

IV. АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ
ТОКСИКАНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

*Петросян В. С., Богдашкина В. И., Демьянин П. И.,
Лебедев А. Т., Хименес М. П., Яшина Н. С.*

Одной из наиболее важных задач в области охраны окружающей среды является идентификация и количественное определение поступающих в нее загрязняющих веществ. В список приоритетных загрязнителей биосферы включено свыше 1000 органических соединений [1]. Основными органическими загрязняющими веществами природных вод признаны фенолы, лигнины, пестициды и нефтепродукты.

Нами в последние годы проводятся исследования, целью которых является разработка методик качественного и количественного анализа в природных водах различных классов загрязняющих веществ, в первую очередь углеводородов и фенолов, с применением физико-химических методов, включающих капиллярную газовую хроматографию (КГХ), высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), хроматомасс-спектрометрию (ХМС) и спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Нефтяные углеводороды являются одним из основных и устойчивых загрязнителей водной среды. В результате деятельности человека в мировой океан ежегодно поступает более одного миллиона тонн нефтепродуктов, причем 90% попадает с пресными водами [2]. Такое загрязнение океана приводит к нарушению экологического баланса, накоплению нефтяных углеводородов в водных организмах и, соответственно, к поступлению в организм человека [3].

Универсальными методами анализа нефти и нефтепродуктов в объектах окружающей среды являются КГХ и ХМС. Это связано как со способностью хроматографических методов к разделению сложных смесей, так и с высокой чувствительностью хроматографических и масс-спектральных детекторов.

КГХ была использована для определения загрязнений вод в западной акватории Черного моря парафиновыми углеводородами [4]. Отбор проб воды проводился в 25 точках, расположенных в прибрежных водах к западу от 32° восточной долготы в апреле 1981 г. Пробы воды экстрагировали хлороформом, из экстрактов выделяли фракцию парафиновых углеводородов. С помощью КГХ определяли концентрацию *n*-алканов, содержащих от 14 до 44 атомов углерода.

В исследуемом регионе суммарная концентрация *n*-алканов менялась от 2 до 400 мкг/л. Прибрежная зона, а также весь судоходный путь характеризуются повышенным содержанием углеводородов (рисунок). Это можно объяснить загрязнением Черного моря как выносами рек, так и транспортными средствами.

Важным вопросом, связанным с загрязнением Мирового океана нефтепродуктами, является решение арбитражной проблемы поиска виновника нефтяного загрязнения.

Комплексный подход к решению этой проблемы использован нами в ряде случаев при определении виновников катастрофических разливов нефти в Балтийском море. При этом КГХ использовалась для определения соотношений количеств изопренOIDНЫХ и нормальных углеводородов Ph/C_n и Pr/Ph , где $n > 18$, Ph — фитан, Pr — пристан, по которым и идентифицировали виновников разливов.

Ранее [5—7] установлено, что спектроскопия ЯМР позволяет анализировать как сырую нефть, так и продукты ее переработки, в том числе тяжелые фракции, не поддающиеся хроматографированию. Этот метод используется наряду с другими физико-химическими методами для расчета структурно-групповых параметров нефти. Основными параметрами,

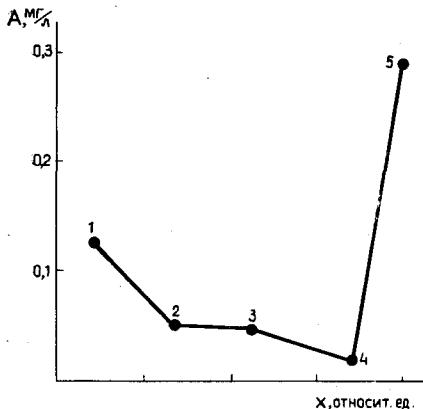


Рисунок. Зависимость общего содержания *n*-алканов (A) в воде Черного моря от расстояния (x) от берега: 1 — станция 36; 2 — станция 35; 3 — станция 34; 4 — станция 33; 5 — станция 31.

