

УДК 543.4

Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

ИНДЕКСЫ ЭКОЛОГИЧНОСТИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

© 2024 г. А. Ю. Шишов^{a, *}, О. Б. Моходоева^b

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504, Россия

^bИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

*E-mail: andrey.shishov.rus@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 14.09.2023 г.

Принята к публикации 14.09.2023 г.

Развитие экологически безопасных методов аналитической химии является одним из доминирующих направлений научных исследований в последние десятилетия. Индексы экологичности стали ценным инструментом для оценки и количественного определения воздействия выполнения химического анализа на окружающую среду. В данной обзорной статье рассмотрены основные представленные в литературе индексы экологичности, включающие в себя такие аспекты, как безопасность используемых химических реактивов, производительность анализа, потребление энергии, образование отходов. Обзор отражает последние достижения в области “зеленых” индексов и их потенциальную роль в переходе к более экологичным и устойчивым аналитическим методам.

Ключевые слова: зеленая химия, химия устойчивого развития, белая химия, индексы экологичности.

DOI: 10.31857/S0044450224050021 EDN: utklbk

Зеленая аналитическая химия — это направление в аналитической химии, предусматривающее разработку и внедрение экологически безопасных методов, снижение воздействия аналитических процессов на окружающую среду и минимизацию образования отходов [1]. Оно включает в себя широкий спектр стратегий, в том числе использование более безопасных растворителей и энергоэффективных методов. Одним из важных аспектов зеленой аналитической химии является создание и практическое использование так называемых “индексов экологичности” (green chemistry metrics) — качественных и количественных показателей воздействия аналитических процессов на здоровье человека и окружающую среду [2, 3]. Данные индексы призваны обеспечить стандартизованную основу для оценки экологических характеристик аналитических методов как с целью их сравнения и выбора наиболее оптимальных при решении конкретных задач, так и для совершенствования разрабо-

танных подходов в интересах устойчивого развития.

В обзоре рассмотрены основные индексы экологичности в хронологическом порядке их появления. А именно:

- Метод скрининга для ранжирования и оценки химических веществ по потенциальному воздействию на здоровье человека и окружающую среду (Chemical Hazard Evaluation for Management Strategies, **CHEMS-1**);
- Национальный индекс методов экологического мониторинга (National Environmental Methods Index, **NEMI**);
- Профиль экологической оценки (Green assessment profile);
- Объемная интенсивность аналитических методик (Analytical Method Volume Intensity, **AMVI**);
- Инструмент экологической оценки ВЭЖХ (**HPLC-EAT** Environmental Assessment Tool);

- Аналитическая эко-шкала (Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures);
- Индекс экологичности аналитических методик (Green Analytical Procedure Index, **GAPI**);
- Гексагон (**Hexagon**);
- Аддитивная цветовая модель (**RGB Additive Color Model**);
- Зеленый индекс аналитических методик и программное обеспечение (Analytical GREENness Metric Approach and Software, **AGREE**);
- Комплексный индекс экологичности аналитических методик (Complementary green analytical procedure index, **ComplexGAPI**);
- Концепция “белой” аналитической химии;
- Шкала оценки токсичности, ориентированной на хлороформ (**ChlorTox Scale**).

Метод скрининга для ранжирования и оценки химических веществ по потенциальному воздействию на здоровье человека и окружающую среду (Chemical Hazard Evaluation for Management Strategies, CHEMS-1), 1997 г. Вероятно, как только химиками были получены первые данные о возможном негативном влиянии тех или иных веществ на здоровье человека или окружающую среду, были приняты попытки ранжирования уровня опасности данных соединений. В настоящее время активно используют такие понятия, как ЛД 50 (полулетальная доза, средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы), уровни токсичности (чрезвычайно токсичные — средняя летальная доза менее 15 мг/кг, высокотоксичные — средняя летальная доза 15–150 мг/кг, умеренно токсичные — средняя летальная доза 151–1500 мг/кг, малотоксичные — средняя летальная доза более 1500 мг/кг) [4]; классы опасности вредных веществ (1-й — вещества чрезвычайно опасные; 2-й — вещества высокоопасные; 3-й — вещества умеренно опасные; 4-й — вещества малоопасные) [5] и прочими шкалами. Однако одно и то же вещество может быть безопасно для человека, но представлять опасность для других живых существ, например, теобромин, который в высокой концентрации содержится в шоколаде и относительно безопасен для людей, но является токсичным для собак. В связи с этим использование одной шкалы не всегда достаточно для комплексного понимания истинной опасности вещества или процесса. С точки зрения охраны окружающей среды, необходимо учитывать не только единичное воздействие конкретного вещества, но и масштабировать и предсказывать последствия выбросов вредных веществ в окружающую среду и их накопление. Для решения подобной задачи в 1997 г.

предложен “Метод скрининга для ранжирования и оценки химических веществ по потенциальному воздействию на здоровье человека и окружающую среду” (CHEMS-1), основанный на использовании нескольких параметров опасности [6].

В данном подходе все вещества подразделяют на три группы по критериям воздействия. Первая группа отвечает за воздействие на людей, вторая группа — за воздействие на окружающую среду, третья группа относится к накоплению веществ в окружающей среде. Применяемые критерии метода и их расшифровка представлены в табл. 1.

Исследуемое вещество характеризуется по каждому из представленных критериев, в результате чего ему присваивается определенное количество баллов. В данном методе нет единой шкалы для всех критериев, в каждом случае используют индивидуальные формулы. Например, оценка канцерогенности основана на классификации Международного агентства по изучению рака (International Agency for Research on Cancer, IARC) и Агентства по охране окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency, EPA), согласно которым вещества и физические факторы подразделяют на четыре группы: группа 1 — канцерогенные для человека; группа 2A — с высокой вероятностью канцерогенные для человека; группа 2B — с умеренной вероятностью канцерогенные для человека; группа 3 — не поддающиеся классификации по канцерогенности для человека в виду отсутствия данных; и группа 4 — вероятно, не канцерогенные для человека. При попадании в группу 1 веществу присваивается максимальное значение 5 баллов. Вещества групп 2A и 2B оценивают в 4 и 3.5 баллов соответственно, тогда как вещества групп 3 и 4 не оценивают (0 баллов).

Для фактора гидролиза вещества в водоеме максимальное (2.5 балла) и минимальное (1.0 балл) значение опасности присваивают веществам с временем полугидролиза 500 и 4 суток соответственно.

После выставления всех баллов для получения итоговой оценки баллы за воздействие на человека и воздействие на окружающую среду суммируются, и сумма умножается на баллы за накопление. Факторы выброса и накопления в окружающей среде учитывают не только опасность веществ для человека при одновременном контакте, например, в лаборатории, а комплексный вред как человеку, так и природе. Например, кадмий более опасен при одновременном контакте, а соединения хрома — при масштабном использовании с учетом большего выброса в окружающую среду.

