1 мкг/мл згідно з МДР в перерахунку на наважку. Ступені повернення для досліджуваних сполук, наведені в таблиці 4, отримано в діапазоні від 88,6 до 97,3 % та містяться в межах допустимого значення від 50 до 120 % [12–15].

Висновки. Розроблена нами методика дає можливість виявляти індено(1, 2, 3-cd)пірен, бензо(ghi)перилен, бензо(k)флуорантен, бензо(a)пірен, бензо(b)флуорантен у питній воді за допомогою газової мас-спектрометрії з використанням іонізації електронним ударом. Досягнуто межі кількісного визначення (LOQ) для кожного окремого представника цієї групи на рівні $1 \cdot 10^{-2}$ мкг/л. Методика пройшла успішну апробацію під час виконання лабораторних досліджень на виконання Директиви Ради 98/83/ЄС та акредитована Національним агентством з акредитації України.

Вивчено десорбцію поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Встановлено, що кількісна десорбція здійснюється з питної води екстрагентом н-гексаном у кількості 25 см³ за температури $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Також встановлено, що термін зберігання основних розчинів стандартів ПАВ за температури $+ 4^\circ\text{C}$ становить 6 місяців, а проміжних розчинів стандартів ПАВ – 3 місяці.

На основі експериментальних даних встановлено високі метрологічні характеристики, а саме: збіжність (S_r) від 3,7 до 7,2 %, внутрішньолабораторна відтворюваність (S_R) від 7,2 до 10 % за нормативу контролю ≤ 20 %, відсоток повернення від 88,6 до 97,3 % за нормативу контролю від 50 до 120 %.

Методика визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у питній воді методом газової хромато-мас-спектрометрії після попереднього концентрування придатна для дослідження питної води згідно з Директивою Ради 98/83/ЄС і рекомендована до використання в державних лабораторіях.

ЛІТЕРАТУРА

1. Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach / B. Veyrand, A. Brosseau, L. Sarcher / et al. // Journal of Chromatography A. – 2007. – № 1149. – P. 333–344.
2. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons // In Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd ed. – Vol. 2. – P. 123–152.
3. ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – 2010.
4. ДСТУ 7525:2014 Національний стандарт України. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – Введ. 2015-02-01. – К.: ИКХХВ НАН України, 2014. – 30 с.
5. ISO 28540 Water quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS), first edition, 2011-08-01. – 27 p.
6. Council Directive 98/83/EC "On the quality of water intended for human consumption" on November 3, 1998.
7. Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, O.J. Europ. Comm. L 364, 5–94.
8. Mirsaleh-Kohan, N. (2008-05-01). Electron ionization time of flight mass spectrometry: Historical review and current applications / N. Mirsaleh-Kohan, W.D. Robertson, R.N. Compton // Mass Spectrometry Reviews. – 2008. – № 27 (3). – P. 237–285.
9. Gas chromatography-mass spectrometry with supersonic molecular beams / A. Amirav, A. Gordin, M. Poliak, A.B. Fialkov // J Mass Spectrom. – 2008. – № 43 (2). – P. 141–163.
10. McEwen Ch. N. Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide. / Ch. N. McEwen, F.G. Kitson, B.S. Larsen // – Boston: Academic Press, 1996. – 381 p.
11. Stein S.E. Optimization and testing of mass spectral library search algorithms for compound identification / S.E. Stein, D.R. Scott // J Am Soc Mass Spectrom. – 1994. – № 5 (9). – P. 859–866.
12. Настанова з оцінювання невизначеності вимірювання результатів кількісних випробувань. Технічний звіт EUROLAB №1/2006// Пер. з англ. Київ, Євролаб – Україна, 2008. – 51 с.
13. Commission Decision 2002/657/EC of 12 August Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Result, European Commission, Brussels.
14. ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005 Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основний метод визначення повторюваності і відтворюваності стандартного методу вимірювання. – Введ. 2006-07-1. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2006. – 59 с.
15. Commission regulation (EU) No 836/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 333/2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs, O.J. Europ. Comm. L 215, 9–16.

Евтушенко Т. В., Омельчун Ю. А., Сухенко В. Ю.

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ПОДТВЕРЖДАЮЩЕГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Хорошо известно, что вода является предпосылкой и неотъемлемой частью жизни на Земле. Поэтому выявление опасных для жизни человека веществ в воде, которую человек потребляет ежедневно, является чрезвычайно актуальной задачей токсикологии. Одной из опасных для человека даже при малых концентрациях является группа полициклических ароматических углеводородов, которые имеют свойство к биоаккумуляции и вызывают онкологические заболевания. Именно поэтому их прецензионное обнаружение является чрезвычайно актуальным. В статье приведены данные по оценке пригодности методики определения полициклических ароматических углеводородов (индено (1, 2, 3-сд) пирена, бензо

(ghi) перилена, бензо (k) флюорантена, бензо (a) пирена, бензо (b) флюорантена) в воде методом газовой хромато-масс-спектрометрии после предварительного концентрирования. Проведена оценка пригодности разработанной методики и установлено, что она обладает высокими метрологическими характеристиками. Показано, что разработанная методика выявления указанных канцерогенов пригодна для исследования питьевой воды согласно Директивы Совета 98/83/ЕС и рекомендуется к использованию в государственных лабораториях.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, бензо (a) пирен, газовая хромато-масс-спектрометрия, метод детектирования, оценки пригодности метода.

T. Yevtushenko, Y. Omelchun, V. Sukhenko

VALIDATION OF METHODS OF DETERMINATION POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY–MASS SPECTROMETRY AFTER PRELIMINARY CONCENTRATION

It is well known that water is a prerequisite and an integral part of life on Earth. Therefore, the detection of substances dangerous to human life in drinking water, which a person consumes every day, is extremely relevant to the problem of toxicology. One of the most dangerous for humans, even at low concentrations, is a group of polycyclic aromatic hydrocarbons that have the property of bioaccumulation and cause cancer. That is why their prenatal detection is extremely relevant. The article presents data on the evaluation of the suitability of the method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons ((LOQ) for indene(1, 2, 3-cd)pyrene, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluorantene) drinking water by gas chromatographic mass spectrometry after preliminary concentration. An assessment of the suitability of the developed methodology has been made and it has been established that it possesses high metrological characteristics. It is shown that the developed method for detecting these carcinogens is suitable for the research of drinking water in accordance with Council Directive 98/83 / EC and is recommended for use in public laboratories.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo (a) pyrene, gas chromatographic mass spectrometry, detection method, evaluation of the suitability of the method.

Рецензент: Баль-Прилипко Л. В., д-р техн. наук, Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ

УДК 677.11.021

Чурсіна Л. А., Горач О. О., Базик В. П.

СВІТОВИЙ РИНОК ТЕХНІЧНОГО ТЕКСТИЛЮ

У цій статті проаналізовано світовий ринок і технології виробництва різних видів технічного текстилю, напрями їх застосування та функційне призначення. Проведений аналіз світового сектору виробництва технічного текстилю дав можливість встановити, що все більшого значення для виготовлення високоякісної продукції набуває інноваційний технічний текстиль натурального походження. Перспектива часткової заміни синтетичних волокон, а також виробництво органічного технічного текстилю з 100 %