определенными с помощью ЯМР, являются относительное содержание ароматических протонов H_a (вклад интегральной интенсивности сигналов ароматических протонов в спектре ЯМР ^1H в общую интегральную интенсивность сигналов) и относительное содержание ароматических углеродов C_a (вклад интегральной интенсивности сигналов ароматических углеродов в спектре ЯМР ^{13}C в общую интегральную интенсивность сигналов). При этом показано, что для количественного определения параметра C_a необходимо использовать релаксант, например, ацетилацетонат хрома(III), и такой режим подавления спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C с протонами, когда блок развязки включен во время восприятия импульса радиочастотного поля и выключен во время восприятия сигнала свободной индукции, что ведет к подавлению ядерного эффекта Оверхаузера.

Анализ образцов разливов нефти показал, что по мере выветривания нефтепродуктов параметр H_a может изменяться в несколько раз, в то время как параметр C_a практически не меняется. Кроме того, данные анализа многочисленных месторождений нефти Советского Союза показали [7], что диапазон изменения C_a шире, чем H_a , и составляет 9—23%. Поэтому параметр C_a наряду с внешним видом спектра ЯМР ^{13}C , позволяющим определять, к какому типу относится нефть, парафиновому или нафтеновому, был использован для определения источника происхождения разлива нефти в море.

В табл. 1 приведены данные КГХ и ЯМР, использованные для определения виновника катастрофического разлива нефти в Балтийское море. Для анализа были представлены образцы нефти из двух предполагаемых источников разлива (нефть I и II), образец нефти, подвергшийся 40-днев-

Таблица 1

Результаты анализа образцов загрязнения Балтийского моря углеводородами

Параметр	Образец					
	Контрольная нефть		Нефть I, выветренная	Образцы загрязнений, отобранные из моря		
	I	II		I	II	
H _a , %	4,0	0	2,2	2,3	1,5	
C _a , %	18	14	20	18	19	
Pr/C ₁₉	0,59	0,98	0,50	0,49	0,52	
Ph/C ₁₉	0,78	0,56	0,72	0,71	0,72	
Pr/Ph	0,75	1,75	0,70	0,69	0,72	

ному выветриванию в лабораторных условиях (нефть I, выветренная) и образцы загрязнений, отобранные из моря (I и II). Данные ЯМР и соотношения изопреноидных углеводородов Pr/Ph показывают, что в море была разлита нефть из первого источника.

Методика определения виновника загрязнения с помощью хроматомасс-спектрометрии основана на детектировании ароматических соединений гомологических рядов бензола, нафталина, антрацена и фенантрена. Поскольку полиядерные ароматические углеводороды менее подвержены выветриванию и биодеградации в воде по сравнению, например, с алифатическими углеводородами [8, 9], то вероятность правильной идентификации виновника разлива путем детектирования этих соединений выше. При этом появляется возможность анализировать нефтепродукты, находившиеся в море в течение нескольких дней (состав их весьма отличается от начального).

В случае малозагрязненных вод, т. е., когда чувствительность хроматомасс-спектрометра недостаточна для проведения анализа в режиме полного сканирования, использовали мониторинг определенных ионов ароматических углеводородов указанных рядов. Для детектирования гомологов бензола прибор настраивали на регистрацию ионов с массами *m/z* 77, 91, 105; нафталина — 127, 141, 155; антрацена или фенантрена — 177, 191, 205. Такая методика позволяла увеличить чувствительность определения ароматических углеводородов в 100—1000 раз. По хроматограммам, построенным по току указанных ионов, достаточно просто определяли виновника загрязнения.

Загрязнение поверхностных вод может происходить и через атмосферу, причем, согласно [10], при переходе от алканов к полиядерным ароматическим углеводородам величина вклада этого загрязнения в общее загрязнение вод возрастает от 1—2 до 25%. Газохроматографический анализ проб снега, отобранных в марте 1988 г. в районе г. Кемерово, показал, что главными органическими загрязняющими веществами снега являются алканы и ароматические углеводороды. Так, например, содержание индивидуальных *n*-алканов составляет 100—200 мкг/л, а их суммарное содержание превышает 3 мг/л, что приблизительно в 10—100 раз больше содержания их в пробах воды данного региона. Аналогичное наблюдается и для ароматических углеводородов. Напротив, фенолы, широко представленные в воде, практически отсутствуют в пробах снега, за исключением самого фенола и диметилфенолов. Данные по содержанию некоторых органических соединений, присутствующих в наибольших концентрациях в пробах снега и воды, представлены в табл. 2.