В целом, несмотря на громоздкий математический аппарат, метод позволяет достаточно детально оценить опасность химических веществ

Таблица 1. Критерии опасности, используемые в методе CHEMS-1

Критерий	Тип воздействия	Комментарий
Воздействие на человека		
ЛД50	Острый	Средняя доза вещества, выраженная в единицах массы вещества на единицу массы, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы в течение 14 дней при пероральном введении в виде однократной дозы
LC50	Острый	Концентрация вещества в воздухе (газе или пыли), вызывающая гибель половины членов испытываемой группы при непрерывном вдыхании в течение 8 ч или менее
Канцерогенность	Хронический	Свойства веществ вызывать образование злокачественных опухолей по классификации Агентства по охране окружающей среды США (EPA) и Международного агентства по изучению рака (IARC).
Другие вредные воздействия	Хронический	Мутагенность, влияния на развитие, влияние на репродуктивную систему, нейротоксичность
Воздействие на окружающую среду		
ЛД50	Наземный, острый	Средняя доза вещества, выраженная в единицах массы вещества на единицу массы, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы в течение 14 дней при пероральном введении в виде однократной дозы
LC 50	Водный, острый	Концентрация химического вещества в воде, вызывающая гибель 50% рыб в течение 96 ч
LC 0	Водный, хронический	Наивысшая введенная доза, не вызывающая наблюдаемых токсических эффектов
Потенциал накопления		
Период полураспада биологического потребления кислорода (БПК)	Стойкость	Время, необходимое для биоразложения химического вещества, чтобы его БПК в воде уменьшилось наполовину
Период полураспада при гидролизе	Стойкость	Время, необходимое для уменьшения количества химического вещества наполовину в результате реакции гидролиза в воде при pH 7
Фактор водной биоаккумуляции	Биоаккумуляция	Отношение концентрации химического вещества в водном организме к его концентрации в окружающей водной среде в стационарном состоянии
Фактор выброса	Размер выброса	Коэффициент, используемый для определения опасности химической токсичности, определяемый объемом ежегодных выбросов

для здоровья человека и окружающей среды, однако не лишен недостатков. Как отмечают сами авторы, не для всех веществ удастся найти достоверные результаты по многим факторам и приходится использовать или данные для родственных соединений, или методы компьютерного моделирования. Также не учтены такие факторы, как разрушение озонового слоя, токсичность для птиц, фитотоксичность, воздействие микроорганизмов, водорослей и беспозвоночных, фотолиз или другие реакции разложения, распространение металлов в окружающей среде за счет кислотно-основных взаимодействий и комплексообразования. Данный метод рассматривается как скрининг для первичной классификации опасности веществ и не используется для оценки экологичности именно аналитических методик.

Национальный индекс методов экологического мониторинга (National Environmental Methods Index, NEMI), 2002 г. Попытки стандартизации аналитических методик предпринимались не только в отдельных публикациях, но и на законодательном уровне. Для этого в Институте зеленой химии Американского химического общества (The ACS Green Chemistry Institute) разработан Национальный индекс методов экологического мониторинга [7], представляющий собой доступную для поиска базу данных методик анализа объектов окружающей среды, включая аналитические характеристики, требования к оборудованию, протоколы анализа, статистические данные, относительную стоимость и т.д. База данных создана в качестве инструмента для исследователей и специалистов аналитических

лабораторий с целью поиска и сопоставления методик анализа и получаемых данных на всех этапах экологического мониторинга. Подавляющее большинство методик NEMI предназначены для анализа водных сред. Также включены методики, репрезентативные для таких сред, как воздух, ткани животных, почва/донные отложения.

Первоначально методики для составления данной базы были представлены Агентством по охране окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency, EPA) и Геологической службой США (United States Geological Survey, USGS). В настоящее время разрешение на включение методики в данную базу может быть получено любыми научными организациями, а также государственными и частными компаниями. Плата за ввод методик не взимается, однако они должны быть оформлены в строго документированном формате и опубликованы (т.е. быть общедоступными). С помощью NEMI пользователь может получить доступ к кратким описаниям методик, а также к полнотекстовому содержанию. Текущие параметры поиска включают аналит (название или номер CAS), тип среды (вода, воздух, почва/осадок или ткань), используемый прибор и детектор (более 80 вариантов), подкатегорию метода (биохимический, органический, неорганический, микробиологический, физический или радиохимический) и др.

С точки зрения оценки экологичности в методе NEMI используется простая пиктограмма в виде круга, разделенного на четыре части (рис. 1). Первая четверть круга указывает, что при анализе не используются отравляющие, способные к биоаккумуляции, опасные реагенты и растворители в соответствии с Базой данных по выбросам токсичных веществ (Toxic Release Inventory, TRI) [8]. Вторая четверть подтверждает отсутствие используемых реактивов в списках опасных отходов согласно нормативам Закона о сохранении и восстановлении природных ресурсов (Resource Conservation and Recovery Act, RCRA) [9]. Третья четверть отвечает за отсутствие коррозионного воздействия, т.е. pH среды находится в диапазоне от 2 до 12. Четвертая часть свидетельствует о том, что суммарный объем получаемых на протяжении всего анализа отходов не превышает 50 г. Если данные критерии выполняются, то соответствующий сектор зеленый, если нет – белый. Это первая попытка получения визуальной оценки экологичности методики. Однако главный недостаток визуализации NEMI заключается в том, что результаты качественные, а источник неэкологичности в явном случае на пиктограмме не отображается [10].

Профиль экологической оценки (Green assessment profile), 2009 г. Следующий индекс экологичности предложен Дугласом Рейни и Джули Драйвер на 13-й ежегодной конференции “Зеле-

