

Ю.П. Туров, И.Д. Пирогова, П.Б. Кадычагов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДАХ ВЕРХНЕЙ ВОЛГИ

Исследован методами хромато-масс-спектрометрии и оптической спектроскопии состав экстрагируемых хлороформом органических примесей в водах Верхней Волги. Анализ проведен с использованием методики 625 EPA USA. Показан характер изменения содержания некоторых классов органических соединений вдоль течения реки.

При оценке перспектив и направлений развития аналитической базы для мониторинга состояния компонентов окружающей среды несомненные преимущества имеют аппаратные и дистанционные методы, способные давать оперативную аналитическую информацию с временной задержкой, сравнимой по длительности с самим процессом измерения. Как правило, – это косвенные методы, основанные на наблюдении некоторых физических характеристик среды, функционально связанных с наличием и количественным содержанием контролируемого компонента.

Метрологическую аттестацию новых аппаратных методов обычно проводят с использованием наборов стандартных образцов-эталонов с известными качественным составом и концентрациями анализируемых компонентов. Однако иногда при попытках использования аппаратуры с высокими метрологическими лабораторными характеристиками в реальной обстановке (при натуральных испытаниях) появляются существенные расхождения при сопоставлении получаемых результатов с данными так называемых экспертных методов анализа.

В подавляющем большинстве случаев основной причиной таких расхождений является наличие и влияние других компонентов, присутствующих в реальном анализируемом объекте, но не предусмотренных в наборах стандартных образцов. Более того, при современной тенденции увеличения номенклатуры потенциальных загрязнителей окружающей среды не исключена вероятность получения некорректных результатов при использовании и экспертных методов анализа – по той же самой причине. Учесть же в стандартных образцах всю номенклатуру потенциальных загрязнителей даже теоретически не представляется возможным.

Поэтому для определения источников и причин расхождения в данных, полученных различными методами, и принятия квалифицированного заключения о применимости конкретного метода для решения определенного класса задач экологического контроля необходимо, или по крайней мере желательно, проведение скрининговых обзорных исследований изучаемого района (полигона) с использованием наиболее универсальных методик, не ориентированных на узкий класс анализируемых веществ. Априорно не регламентируемый перечень определяемых веществ в таких методиках позволяет дать общую картину состояния загрязнения компонентов среды и оценить возможные источники помех и ошибок.

Анализ состава органических загрязнителей природных вод – одна из наиболее сложных задач аналитической химии. Эта сложность заключается прежде всего в многокомпонентности состава загрязнителей. В настоящее время в окружающей среде обнаруживается огромное число химикатов, продуктов их деградации и метаболизма. Свыше 100 000 различных химических загрязнителей идентифицируется в воде и в воздухе, если средства, человеческие ресурсы и техническое оснащение позволяют провести такое исследование [1]. Аналитическая работа осложняется также тем, что органические загрязнители в большинстве своем находятся в воде в растворенном или сольватированном состоянии, и собственно аналитическим процедурам предшествуют часто многостадийные этапы препаративной подготовки образцов – выделение и концентрирование органических примесей из водной среды.

В качестве основных методов выделения и концентрирования органических примесей из водной среды используют сорбцию на различных сорбентах и экстракцию. Несмотря на некоторые удобства проведения процессов пробоподготовки – особенно в экспедиционных условиях – метод сорбции не свободен от некоторой селективности по отношению к различным классам органических соединений. Поэтому при проведении данной работы в качестве первого препаративного этапа мы выбрали жидкостно-жидкостную экстракцию. Это позволило оценить общую картину органического загрязнения вод различными классами соединений на полуколичественном уровне.

Поскольку наиболее существенным компонентом органического загрязнения поверхностных вод в большинстве регионов с интенсивной антропогенной нагрузкой является загрязнение нефтепродуктами, было проведено количественное определение их в анализируемых водах согласно методике, используемой органами контроля качества природной среды.

Исследование экстрагируемых органических примесей в водах Верхней Волги было проведено сотрудниками Института химии нефти СО РАН. Пробоотбор и пробоподготовка образцов были проведены в ходе рейса Москва – Нижний Новгород – Тверь – Москва теплохода <Илья Репин> в период с 28 июня по 8 июля 1993 г. Лабораторные исследования проведены в ИХН СО РАН в г. Томске.