Объяснить подобный характер распределения загрязнений в данном регионе можно, исходя из теории сорбции органических соединений на

Таблица 2

Содержание некоторых загрязняющих органических веществ в пробах снега и воды в Кемерово

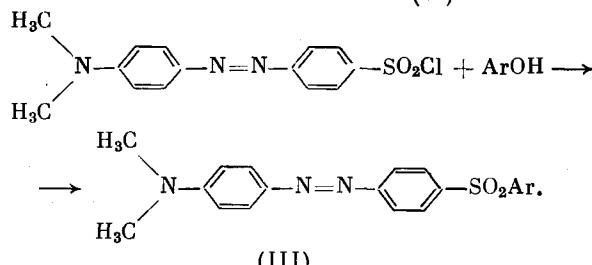
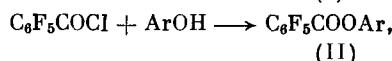
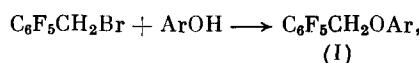
Соединение	Концентрация (мкг/л)	
	снег	вода
Гексадекан	112,0	2,9
Гептадекан	151,0	2,8
Октадекан	75,4	3,9
Нонадекан	70,0	9,0
Трикозан	98,0	4,4
Октацозан	98,0	2,0
Нонакозан	279,0	Следы (<0,5)
Триаконтан	70,5	Следы (<0,5)
Унтиаконтан	184,5	—
Дотриаконтан	112,0	—
Тритриаконтан	80,0	—
Тетратриаконтан	37,1	—
Нафталин	5,7	3,0
Метилнафталины	0,4	—
Аценафтен	10,0	Следы (<0,1)
Антрацен	1,5	Следы (<0,1)
Пирен	Следы	Следы
Дибенз[<i>a,c</i>]антрацен	8,1	0,5
Фенол	0,7	Следы (<0,5)
Диметилфенолы	Следы (<0,5)	0,9
4-Хлорфенол	—	1,0
4-Хлор- <i>m</i> -крезол	—	4,8
2,6-Ди- <i>тет</i> -бутилфенол	—	
4-Метилфенол	3,0	
Октен-2 (изомеры)	—	112,0
<i>Tret</i> -Бутилметилкарбинол	—	10,1
<i>Изо</i> -Бутилметилкарбинол	—	13,7
Бис(2-хлорэтиловый) эфир	—	65,0
Бис(2-хлорпропиловый) эфир	—	63,1
Бис(2-хлоризопропиловый) эфир	—	30,0

взвешенных в атмосфере частицах пыли [10]. Ранее был изучен [10] происходящий таким образом процесс переноса хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и полиядерных ароматических углеводородов. Угольная пыль, присутствующая в атмосфере г. Кемерово, сорбирует в значительной мере органические соединения, имеющие большие значения коэффициентов сорбции на активированном угле k_c . Для высших алканов и ароматических углеводородов значение $\lg k_c$ существенно выше, чем для фенолов, спиртов и простых эфиров [1].

Фенолы, как и углеводороды, относятся к группе широко распространенных и высокотоксичных загрязнителей природных вод. При хлорировании воды образуются хлорфенолы, токсичность и способность к накоплению в организмах которых возрастает с увеличением содержания в ароматическом кольце атомов хлора [1, 11]. Многие фенолы детектируются в воде по вкусу и запаху при концентрации ниже 0,1 $\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ [1].

Предел обнаружения фенолов по полученным нами данным при использовании КГХ с пламенно-ионизационным детектором составляет от 0,4 до 1,8 мкг/л , а с помощью ВЭЖХ — несколько мкг/л , что зачастую не отвечает современным природоохранным требованиям. Повысить чувствительность и селективность определения фенолов хроматографическими методами можно, если перевести фенолы в различные производные [12]. Так, совместное использование методик ацетилирования и пентафторбензоилирования хлорфенолов и применение электронно-захватного

детектора позволяет количественно определять фенолы в воде при концентрации 0,2—0,4 мкг·л⁻¹ [13]. С целью совершенствования и выявления реальных возможностей высокочувствительного количественного анализа фенолов в природных водах на фоновом уровне методом КГХ и ВЭЖХ нами проведено качественное и количественное определение фенолов в виде пентафторбензиловых (I), пентафторбензоильных (II) и дабсильных (III) эфиров:



