

КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ТАЛЫХ ВОД

С.Г.Назаркина, П.П.Пурыгин,¹ А.В.Буланова,² О.Г.Ларионов³

Определено содержание бенз(а)пирена (БП) в талой воде с использованием ТСХ и ГЖХ методов. Построена ориентировочная карта распространения БП в одном из промышленных районов г.Самары.

Введение

В настоящее время с большой достоверностью установлен тот факт, что большинство полиароматических углеводородов (ПАУ), поступающих в окружающую среду как из природных (пожары, вулканическая деятельность и др.), так и из антропогенных (выбросы промышленных предприятий, выхлопные газы автомобилей и др.) источников, обладают канцерогенной активностью. Как было показано в [1], при нанесении на кожу мышей эти вещества вызывали через два-три месяца рак кожи.

Токсичность и устойчивость ПАУ, а также их значительная распространенность в окружающей среде обуславливают необходимость постоянного контроля наиболее вредных полиароматических углеводородов в водах природного происхождения, почве, снежном покрове. Исследование снежного покрова предпочтительнее, поскольку, на наш взгляд, оно позволяет выявить зоны загрязнения и количественно определить суммарное содержание загрязняющих веществ, в частности ПАУ, которые накапливаются в нем за весь зимний период.

Низкие значения предельно допустимых концентраций полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды требуют наличия совершенных способов пробоподготовки. Для извлечения малых количеств ПАУ из проб в настоящее время применяют экстракционные [2], сорбционные [3,4] методы, сверхкритическую флюидную экстракцию [5] и т.д.

Наиболее часто при анализе талых вод для концентрирования полиароматических углеводородов используют жидкофазную экстракцию [6,7].

Целью работы являлось определение содержания бенз(а)пирена в снежном покрове одного из промышленных районов города Самары методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

¹ Назаркина Светлана Геннадьевна, Пурыгин Петр Петрович, кафедра органической химии Самарского государственного университета

² Буланова Анджела Владимировна, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета

³ Ларионов Олег Георгиевич, лаборатория хроматографии Института физической химии РАН

1. Экспериментальная часть

Для получения достоверной информации о суммарном содержании бенз(а)пирена в воздухе пробоподготовку осуществляли в период более полного накопления последнего в снежном покрове – в марте, для чего проводили трехкратный отбор проб с интервалом в неделю. Отобранный снег подвергали таянию при комнатной температуре. Талую воду фильтровали через бумажный фильтр и измеряли ее объем, затем отмеряли 0,5 л и переносили в бутылку, в которую далее добавляли 15 г хлорида натрия. Пробы для анализа хранили в холодильнике не более суток.

Извлечение бенз(а)пирена из отобранных проб осуществляли методом жидкофазной экстракции. Экстрагентом служил диэтиловый эфир. Проводили трехкратную экстракцию с различными количествами экстрагента (50, 50, 30 мл). Все экстракты объединяли и упаривали на ротационном испарителе до полного удаления эфира. Сухой остаток растворяли в 2 мл бензола.

Выделение зоны основного компонента и предварительный скрининг проб осуществляли методом тонкослойной хроматографии. Подготовку пластин и нанесение проб проводили следующим образом [2]. Пластины Silufol погружали в 4%-ный раствор кофеина в хлороформе, а затем активировали в сушильном шкафу 30 минут при 100 °С. После охлаждения в эксикаторе слой предварительно промывали хлороформом для устранения возможных примесей и опять активировали 30 минут при 100 °С. Пробы, растворенные в бензоле, наносили на пластины и осуществляли хроматографирование "смесью циклогексан – н-гексан" (16:1).

Количественный анализ проводили с использованием метода газо-жидкостной хроматографии на хроматографе "Цвет-500" с пламенно-ионизационным детектором. Газом-носителем служил азот. Скорость газа-носителя через колонку составляла 3 мл/мин. Для анализа использовали капиллярную кварцевую колонку размером 25 м x 0,32 мм с неподвижной фазой OV-101 (толщина пленки 0,4 мкм). Анализ проводили в режиме программирования температуры от 200 до 310 °С со скоростью 4 °С/мин. Пробу объемом 1 мкл вводили в испаритель газового хроматографа при помощи микрошприца. Идентификацию бенз(а)пирена проводили путем сравнения со временем удерживания стандартного образца. Время удерживания бенз(а)пирена составило 28 мин.

Количественный анализ проводили методом абсолютной градуировки, для чего использовали несколько стандартных растворов бенз(а)пирена с концентрациями от 1 до 20 нг/мл. В качестве определяющего параметра использовали высоту пика.

2. Обсуждение результатов

Концентрацию бенз(а)пирена определяли на уровне ПДК. Допускаемое органами санитарного надзора содержание бенз(а)пирена в воздухе отличается от ПДК в воде и соответственно равны 0,001 и 5 нг/л. Снежный покров содержит токсиканты, приносимые осадками из воздушной среды. Аккумуляция вредных веществ в снеге продолжается всё зимнее время, и при отборе проб в марте – 3–4 месяца. Вследствие этого анализ талой воды дает представление о суммарном содержании токсикантов в воздухе за весь зимний период. Талые воды затем поступают в почву и водоемы, поэтому знания о содержании в них токсических веществ, бенз(а)пирена в частности, являются не только целесообразными, но и необходимыми.

Конечными целями при разработке новых и адаптации известных [2] приемов в методике качественного и количественного анализа бенз(а)пирена являлись установ-

ление мест с наличием и максимальным накоплением его в снежном покрове одного из районов города Самары и соответствия содержания канцерогена ПДК в воздухе.

Одним из ключевых моментов в решении задач подобного рода является подготовка пробы. Для проверки надежности и правильности выбранного способа концентрирования – жидкофазной экстракции – была проведена пробоподготовка с использованием модельных смесей со следующим содержанием бенз(а)пирена: 15.70, 5.92, 2.82 нг/л и определена степень извлечения. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты экстракционного концентрирования бенз(а)пирена ($n=3$, $P=0.95$)

Содержание бенз(а)пирена в модельной смеси	Количество бенз(а)пирена по данным хроматографического анализа, нг/л	Степень извлечения, %	Стандартное отклонение среднего результата	Относительное стандартное отклонение
15.70	14.96 ± 0.92	95	0.213	0.024
6.30	5.92 ± 0.16	94	0.037	0.011
3.10	2.82 ± 0.15	91	0.034	0.020

Проблема хроматографического анализа бенз(а)пирена в объектах окружающей среды заключается в трудности установления однозначной принадлежности пика на хроматограмме, так как в пробе возможно присутствие изомеров бенз(а)пирена – бенз(е)пирена и перилена, имеющих близкие температуры кипения. Однако применение предварительного скрининга, капиллярной хроматографии и использование стандартных растворов бенз(а)пирена позволяет свести погрешность анализа к минимуму.

На рис. 1 представлена хроматограмма экстракта талой воды. Нетрудно видеть, что пик бенз(а)пирена достаточно хорошо отделен от других пиков хроматограммы, и его форма позволяет применить для количественного анализа метод абсолютной градуировки с использованием в качестве определяющего параметра высоты пика.

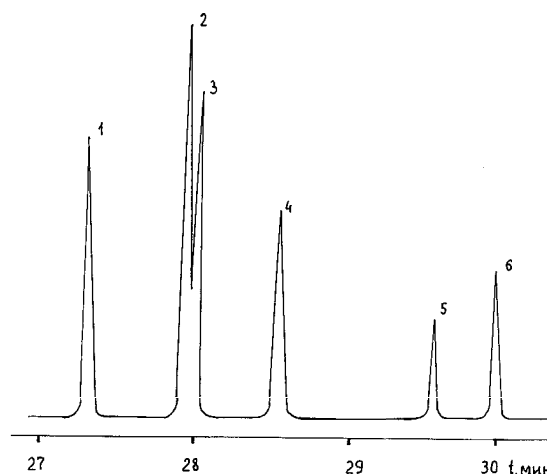


Рис. 1. Хроматограмма экстракта, выделенного из снега: 3 – бенз(а)пирен

Был проведен отбор проб в десяти различных точках Октябрьского района города Самары, находящихся вблизи промышленных предприятий и крупных транспорт-

ных путей (рис. 2). Для увеличения достоверности количественного анализа осуществляли не менее пяти параллельных отборов проб и проводили статистическую обработку результатов анализа. В табл. 2 приведены данные о распространении бенз(а)пирена в снежном покрове контролируемого района. Нетрудно видеть, что на участках, прилегающих к реке Волге, содержание бенз(а)пирена соответствует ПДК в воздухе, а вблизи заводов и транспортных магистралей оно несколько превышает предельно допустимый уровень.