В соответствии со сложившейся мировой практикой нами для обзорного исследования состава органических примесей в водах реки Волги в качестве основного аналитического метода использован метод хромато-масс-спектрометрии (далее ГХ-МС). Имея высокие метрологические характеристики (низкие границы определяемых концентраций, высокая чувствительность, широкий динамический диапазон сохранения линейности интенсивностей аналитических сигналов как функции от концентрации исследуемых веществ), этот метод обладает поистине уникальным идентификационным потенциалом и позволяет анализировать практически всю гамму органических соединений, которые могут в реальных условиях хроматографического эксперимента пройти через хроматографическую колонку.

Для получения сведений о компонентном составе органических веществ, появление которых в природных водах в значительной степени обусловлено антропогенным влиянием, нами проведены исследования по схеме, включающей пробоотбор, экстракционное выделение органических компонентов из водной среды, очистку экстракта, концентрирование, качественное и полуколичественное определение индивидуальных веществ методом газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

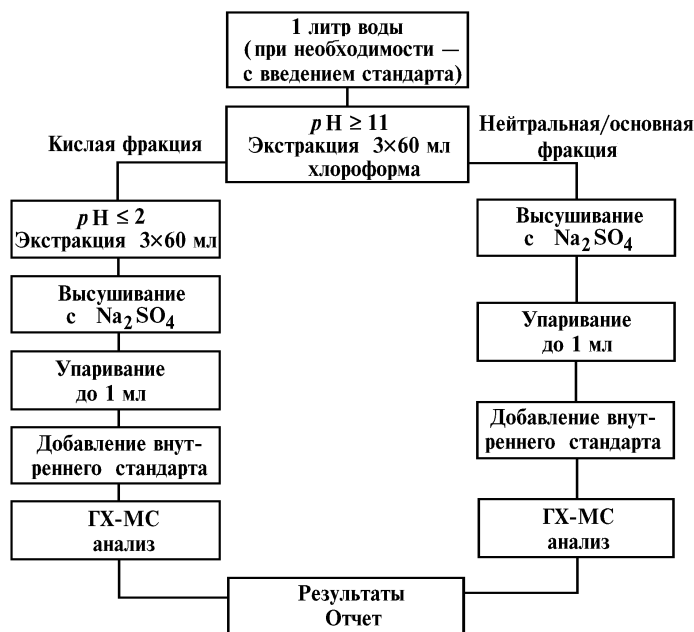
Использование таких высокоинформативных методов позволяет определять из одной пробы большой перечень органических компонентов, различающихся строением, молекулярными массами и функциональными группами.

1. Аппаратура и техника эксперимента

Для получения сведений о компонентном составе растворенных в поверхностных водах органических веществ, анализ проб воды выполнялся нами в основном по схеме, рекомендованной Агентством по охране окружающей среды США (Method 625 EPA USA) [2], основные этапы которой приведены на рисунке.

Исследуемую пробу воды в количестве 2 л помещали в промытую стандартными методами пятилитровую стеклянную бутылку, 40%-м раствором NaOH создавали $pH = 12,0$; приливали требуемое количество хлороформа, энергично встряхивали 5 мин, после чего смесь отстаивалась 5 мин. Экстракт собирали в отдельную емкость после разделения пробы в делительной воронке. Оставшуюся воду еще дважды подвергали экстракции хлороформом. Затем в анализируемую пробу добавляли концентрированную соляную кислоту до достижения pH среды, равной 2, и повторяли процесс экстракции из кислой среды вышеописанным способом. Отдельно собранные <кислый> и <щелочной> экстракты сушили безводным сульфатом натрия и концентрировали до фиксированного объема (0,2 мл) путем упаривания на ротаторном испарителе.

Известно, что эффективность хромато-масс-спектрометрического анализа во многом зависит от подготовки пробы воды, поэтому эти операции были тщательно отработаны.



Блок- схема основных этапов анализа органических примесей в образцах воды Верхней Волги

В качестве экстрагента выбран хлороформ, основными достоинствами которого являются доступность и универсальность как растворителя практически для всех классов органических соединений. Важным параметром при выполнении анализа выбранным методом является чистота растворителя, которая достигается многократной дистилляцией и проверкой качества очистки хромато-масс-спектрометрическим методом.

Для исключения попадания посторонних примесей в анализируемую пробу при ее контакте с химическими реактивами и посудой последняя подвергалась специальной обработке. Подготовка посуды заключалась в отмывке поверхностноактивными веществами, тщательном ополаскивании водой, последующем замачивании в свежеприготовленной хромовой смеси, многократном промывании дистиллированной водой, пропаривании посуды парами бидистиллята воды.

Сернистый натрий, который использовали в качестве осушителя, предварительно прокаливали в муфельной печи при температуре 105 °С в течение 6 ч.

Данная работа выполнена с использованием квадрупольного хромато-масс-спектрометра R-10-10С фирмы НЕРМАГ (Франция). В приборе использован принцип непосредственного присоединения капиллярной колонки к масс-анализатору без применения сепаратора.

Режим работы прибора:

Хроматограф: капиллярная хроматографическая колонка фирмы ХРОМПАК длиной 26 м; внутренний диаметр 0,22 мм; 0,13 мкм фазы CPSil-5; газ-носитель – гелий; давление на входе 0,5 атм; температура испарителя 220 °С; температура интерфейса 230 °С; программа нагрева термостата хроматографа: $T_{нач} = 80$ °С, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4 °/ мин до $T_{макс} = 280$ °С с последующей выдержкой в изотермических условиях до полной очистки колонки.

Масс-спектрометр: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 230 °С; диапазон регистрируемых масс – 33 – 450 а. е. м.; длительность развертки спектра – 0,4 с.

Для идентификации компонентов по их масс-спектрам использовались эмпирически установленные спектро-структурные корреляции, имеющиеся в литературе, а также машинная библиотека масс-спектров EPA-NIH (USA), содержащая около 34 тыс. спектров.

Количественные расчеты проведены с помощью внутренних стандартов, в качестве которых использовали дейтероацетифен и хризен. При расчетах учитывали площади соответствующих хроматографических пиков.

Идентификацию поллютантов производили по полным масс-спектрам. В случае присутствия нескольких трудно различающихся по масс-спектрам изомеров для их идентификации привлекали хроматографические характеристики (времена удерживания, индексы удерживания по Ковачу и т.п.), которые брались из литературы, либо определялись в модельных экспериментах.

Анализ содержания нефтепродуктов в воде выполнялся в лаборатории Института согласно Перечню [3] по ОСТ 38.01378-85 [4] с использованием ИК-спектрофотометра <Specord M 80>. Запись спектра элюата после колоночной хроматографии на окиси алюминия осуществлялась на приборе в области 3500 – 2500 см⁻¹. Нижний предел определяемых концентраций равнялся 0,01 мг/л.

2. Результаты и обсуждение эксперимента

В табл. 1 приведены результаты анализа содержания нефтепродуктов в образцах поверхностных вод, указаны места и времена пробоотбора. Пробоотбор проводился с использованием бортовой аппаратуры группы НПО <Тайфун>, описанной в [5].

В табл. 2 приведены результаты анализа содержаний органических соединений, полученных методами хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 1

Содержание нефтепродуктов в образцах воды Верхней Волги

N п/п	Место пробоотбора	Дата, время	Нефтепродукты, мг/л
1	Кострома, траверс причала N 3	30.06.93 19 – 10	0,68
2	Нижний Новгород, р.Ока, рейд на траверсе Кремля	01.07.93. 13 – 00	1,56
3	Нижний Новгород, р.Волга, 500 м выше Стрелки	02.07.93. 19 – 15	0,96
4	Плес, р.Волга	03.07.93. 19 – 30	1,05
5	Ярославль, р.Волга, при отходе от пристани	04.07.93. 18 – 45	0,60
6	Рыбинское водохранилище, (выше шлюза)	04.07.93. 24 – 00	0,91
7	Тверь, при отходе от пристани	06.07.93. 18 – 45	3,10

Таблица 2

Список и содержание веществ (мкг/л), идентифицированных в хлороформных экстрактах органики из вод Верхней Волги