С этой целью синтезированы и впервые получены в чистом виде различные эфиры типа (I)–(III). Их строение доказано методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Установлено, что пределы обнаружения эфиров типа (I)–(II) методом КГХ с использованием электронно-захватного детектора составляют 1–2 мг, а эфиров типа (III) методом ВЭЖХ — 1–2 нг. Для количественного определения фенолов в виде эфиров типа (I)–(III) нами определены значения относительных факторов отклика детектора по отношению к эфирам фенолов, а также установлены так называемые степени открываемости фенолов, (т. е. степени превращения фенолов в методе). Пределы обнаружения фенолов в природных водах составляют 10–100 нг/л.

Для качественного определения фенолов в виде эфиров типа (I)–(III) изучен их масс-спектральный распад в режиме электронного удара, а для эфиров типа (I) и в режиме химической ионизации изобутаном с регистрацией как положительных, так и отрицательных ионов. Установлено, что для всех изученных производных метод масс-спектрометрии позволяет с высокой степенью надежности идентифицировать фенолы в природных водах.

Метод определения фенолов в виде эфиров типа (I) апробирован нами при исследовании вод Москвы-реки весной 1987 г. на наличие фенолов (табл. 3).

Идентификация эфиров фенолов проводилась путем сравнения времен удерживания стандартов — пентафторбензиловых эфиров фенолов —

Таблица 3

Содержание фенолов в водных пробах из Москвы-реки

Соединение	ПДК, мкг/л	Концентрация в воде, мкг/л
Фенол	1	2,9
4-Хлорфенол	1	7,7
4-Нитрофенол	20	1,4
Пентахлорфенол	10	103,9
2,4-Динитрофенол	30	10,7

при различных температурных режимах хроматографирования и подтверждена методом хроматомасс-спектрометрии. Как следует из данных табл. 3, содержание хлорфенолов в Москве-реке превышает значения предельно допустимых концентраций (ПДК) в 3—10 раз. Содержание нитрофенолов несколько ниже значений ПДК.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Veschueren H. K.* // Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. N. Y.: VNR, 1983. 1380 p.
2. Oil in Freshwater. Chemistry, Biology, Countermeasure technology / Eds J. H. Vandermeulen, S. E. Hrudey // N. Y.: Pergamon Press, 1987. 512 p.
3. National Academy of Sciences. Oil in Sea: Input, Fates and Effects / Ed. J. H. Vandermeulen. N. Y.: Nat. Acad. Press, 1985. 601 p.
4. Демьянов П. И., Федорова Г. В., Семейкин О. В., Петросян В. С. // Океанология. 1985. Т. 25, № 5. С. 452—459.
5. *Shoolery J. N., Budde W. L.* // Anal. Chem. 1976. V. 48. № 11. P. 1458—1461.
6. *Cantor D. M.* // Ibid. 1978. V. 50, № 8. P. 1185—1187.
7. Яшина Н. С., Богдашкина В. И., Петросян В. С. // Нефтехимия. 1979. Т. 19, № 1. С. 7—11.
8. *Hepler L. G., Dobrogowska C., Karsperski K.* // National Academy of Sciences. Oil in Sea: Input, Fates and Effects / Ed. J. H. Vandermeulen. N. Y.: Nat. Acad. Press, 1985. P. 3—9.
9. Платтира В. П. Микрофлора и трансформация нефтяных углеводородов в морской среде. Рига: Зинатне, 1985. 215 с.
10. Sources and Fates of Aquatic Pollutants / Eds R. A. Hites, S. J. Eisenreich // Adv. Chem. Ser. Washington: Amer. Chem. Soc., 1987. V. 216. 558 p.
11. Treatment of Drinking Water for Organic Contaminants / Eds. P. M. Huck, P. Torf // N. Y.: Pergamon Press, 1987. 625 p.
12. *Lawrence J. F.* Chemical Derivatization in Analytical Chemistry. N. Y.: Plenum Press, 1982. V. 2/b. 318 p.
13. *Dano S. D., Chambon P., Chambon R., Sanou A.* // Analysis. 1986. V. 14. № 12. P. 538—542.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова