

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИБУТИЛ-, БЕНЗИЛБУТИЛФТАЛАТОВ И БУТИЛГИДРОКСИАНИЗОЛА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

М.В. Андрюхова, О.И. Рубан, И.Н. Мурыгина

*Показана возможность разделения, идентификации и количественного определения фталатов и производных фенола в природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии и твердофазной экстракции. Подобраны оптимальные условия хроматографического разделения исследуемых компонентов.*

*Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия, фталаты, твердофазная экстракция, природные и сточные воды, ксенобиотики, эстрогенные свойства.*

### ВВЕДЕНИЕ

Контроль чистоты водных бассейнов занимает важное значение в рамках решения проблемы охраны окружающей среды и здоровья человека. Среди органических соединений, содержащихся в природных и очищенных сточных водах присутствуют фталаты и производные фенола. Определяющую роль в получении сведений о содержании загрязняющих веществ в воде занимает выбор метода анализа. Одним из эффективных методов определения и идентификации органических соединений является хромато-масс-спектрометрия [1, 2, 3].

Фталаты – сложные эфиры фталевой кислоты относятся к важнейшим продуктам химической промышленности. В основном фталаты применяют в качестве пластификаторов, придающих пластичность полимерным материалам. Например, при производстве поливинилхлорида массовая доля фталатов составляет до 40 %. Также их применяют в производстве пестицидов, лаков и красок, косметических продуктов, строительных и отделочных материалов, медицинских материалов, игрушек, тканей, пищевой упаковки, бумаги и т.д. При этом они не вступают в химические реакции с пластмассами, в состав которых добавлены, поэтому со временем выделяются в воздух. Фталаты обнаруживаются в воздухе, воде и почве. Источником их распространения в окружающей среде являются потери в производстве, при утилизации бытовых и промышленных отходов [4].

Ежегодное производство фталатов составляет около 5 млн. тонн, спектр их использования в различных областях промышленности достаточно широк благодаря своей дешевизне и свойствам. Попадая в окружающую среду в результате антропогенной деятельности человека, они вызывают серьез-

ные нарушения в биосфере и здоровье человека.

Активными участниками антропогенной токсикации биосферы являются также такие химические ксенобиотики, как антиоксиданты, среди которых широко используется бутилгидроксианизол (БГА). Его применяют в пищевых продуктах, кормах для животных, косметике, резине, нефтепродуктах. Основной вред этих соединений выражается в канцерогенном и токсическом воздействии на организм человека.

В рамках исследовательской работы по определению содержания химических ксенобиотиков, обладающих эстрогенными свойствами и являющимися антропогенными загрязнителями окружающей среды, были проведены экспериментальные исследования по определению бутилбензилфталата (ББФ), дибутилфталата (ДБФ) и бутилгидроксианизола (БГА) в природных и сточных водах. Работа проводилась в Ingenieurschule beider Basel (Швейцария). В качестве объектов исследования были выбраны 3 очистных сооружения и три реки – Рейн, Бирс и Ара.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На очистных сооружениях, обозначенных условно А и В, отбор проб производился из первичных и вторичных отстойников после очистки коммунальных сточных вод. На очистных сооружениях С были отобраны пробы также после очистки промышленных сточных вод. Для отбора проб использовалась специальная стеклянная посуда с целью исключения контакта проб с пластиковыми материалами. Обработка проб производилась через 2–4 часа после их отбора. Исследуемую воду сначала фильтровали, затем измеряли значение рН. С целью очистки проб от мешающих примесей и выделения целевого компо-

нента использовалась твердофазная экстракция (ТФЭ). Как показал анализ литературных данных [1, 4, 5, 6], твердофазная экстракция является основным методом подготовки проб сточных вод, который используется для концентрирования и отделения от матрицы целевого вещества (аналита) с использованием твердофазных сорбентов, с последующей экстракцией (элюированием) подходящими растворителями. ТФЭ позволяет сократить время пробоподготовки, уменьшить расход растворителей и поднять точность и правильность анализа.

Качественный и количественный анализ полученных образцов проводился методом хромато-масс-спектрометрии. Этот метод нашел широкое применение для качественного и количественного определения органических веществ и определения следовых количеств веществ [3]. Метод основан на комбинации двух самостоятельных методов – хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью первого осуществляют разделение смеси на компоненты, с помощью второго – идентификацию и определение строения вещества [2].