№п/п	Наименование вещества	Место пробоотбора					
		Тверь	Рыбинское водохранилище	Плес	Ярославль	Нижний Новгород, р.Ока	Нижний Новгород, р.Волга
1	2	3	4	5	6	7	8
	Эфиры фталевой кислоты:						
1	Диэтилфталат	2,1	0,5	2,3	15,0	3,5	53,1
2	Дибутилфталат	10,5	36,5	126,6	210,0	48,5	449,3
3	Диизоктилфталат	3,8	8,2	20,1	62,5	6,8	55,4
4	Другие диалкилфталаты	6,3	0,6	6,6	54,2	5,0	12,0
	Парафины:						
5	Додекан	0,1	0,5	0,5	1,5	1,0	0,1
6	Тридекан	0,3	1,9	1,9	3,2	2,0	0,6
7	Тетрадекан	2,1	4,6	4,1	5,9	5,8	3,5
8	Пентадекан	3,3	6,7	7,8	10,3	6,4	7,9
9	Гексадекан	5,8	8,0	12,3	18,1	6,7	13,7
10	Гептадекан	3,6	6,4	9,7	15,6	4,3	13,9
11	Октадекан	3,1	4,2	7,4	13,1	3,2	10,3
12	Нонадекан	3,0	3,5	4,4	12,8	2,1	9,3
13	Эйкозан	4,3	4,1	5,0	13,0	3,8	12,9
14	Генэйкозан	4,8	4,3	6,4	13,0	3,0	11,4

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
15	Докозан	4,7	4,5	6,5	11,5	3,2	9,3
16	Трикозан	5,5	5,0	9,3	15,3	4,1	10,5
17	Тетракозан	5,0	4,8	9,0	12,6	3,3	8,3
18	Пентакозан	4,1	4,0	7,7	10,1	2,1	6,0
19	Гексакозан	3,2	3,0	6,5	10,0	1,6	5,1
20	Гептакозан	2,0	1,5	4,4	7,3	1,0	3,5
21	Октакозан	1,0	0,6	3,0	6,5	1,0	2,0
22	Нонакозан	–	–	1,8	6,0	0,9	1,7
23	Триконтадекан	–	–	1,0	5,5	0,2	1,5
24	Изопарафины	9,5	15,6	24,5	28,6	19,6	60,0
25	Алкилнафтены	8,6	6,0	13,4	10,9	10,1	15,0
	Ароматические углеводороды:						
26	Нафталин	0,3	0,2	–	0,5	0,4	0,1
27	Метилнафталины	0,1	0,1	–	0,3	0,2	0,15
28	C ₂ -алкилнафталины	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
29	C ₃ -алкилнафталины	0,06	–	–	0,1	–	–
30	Тетралин	0,8	0,05	–	1,2	0,1	0,07
31	Аценафтен	0,2	–	–	1,1	–	0,21
32	Дигидроценафтен	–	–	0,1	0,2	–	–
33	Дифенил	0,3	0,2	–	0,8	1,0	0,8
34	Дифенилдиэтил	0,05	–	–	0,1	–	–
35	Флуорен	0,1	0,1	0,1	0,3	0,6	0,5
36	Антрацен (фенантрен)	0,1	0,1	–	0,2	0,1	0,3
	Фенолы:						
37	Крезолы	0,9	0,2	0,5	3,5	4,2	3,0
38	Алкилфенол (<i>m</i> = 220)	1,1	0,1	0,6	3,3	1,8	1,1
39	Алкилфенол (<i>m</i> = 234)	1,4	0,1	4,2	2,8	1,9	8,5
40	Хлорфенол	0,1	–	–	1,2	0,5	1,6
	Карбоновые кислоты:						
41	Капроновая	60,2	2,1	10,2	8,4	4,2	5,3
42	Лауриновая	44,5	10,6	16,5	45,0	9,4	12,6
43	Миристиновая	82,0	15,2	18,3	51,0	16,0	24,5
44	Пальмитиновая	410,0	73,5	160,0	143,0	60,0	126,0
45	Стеариновая	91,6	18,1	56,0	112,0	23,1	80,0
46	Олеиновая	112,0	10,3	94,0	96,0	10,1	145,0
	Этиловые эфиры жирных кислот:						
47	Этиллаурат	0,8	1,0	6,8	2,5	1,8	1,3
48	Этилмириститат	3,0	–	4,5	6,8	1,3	4,6
49	Этилпальмитат	15,6	3,8	12,3	15,5	8,5	10,2
50	Этилстеарат	4,5	–	5,2	5,3	1,1	2,0
	Эфиры других органических кислот:						
51	Метиловый эфир циклогексен - (диметилкоксегексил)-карбоновой кислоты	4,6	0,8	2,2	5,2	6,8	0,3
52	Этилолеат	8,1	3,6	16,5	11,6	7,4	71,0
	Прочие органические соединения:						
53	Дибензофуран	3,3	–	–	4,5	6,2	5,4
54	Трифенилфосфат	7,5	3,2	5,0	5,6	2,6	6,8
55	Метил-трифенилфосфат	2,3	1,1	2,8	4,5	1,1	4,6
56	Диметил-трифенилфосфат	1,0	0,6	1,1	2,1	0,6	2,1
57	Триметил-трифенилфосфат	0,2	–	–	0,5	–	–
58	Нитротолуолы	0,2	0,1	–	0,9	0,8	0,5
59	Альдегиды	18,9	2,3	5,7	21,8	23,5	10,5
60	Спирты высшие	12,1	3,4	1,8	26,5	15,0	6,5