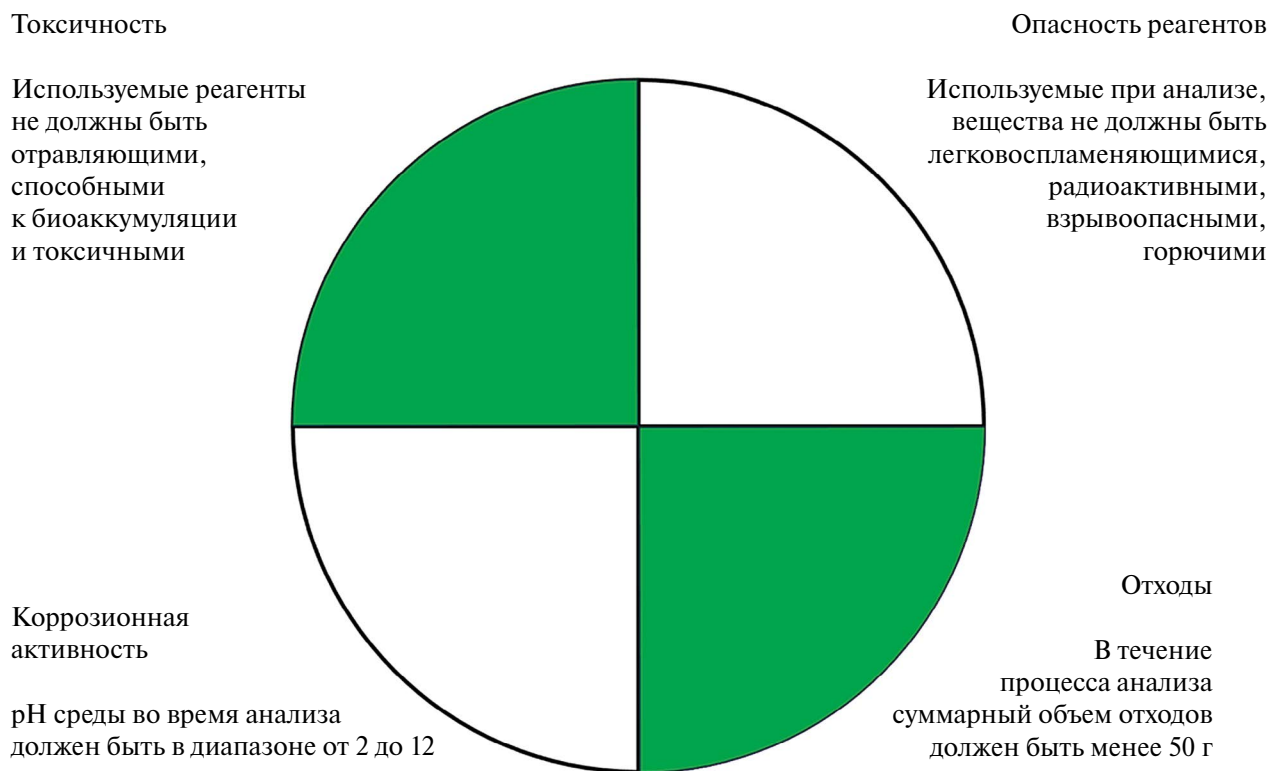


Рис. 1. Графическое представление Национального индекса методов экологического мониторинга.

ная химия и инженерия”, состоявшейся в 2009 г. [11]. Индекс представляет собой пиктограмму, содержащую уже пять сегментов и трехцветную дифференциацию. В табл. 2 и на рис. 2 приведены критерии для оценки, а также пример цветовой пиктограммы данного метода. Однако данный индекс, как и предложенный ранее, не позволяет в полной мере оценить, что именно является основным источником неэкологичности аналитической методики. Это связано, в том числе, и с тем, что достаточно сложно одновременно оценить все стадии химического анализа. Так, для более детальной оценки отдельных этапов реализации конкретных методик анализа предложен индекс “Объемной интенсивности аналитических методик”.

Объемная интенсивность аналитических методик (Analytical Method Volume Intensity, AMVI),

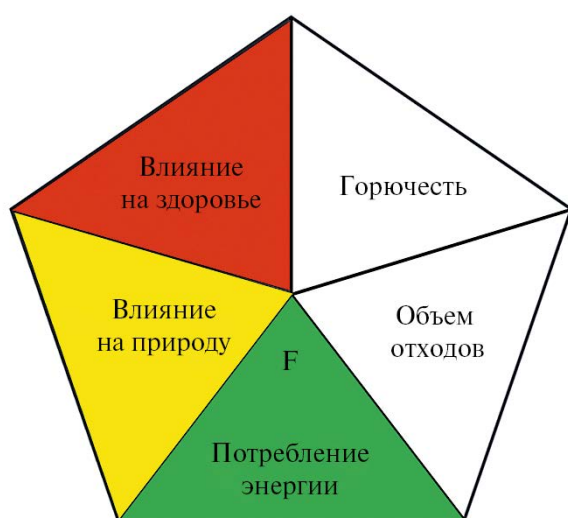


Рис. 2. Графическое представление Профиля экологической оценки.

2011 г. В 2011 г. предложен индекс Объемной интенсивности аналитических методик (Analytical Method Volume Intensity, AMVI), заключающийся в измерении общего объема потребляемого растворителя и полученных отходов в ходе реализации аналитической методики [12]. Хотя авторы говорят, что этот показатель можно применять к любой аналитической методике, в первой работе они сосредоточились на использовании AMVI для методик, использующих ВЭЖХ-анализ.

Суть метода заключается в суммировании всего растворителя, который применяется и на стадии ВЭЖХ-анализа, и на стадии пробоподготовки, и нормировки его на количество аналитов. В качестве примера приводится сравнение методик, когда на весь анализ уходит 100 мл растворителя и в качестве аналита используется только одно вещество, и когда общий объем растворителя составляет 200 мл, но определяется более 10 аналитов. Во втором случае методика оказывается более экологически целесообразной с точки зрения потребления растворителя. Авторы упоминают различные способы снижения расхода растворителей за счет уменьшения размеров хроматографической колонки, времени анализа и прочих подходов.

Несмотря на кажущуюся очевидность, данный метод акцентирует внимание на необходимости учета такого важного параметра, как расход реагентов и позволяет, в отличие от других индексов, сравнивать не общую экологичность, а отдельный параметр. Следует отметить, что данный метод можно применять, например, для оценки не только расхода растворителей, но и для оценки энергозатрат на получение аналитической информации. Например, расход электроэнергии на определение концентрации одного аналита (ААС-спектрометрия) или нескольких аналитов (РФА, ИСП).

Таблица 2. Критерии оценки экологичности согласно Профилю экологической оценки

Критерий	Зеленый	Желтый	Красный
Влияние на здоровье	Малотоксичен, легкий раздражитель	Умеренно токсичен. Может вызвать временную недееспособность	Серьезная опасность для здоровья за короткое время воздействия
Горючесть по шкале Национальной ассоциации противопожарной защиты	от 0 до 1	от 2 до 3	4
Влияние на природу	Применение менее 50 г опасных веществ	Применение от 50 до 250 г опасных веществ	Применение более 250 г опасных веществ
Потребляемая энергия	Низкое потребление (титрование)	Среднее потребление (ГХ, ВЭЖХ)	Высокое потребление (ГХ-МС)
Объем отходов	Менее 50 г	Менее 250 г	Более 250 г

Инструмент экологической оценки ВЭЖХ (HPLC-EAT Environmental Assessment Tool), 2011 г. Одновременно с методом AMVI опубликован еще один индекс экологичности хроматографических методик HPLC-EAT (Environmental Assessment Tool), также основанный на измерении расхода растворителей при выполнении хроматографического анализа [13]. Однако метод HPLC-EAT имеет немного более сложный математический аппарат, учитывающий и объем растворителей, и их токсичность. Для упрощения расчетов авторами разработано программное обеспечение HPLC-EAT, находящееся в открытом доступе и позволяющее получить числовое значение, характеризующее общую экологичность используемых растворителей для ВЭЖХ-анализа.

Аналитическая эко-шкала (Analytical Eco-Scale), 2012 г. Все представленные выше способы оценки экологичности или слишком обширны или, наоборот, слишком локальны. Первая комплексная процедура оценки экологичности аналитических методик предложена в 2012 г. и носит название “Аналитическая эко-шкала” [14]. Расчет оценки основан на вычитании штрафных баллов (penalty points) из оценки, равной 100, которой соответствует “идеальная” зеленая методика анализа. Штрафные баллы присваиваются методике в зависимости от природы и количества используемых растворителей и реагентов, потребляемой энергии, количества и трудоемкости стадий анализа, автоматизированности, объема образующихся отходов и способов их утилизации.