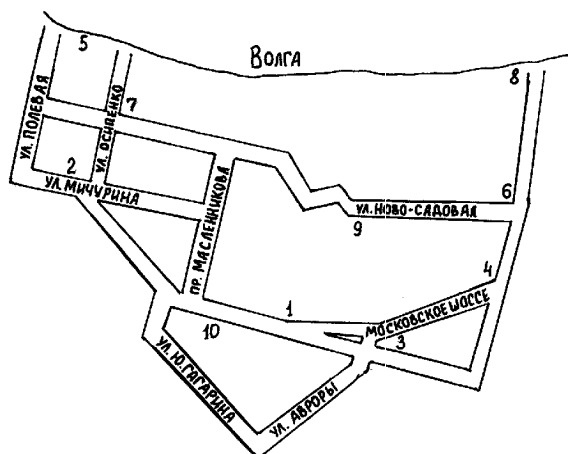


Рис. 2. Карта Октябрьского района г. Самары (точками указаны места отбора проб)

Таблица 2

Результаты хроматографического анализа талых вод ($n=3$, $P=0.95$)

Место отбора проб (рис.2)	Содержание бенз(а)пирена, г/л	Стандартное отклонение среднего результата	Относительное стандартное отклонение
1	0.18 ± 0.02	0.007	0.083
2	0.14 ± 0.01	0.003	0.042
3	0.38 ± 0.03	0.010	0.068
4	0.48 ± 0.04	0.014	0.064
5	0.10 ± 0.01	0.003	0.060
6	0.23 ± 0.02	0.007	0.065
7	0.13 ± 0.02	0.007	0.115
8	0.10 ± 0.02	0.007	0.150
9	0.17 ± 0.01	0.003	0.035
10	0.23 ± 0.03	0.010	0.096

Полученные данные могут служить для экологических служб основанием при выработке рекомендаций по усовершенствованию утилизации промышленных отходов и других мероприятий, направленных на улучшение экологической обстановки района.

Литература

- [1] Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. М.: Химия, 1980. 340 с.

- [2] Руководство по современной тонкослойной хроматографии / Под ред О.Г.Ларионова. М., 1994, 312 с.
- [3] Soboleva E.I., Soyfer V.S., Korotkov M.G., Kluev N.A. 3 Int. Sym. Toxic Organic Compaunds in the Environment: Chech. Republic, 1996. P.275–278.
- [4] Нестерова И.В. Дис. канд. хим. наук. М: МГУ, 1997. 123 с.
- [5] Wong J.M., Kado N.Y., Kuzmicky P.A., Ning H.S.// Anal.Chem. 1991. V.63. P.1644–1650.
- [6] Гуров Ф.И., Новиков Ю.В.// Гигиена и санитария. 1971. Т.36. N 3. С.71–74.
- [7] Рапута В.Ф., Садовский А.П., Олькин С.Е. // Метеорология и гидрология. 1997. N 2. С.33–41.

CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY IN ECOLOGY CONTROL OF THAWED WATER

S. Nazarkina, P. Purygin,⁴ A. Bulanova,⁵ O. Larionov⁶

The contents of benz(a)pyrene in snow cover was determined by the use of thin-layer chromatograpy (TLC) and gas-liquid chromatography (GLC). The map of benz(a)pyrene presence in one of Samara regions was made.

⁴Svetlana Nazarkina, Pyotr Purygin, chair of organic chemistry, Samara state university.

⁵Andgela Bulanova, chair of general chemistry and chromatography, Samara state university.

⁶Oleg Larionov, laboratory of chromatography, Institute physical chemistry of Russian Academy of Sciences.