Согласно принятой в России практике качество вод и степень их загрязненности оценивают путем сравнения фактически определенных содержаний загрязнителей с предельно допустимыми их концентрациями (ПДК), значения которых устанавливаются Федеральными санитарными и природоохранными органами. В зарубежной практике наряду с жесткими законодательно нормируемыми максимально допустимыми концентрациями вредных веществ в компонентах окружающей среды для характеристики состояния ее компонентов в конкретных регионах принято использовать такую характеристику, как содержание приоритетных загрязнителей.

В список приоритетных загрязнителей включают химические вещества в соответствии с их токсичностью, распространенностью в данном районе, объемами промышленного производства и использования, устойчивостью по отношению к процессам диссипации и разложения на безвредные продукты, некоторыми аналитическими характеристиками, связанными с особенностями определения данного загрязнителя в природной среде [2]. Поэтому для общей характеристики состояния загрязненности поверхностных вод вообще и вод Верхней Волги в частности мы считаем целесообразным рассматривать содержания не только высокотоксичных веществ, но и тех, для которых нормативы ПДК в настоящее время не определены.

Если сравнить результаты анализов содержаний нефтепродуктов в воде, полученных нами и группой аналитиков НПО <Тайфун> [5], то следует отметить близость полученных результатов. Наблюдаемые расхождения могут быть обусловлены некоторыми особенностями препаративного этапа подготовки образца и естественными пространственными вариациями нефтяного загрязнения речной воды при общем высоком уровне загрязненности.

Общее качество вод Верхней Волги можно оценить от умеренно до сильно загрязненных. При этом качественный состав органических примесей мало варьирует по течению реки. Вследствие активного использования всей акватории реки водным транспортом нефтяное загрязнение повсюду значительно превышает нормы ПДК (0,3 мг/л). Вариации распространения других органических загрязняющих веществ, вероятно, обусловлены распределением локальных источников их поступления в речную систему и транспортом загрязнителей вдоль течения.

1. Heller S. R. // Practical Mass Spectrometry. N.-Y.: Plenum Press, 1979. P. 219 – 240.
2. Shackelford W. W., McGuire J. M. // Spectra. 1986. V. 10. N 4. P. 17 – 21.
3. Перечень временно допущенных к использованию МВИ содержания компонентов в природных и сточных водах. N 13 – 3 – 05/75 от 22.01.88.
4. Охрана природы. Гидросфера. Определение содержания нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК-спектрофотометрии. ОСТ 38.01378 – 85. Москва.
5. Беляев С.П., Ласточкина Л.А., Хомушку Г.М. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 4. С. 497 – 511.

Институт химии нефти СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
25 января 1994 г.

Yu. P. Turov, I. D. Pirogova, P. B. Kadychagov. Analysis of Extractable Organic Pollutants in the Volga River Waters.

Analysis of extractable organic pollutants by GC/MS (EPA Method 625) and optical spectroscopy in the Volga river waters is performed. The pollutants concentrations variation along the river are shown.