Согласно данной шкале, методика может считаться “идеальной” с точки зрения экологичности, если она удовлетворяет следующим условиям:

1. Растворители или реагенты не представляют никакой физической, экологической опасности или опасности для здоровья оператора.
2. Энергопотребление составляет менее 0.1 кВт·ч на образец.
3. Не происходит образование отходов.

В действительности только несколько методик, в которых проводятся прямые измерения и не требуется транспортировка, консервация, пробоподготовка, могут соответствовать данным критериям. На рис. 3 представлена блок-схема оценки аналитической методики, согласно которой оцениваются такие параметры, как пробоотбор, доставка пробы, необходимость и способ консервации, пробоподготовка и непосредственно анализ и необходимость предварительной градуировки. В табл. 3 в качестве примера приведен

Таблица 3. Пример расчета штрафных баллов согласно Аналитической эко-шкале

Параметр	Значение	Количество штрафных баллов
Энергопотребление	<0.1 кВт на образец	0
	<1.5 кВт на образец	1
	>1.5 кВт на образец	2
Отходы	Нет	0
	< 1 мл (г)	1
	1–10 мл (г)	3
	> 10 мл (г)	5



Рис. 3. Блок-схема оценки аналитической методики согласно Аналитической эко-шкале.

расчет штрафных баллов за энергопотребление и образуемые отходы.

Такие методы анализа, как ИК-спектроскопия и иммуноферментный анализ являются неэнергозатратными и не имеют штрафных баллов. При использовании атомной абсорбции или газовой хроматографии начисляется 1 штрафной балл, методов ядерного магнитного резонанса или рентгеновских методов — 2 балла. Также авторы описывают порядок оценки расхода и опасности реагентов. Если используется менее 10 мл или г реагента, то начисляется 1 штрафной балл, но если это токсичный реагент, то количество баллов умножается на его класс опасности. Таким образом, в соответствии с данной шкалой более экологично использование большого объема менее опасного реагента. Если при выполнении анализа в воздух выделяются какие-либо газы или пары, присваивается 3 штрафных балла. Однако, если аналитический процесс изолирован, штрафные баллы не начисляются. Разработан достаточно подробный алгоритм для расчета штрафных баллов по всем параметрам с конкретными примерами [14]. Оценка выше 75 характеризует методику как “отличную”. Оценка в диапазоне 50–75 отвечает “приемлемой” методике. Оценка менее 50 считается “неудовлетворительной”.

Следует отметить, что Аналитическая эко-шкала является первым индексом, предоставляющим количественную оценку экологичности методики, которую можно сравнить с идеальной оценкой и с оценками других методик. В данном подходе отсутствует графическое представление результата. Основной недостаток эко-шкалы заключается в том, что без детального разбора нельзя определить, какая именно часть методики вносит наибольший негативный эффект. Эти ограничения вызвали необходимость дальнейше-

го развития индексов экологичности с учетом накопленного опыта.

Индекс экологичности аналитических методик (Green Analytical Procedure Index, GAPI), 2018 г. В качестве альтернативного способа оценки в 2018 г. предложен новый подход, который можно считать развитием методов NEMI и Green assessment profile, однако намного более информативным [15]. Суть метода также состоит в цветовой дифференциации различных параметров аналитической методики, однако с использованием большего числа параметров. В данном случае результатом оценки экологичности является пиктограмма (рис. 4), состоящая из 5 сегментов, каждый из которых представляет собой пятиугольник. Первая фигура отвечает за пробоотбор, транспортировку и хранение пробы. Вторая фигура за пробоподготовку, третья за реактивы и материалы, четвертая за оборудование и отходы. Центральный пятиугольник отвечает за комплексность процедуры пробоподготовки. Если метод прямой и не требует пробоподготовки, то он окрашивается в зеленый цвет, если требуются минимальные трудозатраты, например фильтрация, — в желтый цвет. Если необходимы более сложные процедуры, такие как экстракция, то центральная фигура красного цвета. Если метод в целом количественный, то в центр пиктограммы добавляют черный круг.

Для выбора цвета определенного сегмента авторы ввели некоторые граничные условия. Например, первая ячейка сектора, отвечающего за пробоотбор, будет окрашена в зеленый цвет, если анализ прямой (инлайн), в желтый, если он-лайн, и в красный, если осуществляется офлайн анализ. Вторая ячейка будет окрашена в зеленый цвет в случае отсутствия необходимости консервации, в желтый — если требуются или химическая, или физическая консервация, и в крас-



Рис. 4. Графическое представление Индекса экологичности аналитических методик.

ный — если нужны и физическая, и химическая консервация [15]. В результате получается окрашенная в различные цвета пиктограмма, которая отражает большинство этапов методики. Предлагаемый индекс экологичности GAPI является хорошим полуколичественным инструментом для лабораторной практики и образовательных целей. Индекс не только предоставляет пользователю общую оценку экологичности методики, но и позволяет визуальнo и экспрессно оценить самые неэкологичные места в аналитической методике. Недостатком данного подхода является отсутствие числового выражения оценки экологичности.

Гексагон (Hexagon), 2019 г. Алгоритм Hexagon предложен в 2019 г. испанскими учеными и состоит из пяти блоков, характеризующих разные стадии анализа посредством подсчета штрафных баллов аналогично Аналитической эко-шкале [16]. Первый блок, оценивающий показатели качества методики (Figures of merit), подразделяется на две группы: в первой перечислены условия и характеристики пробоподготовки (табл. 4), метода определения (табл. 5) и градуировки, вторая группа учитывает частоту и времязатратность стандартизации методики, проверку точности. Во втором блоке оценивается собственно безопасность

методики, токсичность реагентов, химические риски с привлечением данных Согласованной на глобальном уровне системы классификации и маркировки химических веществ (СГС). Третий блок учитывает количество образуемых в результате анализа отходов, их переработку, наличие материалов повторного использования. Воздействие на окружающую среду количественно определяется в четвертом блоке показателями углеродного следа (kg CO_2), которые учитывают энергопотребление используемого оборудования и время, необходимое для проведения анализа. Наконец, пятый блок представляет собой экономические расчеты, связанные со стоимостью используемых материалов, оборудования, потребления электроэнергии, заработной платы персоналу. Углеродный след и годовые затраты измеряются в абсолютном выражении. Сумма штрафных баллов из первых трех блоков и оценочные значения углеродного следа и стоимости ранжируются в общей количественной оценке по определенной шкале, и итоговый результат представляется в виде правильного шестиугольника с шестью равносторонними треугольниками (рис. 5). Как можно видеть, предлагается и визуальная оценка методики, и количественная с учетом штрафных баллов. Кроме

Таблица 4. Характеристика пробоподготовки согласно алгоритму Hexagon

Описание стадий пробоподготовки и используемых материалов	Штрафные баллы
Консервация	Нет Физическая Химическая 0 1 2
Хранение	Нет Нормальные условия Специальные условия 0 1 2
Количество	Микро Макро 0 1
Реагенты и растворители	Нет ≤ 3 > 3 0 1 2
Масса используемых реагентов и растворителей	< 1 г 1–10 г 10–50 г > 50 г 1 2 3 4
Инструментальное определение	Нет необходимости разбавления и концентрирования Разбавление/ концентрирование в 5 раз Разбавление/ концентрирование более, чем в 5 раз 0 1 2
Число анализируемых образцов в неделю	≥ 50 50–1 < 1 0 1 2
Предварительная обработка	Нет Фильтрация Перемешивание/сушка при нагревании Кислотное разложение 0 1 2 3

Таблица 5. Характеристика метода определения согласно алгоритму Hexagon

Описание метода определения		Штрафные баллы
Категория метода	Прямое определение	0
	Онлайн	1
	Офлайн	2
Операционный режим	Автоматический	0
	Полуавтоматический	1
	Ручной	2
Портативность	Да	0
	Нет	1
Метод/Образец	Без деструкции образца	0
	С деструкцией образца	1
Аналиты/Образец	Многоэлементный	0
	Одноэлементный	1
Время анализа	< 10 мин	0
	10–100 мин	1
	> 100 мин	2
Устойчивость	Да	0
	Нет	1

того, в данном способе впервые затронут вопрос экономической составляющей методики химического анализа.

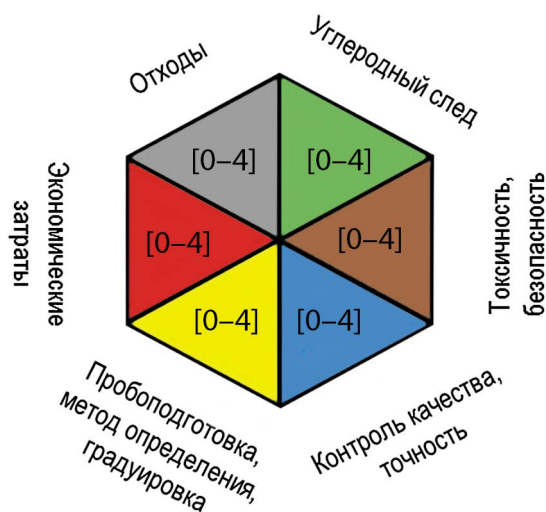
Аддитивная цветовая модель (RGB Additive Color Model), 2019 г. Аддитивная цветовая модель, широко применяемая в технике цветосинтеза, КЗС (аббревиатура слов красный, зеленый, синий) или в англоязычной литературе RGB (от английских слов red, green, blue), адаптирована для характеристики аналитических методик в 2019 г. [17]. В данной интерпретации модели красный цвет представляет аналитические характеристики метода (точность, правильность, чувствительность), зеленый – соответствие принципам зеленой химии, синий цвет оценивает практичность метода с точки зрения экономических и временных затрат.

RGB-модель является аддитивной, так как цвета получают путем добавления к черному цвету. В технике цветосинтеза при отсутствии излучения экран черный, смешение трех основных цветов в определенной пропорции дает белый цвет. При смешении синего и красного получается пурпурный (magenta), зеленого и красного – желтый (yellow), зеленого и синего – циановый (cyan) (рис. 6).

Путем выражения интенсивности каждого основного цвета (Color Score, CS) в процентном отношении к идеальному значению, где 33.3% – наименьший приемлемый уровень (Lowest Acceptable Value, LAV), 66.6% – наименьший удовлетворительный уровень (Lowest Satisfactory Value, LSV), получают таблицу данных (табл. 6) с результирующим аддитивным цветом, характеризующим метод.

Кроме качественной оценки, выражаемой цветом, авторы данной модели предложили характеризовать методики также количественной оценкой в виде среднего геометрического взвешенного

отдельных значений интенсивности основных цветов. Этот параметр, выражаемый в процентах, авторы назвали “идеальность” методики (method

**Рис. 5.** Представление результата согласно алгоритму Hexagon.

brilliance, MB) [17].

Для оценки методик с использованием модели RGB разработан специальный алгоритм, основанный на стандартной электронной таблице Excel, находящейся в открытом доступе. Предлагаемая модель отличается гибкостью, обусловленной возможностью корректировать общую характеристику методики в соответствии с субъективной оценкой интенсивности основных цветов и других используемых параметров. Такая гибкость хороша тем, что позволяет выбрать наиболее оптимальную методику из нескольких альтернатив и допускает обратный вариант, т.е.



Рис. 6. Аддитивная цветовая модель RGB.

Таблица 6. Представление результата согласно аддитивной цветовой модели RGB

Результиру- ющий цвет	Интенсивность цвета, %			Общие рекомендации
	красный	зеленый	синий	
Белый	≥66.6	≥66.6	≥66.6	Методика хорошо сбалансирована в отношении трех основных составляющих. Рекомендуется к применению
Пурпурный	≥66.6	≥66.6	≥33.3	Методика может быть рекомендована при отсутствии более “зеленой” альтернативы
	≥66.6	≥33.3	≥66.6	Методика может быть рекомендована при небольшом количестве анализируемых проб
	≥33.3	≥66.6	≥66.6	Методика может быть рекомендована, если требования к аналитическим характеристикам нестрогие
	≥66.6	≥33.3	≥33.3	Методика может быть рекомендована при небольшом количестве анализируемых проб и отсутствии более “зеленой” альтернативы
	≥33.3	≥66.6	≥33.3	Методика может быть рекомендована, если требования к аналитическим характеристикам нестрогие и при отсутствии более “зеленой” альтернативы
	≥33.3	≥33.3	≥66.6	Методика может быть рекомендована при небольшом количестве анализируемых проб и если требования к аналитическим характеристикам нестрогие
Бесцветный (Серый)	≥33.3	≥33.3	≥33.3	Методика в целом приемлема, хотя в ней отсутствуют явные преимущества. Условно можно рассматривать ее использование, если нет альтернатив
Черный	<33.3 (для одного или нескольких параметров)			Использование методики сомнительно ввиду несоответствия требованиям одной или нескольким основным составляющих

прогнозирование потенциальных применений разработанных методик путем сравнения оценок, полученных в соответствии с различным набором переменных данной модели.

Зеленый индекс аналитических методик и программное обеспечение (Analytical GREEnness Metric Approach and Software, AGREE), 2020 г. В 2020 г. предложен некоторый симбиоз подходов, основанных как на получении единой оценки экологичности методики, так и на создании легкочитаемой пиктограммы, из которой понятно, какой этап оказывает наибольший или наименьший вклад в экологичность методики (рис. 7). Результатом этой работы стал метод AGREE, который представляет собой онлайн калькулятор [18]. Согласно данному методу каждый из известных 12 принципов зеленой аналитической химии имеет численное значение от 0 до 1, где 0 – полное несоответствие конкретному принципу, а 1 – полное соответствие. Результат оценки всей методики – это среднее значение, получаемое по каждому из критериев. Полученная цифра указывается внутри пиктограммы, представляющей собой круг с секторами, каждый из которых отвечает за один из принципов. А цвет центрального сектора – это усредненный цвет от красного до зеленого, полученный путем усреднения всех 12 цветов. Метод является одним из самых комплексных и удобных как для чтения подобных пиктограмм, так и для их создания с помощью размещенного в открытом доступе программного обеспечения (<https://mostwiedzy.pl/AGREE>). Для более детального понимания того, как оценивается каждый параметр, авторы составили подробную инструкцию. Например, если методика подразумевает офлайн анализ, присваивается 0 баллов, за принцип автоматизируемости (at-line) – 0.25 балла, онлайн – 0.75 и прямой анализ (инлайн) – 1 балл. Оценка за расход пробы оценивается по уравнению:

$$\text{Оценка} = -0.142 \cdot \ln(\text{масса пробы, г/мл}) + 0.65.$$

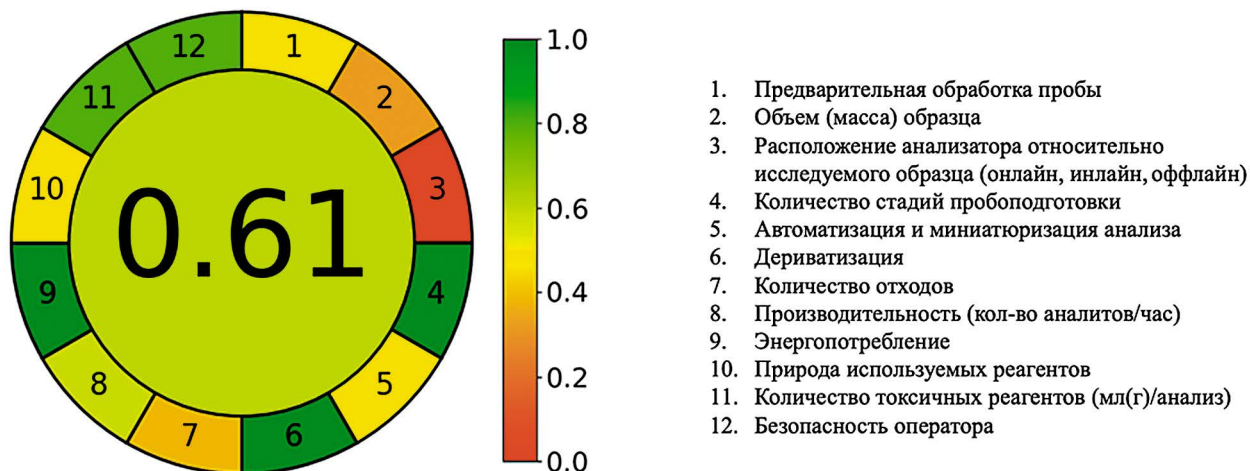


Рис. 7. Графическое представление Зеленого индекса аналитических методик.

Более подробно оценка каждого критерия описана в публикации [18].

Комплексный индекс экологичности аналитических методик (Complementary green analytical procedure index, ComplexGAPI), 2021 г. Метод GAPI получил довольно большое распространение и уже часто используется химиками-аналитиками. В 2021 г. авторы данного метода предложили расширенную версию индекса, получившего название ComplexGAPI и имеющего дополнительный цветовой сектор под основной пиктограммой [19]. Комплексность метода подразумевает учет процессов, реализуемых до реализации самой аналитической методики. Например, процессы синтеза сорбентов, экстрагентов, вспомогательных материалов, наночастиц, а также других материалов, используемых на этапе разделения и концентрирования. Все это редко оценивается, так как большинство индексов ориентированы на оценку только параметров и расходов реагентов на этапе непосредственно выполнения химического анализа. В пиктограмме (рис. 8) отображаются 10 дополнительных секторов, которые отвечают соответственно за выход продукта реакции, температуру синтеза, экономическую составляющую, опасность и токсичность растворителей и реагентов, использование приборов для создания повышенного давления на этапе синтеза, энергозатраты приборов, герметичность процесса, условия очистки конечного продукта и его чистоту. Для каждого параметра предложены граничные условия для обозначения соответствующего сектора в зеленый, желтый или красный цвет. В центре данной пиктограммы указывают E-фактор, равный отношению общего объема отходов к общей массе целевого продукта. Данный фактор учитывает не только побочные отходы и остаточные реагенты, но и отработанные катализаторы, носители катализаторов, потери растворителей и все остальное, что можно рассматривать, как отходы.

Таким образом, данный метод дополняет уже предложенный подход GAPI и обращает внимание на необходимость оценки не только самой методики химического анализа, но и процессов, предшествующих ей, так как использование 10 мг сорбента выглядит достаточно экологичным, если не учитывать, что для их синтеза было потрачено 100 мл токсичного или летучего органического растворителя.

Концепция белой аналитической химии (White Analytical Chemistry, WAC), 2021 г. Рассмотренные инструменты оценки экологичности аналитических методик учитывают их соответствие 12 принципам зеленой химии, сформулированным более 20 лет назад [20]. Однако этого недостаточно для соотнесения разработанных методик с концепцией устойчивого развития, включающей три основные составляющие: экономическую, социальную и экологическую [21]. В связи с этим предложен более комплексный подход, учитывающий наряду с критерием безопасности и охраны окружающей среды аналитическую эффективность методик (точность, чувствительность, воспроизводимость, пределы определения и обнаружения), а также экономическую эффективность (стоимость, доступность, продолжительность, простоту) [22]. В основу данного подхода положена уже упомянутая выше цветовая модель RGB, где красный сектор отвечает за аналитическую эффективность, зеленый оценивает воздействие на окружающую среду, синий обобщает экономическую составляющую [17]. В результате появилось понятие белой

аналитической химии, объединяющей все перечисленные требования безопасности, функциональности и практической значимости аналитических методов, в соответствии с которыми сформулированы 12 принципов белой аналитической химии [23, 24].

Концепция белой аналитической химии расширяет принципы зеленой химии и предусматривает баланс между экологичностью разрабатываемых методик и не менее важными аналитическими и экономическими характеристиками, придавая им равное и взаимодополняющее значение. Для оценки соответствия методик в аспекте белой аналитической химии к настоящему моменту предложено несколько подходов. Один из последних основан на алгоритме цветового кодирования RGB 12 (усовершенствованная аддитивная цветовая модель RGB), сводящемся к заполнению трех секторов таблицы в шаблоне Excel путем введения числовых значений от 0 до 100, где 0 – не соответствует, 100 – полностью соответствует 12 принципам белой аналитической химии (4 принципа по аналитической эффективности, красный сектор; 4 – по объему и токсичности используемых реагентов и образуемых отходов, зеленый сектор; 4 – по экономической эффективности, синий сектор) и получению результата в виде обобщенного параметра “белизны” (“whiteness”) (рис. 9).