Для обработки исследуемых проб использовалась вакуумная камера Chromabond C18ec, со стеклянными картриджами. В качестве адсорбента был выбран октадецил-модифицированный силикагель с размером частиц 45 мкм и удельной поверхностью 500 м<sup>2</sup>/г, содержание углерода 14 %, стабильность в диапазоне pH 2–8, фактор обогащения 100–200. В качестве элюента использовался этилацетат. Количественно содержание исследуемых компонентов определялось в соответствии с методом внешнего стандарта. Были построены калибровочные графики зависимости площади хроматографического пика от концентрации определяемого компонента. В соответствии с ожидаемой концентрацией определяемых компонентов ББФ, ДБФ и БГА калибровочные графики строили по 4 стандартным растворам в области концентраций от 0.1 мкг/л до 1 мг/л растворением соответствующих индивидуальных веществ в изопропанол. Все калибровочные кривые имели коэффициенты корреляции 0.97–0.99.

Анализ полученных после ТФЭ образцов элюента проводился методом хромато-масс-спектрометрии при следующих условиях:

Газовый хроматограф – Varian Star 3400 Cx;

Автоинжектор – Varian 8200 Cx;

Масс-спектрометр – Varian Saturn 3;

Анализатор – масс-анализатор типа «ионная ловушка» с внутренней ионизацией;

Хроматографическая колонка – MN Optima 5, 25 м\*0.20 мм ID, 0.2 мкм 5 % фе-

нил-95 % диметилполисилоксан;

Газ носитель – гелий;

Скорость газа – 0.6 мл/мин;

Детектор – MS (Saturn 3);

Энергия ионизации – электронный удар 70 эВ;

Время анализа – 24 мин;

Объем вводимой пробы – 0.5 мкл;

Температура испарителя – 350 °С.

Каждую пробу хроматографировали не менее трех раз. Исследуемые компоненты идентифицировались по времени удержания и масс-спектрам, концентрация определялась по калибровочным графикам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таблица 1 – Результаты анализа проб сточных и природных вод

| Исследуемая проба                | Концентрация, мг/л |
|----------------------------------|--------------------|
| <b>Дибутилфталат</b>             |                    |
| <b>Коммунальные сточные воды</b> |                    |
| А (первичный отстойник)          | 53.4               |
| А (вторичный отстойник)          | 22.3               |
| В (первичный отстойник)          | 51.2               |
| В (вторичный отстойник)          | 40.4               |
| С (первичный отстойник)          | 136.0              |
| С (вторичный отстойник)          | 100.0              |
| <b>Промышленные стоки</b>        |                    |
| С (первичный отстойник)          | 31.7               |
| С (вторичный отстойник)          | 72.3               |
| <b>Природные воды</b>            |                    |
| Рейн                             | 22.0               |
| Бирс                             | 11.9               |
| Ара                              | 15.0               |
| <b>Бутилбензилфталат</b>         |                    |
| <b>Коммунальные сточные воды</b> |                    |
| А (первичный отстойник)          | 7.8                |
| А (вторичный отстойник)          | 7.5                |
| В (первичный отстойник)          | 0.5                |
| В (вторичный отстойник)          | 0.4                |
| <b>Природные воды</b>            |                    |
| Рейн                             | 2.9                |
| Бирс                             | 2.8                |
| <b>Бутилгидроксианизол</b>       |                    |
| <b>Промышленные стоки</b>        |                    |
| С (первичный отстойник)          | 2.5                |

Основной целью данного исследования является оценка возможности использования

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИБУТИЛ-, БЕНЗИЛБУТИЛФТАЛАТОВ И БУТИЛГИДРОКСИАНИЗОЛА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

метода хромато-масс-спектрометрии и твердофазной экстракции в определении дибутилфталата, бутилбензилфталата и бутилгидроксианизола в природных и очищенных сточных водах. Как показали исследования, методом ТФЭ возможно извлечение всех определяемых веществ путем их концентрирования в области концентраций 0.1 мкг/л. Для сточных вод с высокой концентрацией загрязняющих веществ время адсорбции увеличивается. Так, для образцов, взятых из отстойников технологической схемы очистки промышленных сточных вод, время фильтрации 50 мл пробы составило 3 часа. Результаты анализа проб методом ГХ/МС представлены в таблице 1. Согласно эксперименталь-

ным данным, присутствие дибутилфталата и бутилбензилфталата было обнаружено во всех исследованных пробах сточных вод в зависимости от места расположения очистных сооружений. Для ДБФ концентрация изменяется в области 12–136 мкг/л, для ББФ 0.4–7.8 мг/л. Содержание ДБФ в реках Рейн, Бирс и Ара составляет 15–22 мг/л, ББФ обнаружен в реках Рейн и Бирс в концентрациях около 3 мг/л. Бутилгидроксианизол был идентифицирован только в первичном отстойнике очистных сооружений С в концентрации 2.5 мг/л.

Результаты хроматографического разделения и масс-спектры исследуемых компонентов приведены на рисунках 1–4.

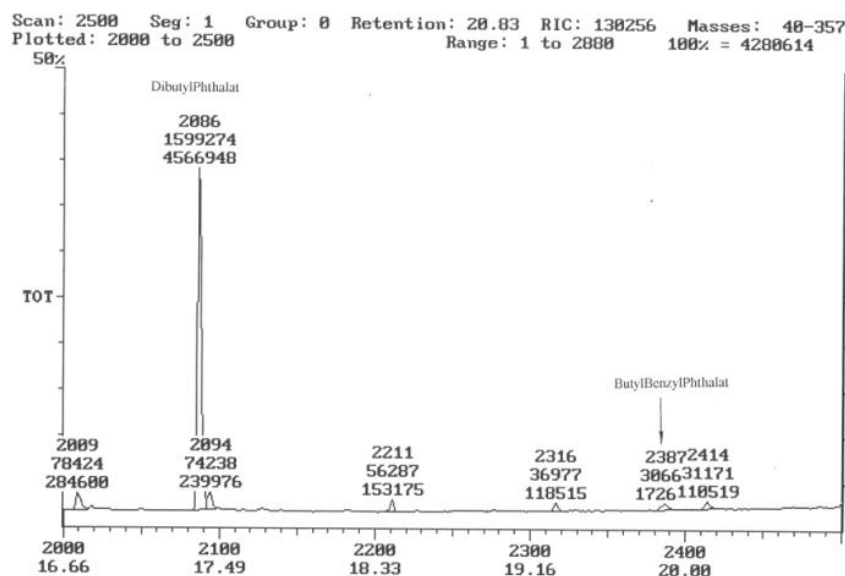


Рисунок 1 – Хроматограмма исследуемой пробы очистных сооружений А

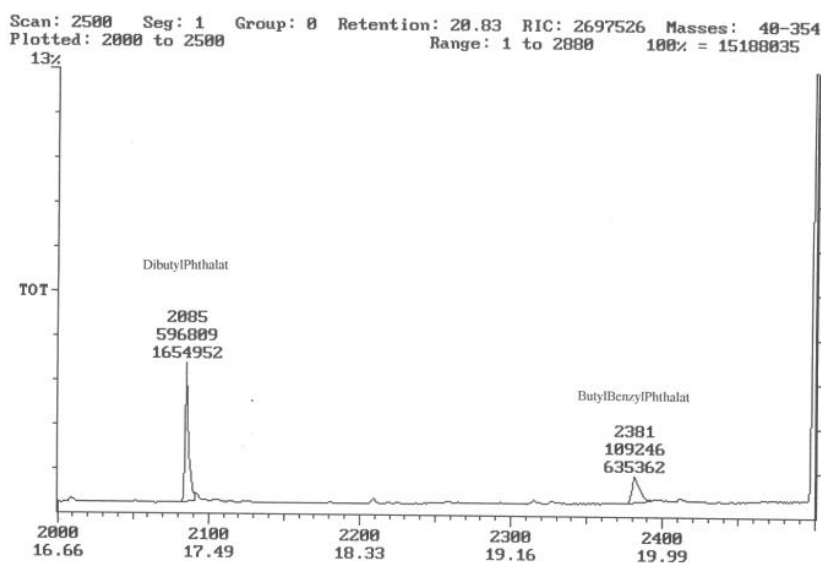


Рисунок 2 – Хроматограмма исследуемой пробы реки Бирс

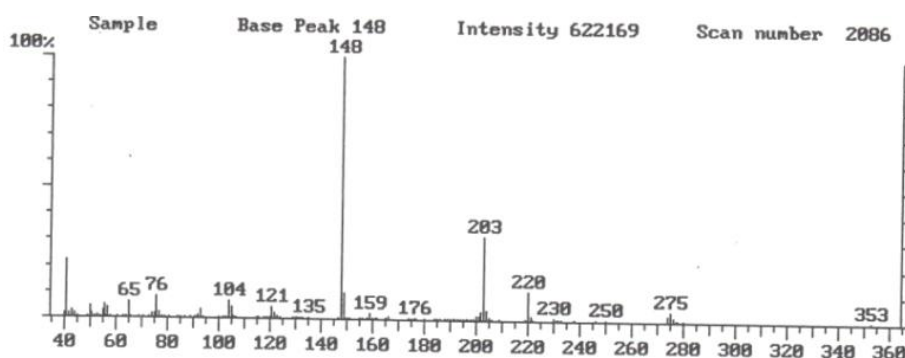


Рисунок 3 – Масс-спектр дибutilфталата

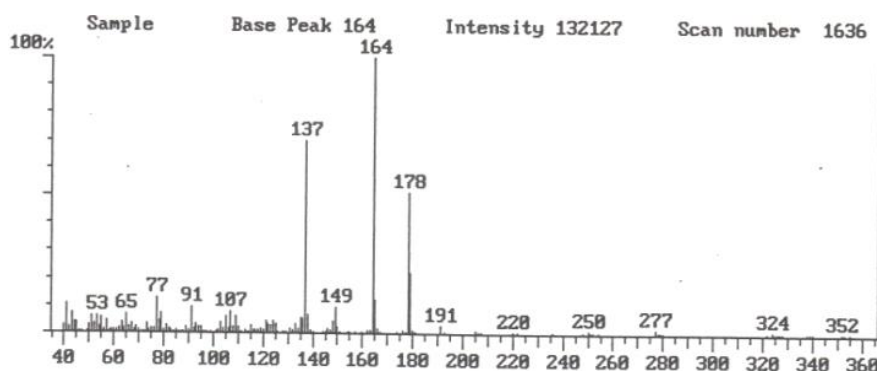


Рисунок 4 – Масс-спектр butилгидроксианизола

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что методом хромато-масс-спектрометрии и твердофазной экстракции возможно хроматографическое разделение компонентов ДБФ, ББФ и БГА, их идентификация и количественное определение в природных и сточных водах. Для проведения хроматографического разделения компонентов были определены оптимальные условия анализа.

Было установлено, что исследованные природные и сточные воды в большей степени загрязнены дибutilфталатом. И хотя концентрации фталатов не превышают предельно-допустимые значения, во многих странах их относят к одним из опасных загрязнителей природных и сточных вод.

Поэтому для контроля состояния водных объектов особую актуальность имеет выбор методики анализа, который обеспечивает высокую селективность определения и возможность идентификации неизвестных соединений в сложных смесях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
2. Клюев, Н. А. Современные методы масс-

спектрометрического анализа органических соединений / Н. А. Клюев, Е. С. Бродский // ЖВХО. – 2002. – Т. LVI, №4. – С. 57–63.

3. Другов, Ю. С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 896 с.

4. Spengler, P. Identifizierung und Quantifizierung von Verbindungen mit östrogenen Wirkung im Abwasser Stuttgart, 2001, 184.

5. Foerstner, U. Umweltschutztechnik. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer, 1991.

6. Applikations-Handbuch. Probenzubereitung mittels Festphasenextraktion. Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, 1995.

**Андрюхова Марина Викторовна**, к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», тел. (3852)290846, e-mail: andryukhova@mail.ru.

**Рубан Ольга Ивановна**, ст. преподаватель кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», тел. (3852)290846, e-mail: sanzari@mail.ru.

**Мурыгина Ирина Николаевна**, к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», (3852)290846, e-mail: muin11@yandex.ru.