Шкала оценки токсичности, ориентированной на хлороформ (ChlorTox Scale), 2023 г. Так как большая часть описанных индексов экологичности включает ранжирование используемых ре-

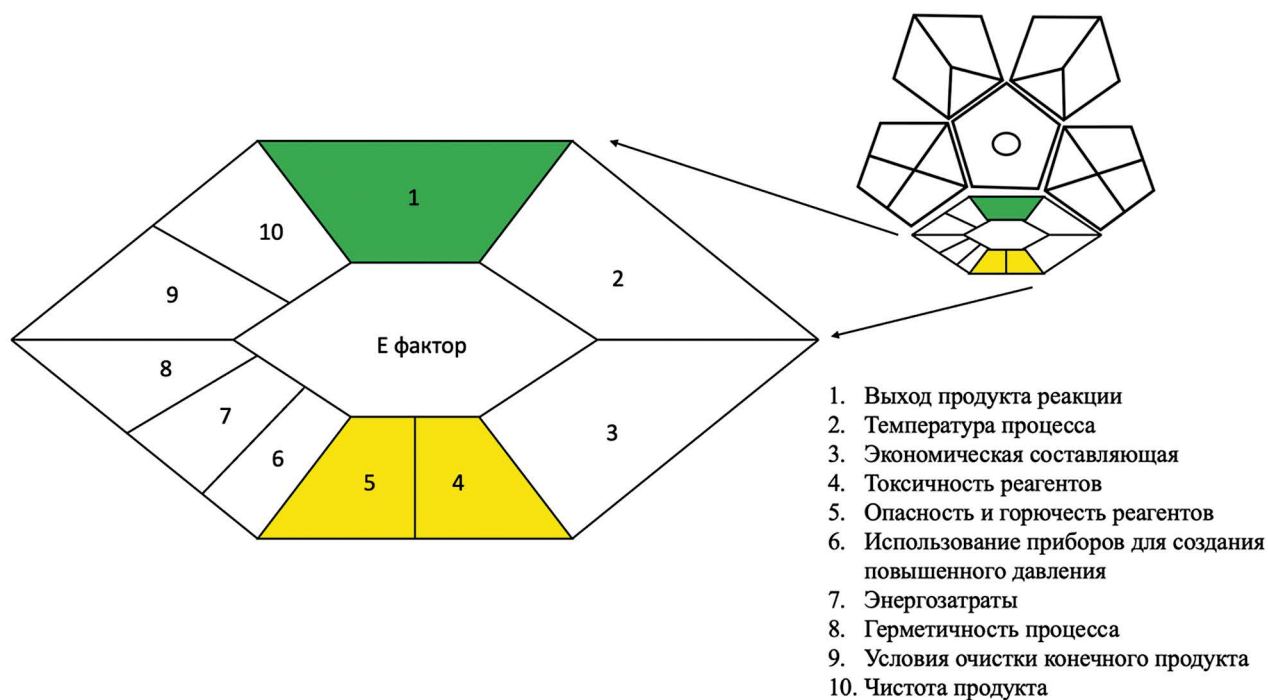


Рис. 8. Графическое представление Комплексного индекса экологичности аналитических методик.

активов и реагентов по уровню опасности, становится важным достоверно оценить опасность единичного реагента. Более объективным, не связанным с цветовым восприятием инструментом является шкала оценки токсичности, ориентированной на хлороформ ChlorTox Scale (Chloroform-oriented Toxicity Estimation Scale), предложенная польскими учеными в 2023 г. [25]. В данном случае в качестве стандартного вещества предложено использовать хорошо изученное с точки зрения химических рисков для окружающей среды и для пользователей вещество — хлороформ. Индекс рассчитывается согласно формуле:

$$\text{ChlorTox} = \frac{\text{CH}_{\text{sub}}}{\text{CH}_{\text{CHCl}_3}} \cdot m_{\text{sub}},$$

где CH_{sub} и m_{sub} — токсичность (Chemical Hazard) и масса используемого вещества соответственно, $\text{CH}_{\text{CHCl}_3}$ — токсичность хлороформа.

Значения токсичности веществ авторы предлагают рассчитывать, используя один из двух подходов: Weighted hazards number (WHN) и CHEMS-1. Первый заключается в поиске соответствующей информации об опасностях, создаваемых определенными химическими реагентами, в общедоступных паспортах безопасности, представленных в общепринятом формате Согласованной на глобальном уровне системы классификации и маркировки химических веществ (СГС). Метод скрининга CHEMS-1 для ранжирования и оценки химических веществ по потенциальному воздействию на здоровье человека и окружающую среду описан выше и основан на использовании

банка данных об опасных веществах (Hazardous Substances Data Bank, HSDB), интегрированного в базу данных PubChem [26]. В случае новых или малоизвестных химических реагентов рекомендуется оценивать их токсичность упрощенным способом, например, ссылаясь на другие вещества с аналогичной химической структурой и хорошо описанными свойствами.

Значения ChlorTox, характеризующие различные вещества, могут быть суммированы для оценки общего химического риска, прогнозируемого для всего метода (Total ChlorTox). При этом необходимо учитывать вещества, используемые для вспомогательных стадий, таких как градуировка, промывка и т.д. Интерпретируют результаты следующим образом: метод со значением Total ChlorTox, равным 1 г, представляет такие же потенциальные риски, как метод, использующий 1 г чистого хлороформа на один анализ в качестве единственного опасного химического реагента. Подобные подходы к теоретическому выражению рисков для выделенной группы загрязнителей на основе коэффициентов токсической эквивалентности уже известны и используются в экологической токсикологии [27, 28]. На практике потенциальные риски по шкале ChlorTox следует рассматривать как полуколичественные с достаточной степенью неопределенности. Получение результатов по шкале ChlorTox предпочтительно должно сопровождаться применением аналогичных инструментов, предназначенных для оценки рисков, которые метод представляет для окружающей среды и пользователя.

МЕТОД					
1. Применение	0-100	1. Токсичность реагентов	0-100	1. Экономичность	0-100
2. Пределы определения и обнаружения	0-100	2. Объем реагентов и отходов	0-100	2. Времязатраты	0-100
3. Воспроизводимость	0-100	3. Энергозатраты	0-100	3. Требования к оборудованию, персоналу и т.д.	0-100
4. Точность	0-100	4. Прямое воздействие	0-100	4. Простота	0-100
0-100		0-100		0-100	
ИТОГОВАЯ ОЦЕНКА 0-100					

Рис. 9. Представление результата согласно алгоритму цветового кодирования RGB 12.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В данном обзоре представлены различные индексы экологичности как аналитических методик в целом, так и отдельных их этапов. До недавнего времени такие понятия как “зеленая химия”, “возобновляемая энергетика”, “природоподобные технологии”, “Е-фактор”, “атомная эффективность” представляли скорее теоретические изыскания и вызвали интерес энтузиастов. Тем не менее негативные последствия научно-технологического прогресса становятся очевидными не только для специалистов по охране окружающей среды, но и для всей общественности. Мировая система давно вышла за “пределы роста”, описанные в известном докладе Римского клуба по проекту “Проблемы человечества” 1972 г. В связи с этим создание инструментов объективной оценки экологичности аналитических методик является неотъемлемой частью парадигмы устойчивого развития. Как можно видеть из приведенных данных, все существующие на данный момент инструменты разработаны в США и странах Евросоюза, где созданы и функционируют целые институты, законопроекты и государственные нормативы по зеленой химии. Если не использование подобных инструментов, то хотя бы представление о развитии исследований в данной области, по мнению авторов, является необходимым.

В качестве заключения можно сказать, что на сегодняшний день не существует универсального метода оценки аналитических методик с точки зрения их соответствия принципам зеленой или белой химии. Используемые в настоящее время метрические инструменты, такие как CHEMS-1, NEMI, Eco-Scale, GAPI, ComplexGAPI, AGREE, HEXAGON, RGB12 и другие в большинстве случаев основаны на достаточно субъективных моделях. Тем не менее при необходимости сравнения нескольких аналитических методик и выбора наиболее эффективной с точки зрения безопасности рациональное использование нескольких рассмотренных методов может быть весьма информативным. В научных публикациях данные индексы могут быть использованы для валидации вновь разрабатываемых методик и их сравнения как с “идеальной”, так и с другими методиками.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБУН “Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было (Моходова О.Б.).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gałuszka A., Migaszewski Z., Namieśnik J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2013. V. 50. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>
2. Sajid M., Płotka-Wasyłka J. Green analytical chemistry metrics: A review // *Talanta*. 2022. V. 238. 123046.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123046>
3. Martínez J., Cortés J. F., Miranda R. Green Chemistry Metrics, A Review // *Processes*. 2022. V. 10. № 7. Article 1274.
<https://doi.org/10.3390/pr10071274>
4. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs> (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (26.12.2023).
5. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М.: Стандартинформ, 2007. 7 с.
6. Swanson M. B., Davis G. A., Kincaid L. E., Schultz T. W., Bartmess J. E., Jones S. L., George E. L. A screening method for ranking and scoring chemicals by potential human health and environmental impacts // *Environ. Toxicol. Chem.* 1997. V. 16. I. 2. P. 372.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620160237>
7. <https://www.nemi.gov> (National Environmental Methods Index). (26.12.2023).
8. www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/tri-listed-chemicals (Toxics Release Inventory (TRI) Program, United States Environmental Protection Agency). (26.12.2023).
9. <https://www.epa.gov/rcra> (The Resource Conservation and Recovery Act (RCRA), United States Environmental Protection Agency). (26.12.2023).
10. Keith L. H., Gron L. U., Young J. L. Green analytical methodologies // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 6. P. 2695.
<https://doi.org/10.1021/cr068359e>
11. Raynie D., Driver J. Green assessment of chemical methods / *Proceedings of the 13th Annual Green Chemistry and Engineering Conference*. 23–25 June, 2009. College Park, Maryland, USA.
12. Hartman R., Helmy R., Al-Sayah M., Welch C. J. Analytical method volume intensity (AMVI): A green chemistry metric for HPLC methodology in the pharmaceutical industry // *Green Chem.* 2011. V. 13. № 4. P. 934.
<https://doi.org/10.1039/C0GC00524J>
13. Gaber Y., Törnvall U., Kumar M. A., Amin M. A., Hatti-Kaul R. HPLC-EAT (Environmental Assessment Tool): A tool for profiling safety, health and environmental impacts of liquid chromatography methods // *Green Chem.* 2011. V. 13.

- № 8. P. 2021.
<https://doi.org/10.1039/C0GC00667J>
14. Gałuszka A., Migaszewski Z. M., Konieczka P., Namieśnik J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 37. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013>
 15. Płotka-Wasyłka J. A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green Analytical Procedure Index // *Talanta.* 2018. V. 181. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.013>
 16. Ballester-Caudet A., Campíns-Falcó P., Pérez B., Sancho R., Lorente M., Sastre G., González C. A new tool for evaluating and/or selecting analytical methods: summarizing the information in a hexagon // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 118. P. 538.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.015>
 17. Nowak P. M., Kościelniak P. What color is your method? Adaptation of the RGB additive color model to analytical method evaluation // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. № 16. P. 10343.
<https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.9B01872>
 18. Pena-Pereira F., Wojnowski W., Tobiszewski M. AGREE – Analytical GREENness Metric Approach and Software // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. № 14. P. 10076.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01887>
 19. Płotka-Wasyłka J., Wojnowski W. Complementary green analytical procedure index (ComplexGAPI) and software // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 8657. <https://doi.org/10.1039/D1GC02318G>
 20. Anastas P. T. Green chemistry and the role of analytical methodology development // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1999. V. 29. № 3. P. 167.
<https://doi.org/10.1080/10408349891199356>
 21. Marcinkowska R., Namieśnik J., Tobiszewski M. Green and equitable analytical chemistry // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2019. V. 19. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.04.003>
 22. Nowak P. M., P. Kościelniak P., Tobiszewski M., Ballester-Caudet A., Campíns-Falcó P. Overview of the three multicriteria approaches applied to a global assessment of analytical methods // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 133. Article. 116065.
<https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2020.116065>
 23. Nowak P. M., Wietecha-Posłuszny R., Pawliszyn J. White Analytical Chemistry: An approach to reconcile the principles of Green Analytical Chemistry and functionality // *Trends Anal. Chem.* 2021. V. 138. Article. 116223.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116223>
 24. Plastiras O.-E., Gionfriddo E., Samanidou V. Ch. 5. Sample preparation in a green perspective / *Green Approaches for Chemical Analysis.* 2023. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822234-8.00008-1>
 25. Nowak P. M., Wietecha-Posłuszny R., Płotka-Wasyłka J., Tobiszewski M. How to evaluate methods used in chemical laboratories in terms of the total chemical risk? – a ChlorTox Scale // *Green Anal. Chem.* 2023. V. 5. Article. 100056.
<https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100056>
 26. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (PubChem, National Library of Medicine) (26.12.2023).
 27. Rappe Ch. Sources and environmental concentrations of dioxins and related compounds // *Pure Appl. Chem.* 1996. V. 68. № 9. P. 1781.
<https://doi.org/10.1351/pac199668091781>
 28. Samburova V., Zielinska B., Khlystov A. Do 16 polycyclic aromatic hydrocarbons represent PAH air toxicity? // *Toxics.* 2017. V. 5. Article. 17.
<https://doi.org/10.3390/toxics5030017>

REVIEWS

In commemoration of the 300th anniversary of the St. Petersburg University

ECOLOGICAL INDEXES IN ANALYTICAL CHEMISTRY

A Yu. Shishov^{a,*}, O. B. Mokhodoeva^b

^a St. Petersburg State University, Institute of Chemistry 198504 St. Petersburg, Russia,

^b Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences 119991 Moscow, Russia

*e-mail: andrey.shishov.rus@gmail.com

Received 25 July, 2023. Revised 14 September, 2023. Accepted 14 September, 2023

Abstract. The development of environmentally safe methods of analytical chemistry has been one of the dominant directions of scientific research in recent decades. Ecological indexes have become a valuable tool for assessing and quantitatively determining the impact of conducting chemical analysis on the environment. This review article discusses the main ecological indexes presented in the literature, including aspects such as the safety of chemical reagents used, analysis productivity, energy consumption, and waste generation. The review reflects the latest achievements in the field of “green” indexes and their potential role in transitioning to more ecological and sustainable analytical methods.

Keywords: green chemistry, sustainable chemistry, white chemistry, ecological indexes