

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ФЕНОЛА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА БАЙКАЛ

THE USE OF A FLUOROMETRIC DETECTOR IN LIQUID CHROMATOGRAPHY TO CONTROL PHENOL IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE BAIKAL LAKE

Оптимизированы условия определения фенола с использованием флуориметрического детектора и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для экстрагирования фенола из донных отложений предложена водно-ацетонитрильная смесь (с объемным содержанием ацетонитрила 25%) для максимального извлечения (90-100 %) без разрушения матрицы. Предел обнаружения (отношение сигнал/шум = 3) в пробах донных отложений составил около 1 нг/г. Среднее содержание фенола в донных отложениях фонового участка южной части оз. Байкал (45,0 нг/г, n=5) сравнимо с его уровнем в районах предполагаемых источников загрязнения — полигонов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (36,0 нг/г, n=22), авандельты р. Селенга (31,2 нг/г, n=11) и северного Байкала в районе Байкало-Амурской магистрали (34,5 нг/г, n=17). Минимальные концентрации определены в песчаных отложениях. Корреляционных зависимостей содержания органического углерода и полярного фенола не выявлено.

Ключевые слова: фенол, донные отложения, Байкал, флуориметрический детектор, ВЭЖХ

Optimized are the conditions of detection phenol with the use of a fluorometric detector and a high-performance liquid chromatography. To extract phenol from bottom sediments a water-acetonitrile mixture (with a volumetric content of acetonitrile of 25%) is proposed for maximal extraction (90-100%) without destruction of the matrix. The limit detection (the ratio signal/noise = 3) in the samples of bottom sediments made about 1 ng/g. An average phenol content of the background section of the Lake Baikal southern part (45,0 ng/g, n=5) was comparable with its level in the regions of possible contamination sources — proving grounds of the Baikal pulp and paper plant, avandelta of the Selenga river (31,3 ng/g, n=11) and the Northern Baikal in the region of the Baikal-Amur highway (34,5 ng/g, n=17). Minimal concentrations were determined in sand sediments. No correlation dependencies of organic carbon and polar phenol were found.

Key words: phenol, bottom sediments, Baikal, fluorometric detector, HPLC

И.С. Халиков*, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун»

В.И. Баранов, научный сотрудник, Южное отделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук

I.S. Khalikov*, PhD of Chemical Sciences, leading researcher, Federal State Budgetary Institution «Research and Production Association «Typhoon»

V.I. Baranov, researcher, South Branch of P.P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences

*Адрес для корреспонденции: Khalikov@rpatyphoon.ru

И.С. Халиков и др. // № 1-2 январь-февраль 2019. с. 143–147.

Введение

Правовое регулирование в области охраны оз. Байкал осуществляется федеральным законом Российской Федерации «Об охране озера Байкал», принятым в 1999 году [1]. Важной задачей комплексного мониторинга оз. Байкал, крупнейшего источника питьевой воды, является контроль содержания приоритетных загрязняющих веществ в разных объектах среды, в том числе наблюдений за загрязнением донных отложений в районах сильного

антропогенного воздействия. Такими районами являются зона воздействия в южной части озера бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (**БЦБК**), функционировавшего без перерывов с 1966 по 2009 г. и закрытого в конце 2013 г., авандельты р. Селенга и зона воздействия на севере озера вдоль трассы Байкало-Амурской магистрали (**БАМ**).

Органический загрязнитель фенол (C_6H_5OH) входит в перечень приоритетных загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулиро-

вания в области охраны окружающей среды [2] и находится в списке категории «высокоопасные» для уникальной экологической системы оз. Байкал [1]. Источники его поступления в водные экосистемы могут быть как биогенного, так и антропогенного происхождения. В естественных условиях он образуется при выделении водными растениями и водорослями, а также разложении растительных и животных остатков, гуминовых и фульвокислот, лигнина и других высокомолекулярных органических соединений [3].

Актуальность исследований по определению фенола и его производных в донных отложениях, как одного из важнейших элементов водных экосистем [4], обусловлена с одной стороны его широкой распространенностью и токсичностью, с другой стороны, отсутствием эффективных способов анализа.

В процессах деструкции автохтонного и аллохтонного фенола ключевую роль, по сравнению с физико-химическими процессами, играют микробные консорциумы водных экосистем [5].

Титриметрические и фотометрические методы анализа [6] недостаточно специфичны и чувствительны, и их использование не позволяет обнаруживать это соединение в фоновой концентрации. Из современных методов фенолы чаще всего определяют в объектах природной среды методом газовой хроматографии с получением производных или более удобным для полярных соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (**ВЭЖХ**) [7-19]. Определение методом ВЭЖХ не требует по сравнению с методом газовой хроматографии дополнительной стадии дериватизации.

Известные способы определения фенолов в почвах и донных отложениях предусматривают экстрагирование с применением различных растворителей, водно-органических и водных растворов различной кислотности [7, 9-13, 15, 20-22]. При экстрагировании из почвы кислотными или щелочными водными растворами гумусовые вещества могут деструктурировать и продуцировать фенол, что может приводить к существенному завышению результатов химического анализа [7].

Целью настоящей работы является оценка уровней содержания фенола в донных отложениях озера Байкал с использованием флуориметрического детектора в методе ВЭЖХ.

Материалы и методы исследований

Материалом для исследований являлись 62 пробы донных отложений прибрежной части оз. Байкал: южного Байкала в районе

сброса сточных вод БЦБК и фонового участка, расположенного в 20 км западнее, а также полигонов Селенгинского мелководья и северного Байкала в районе трассы БАМ. Пробы донных отложений на полигонах отбирались в летний период 2016 г. с помощью дночерпателя «Океан» с поверхностного слоя (0-2 см) во время экспедиционных работ ФГБУ «ГХИ» (г. Ростов-на-Дону). Расположение полигонов отбора проб приведено на *рис. 1*. Конкретные точки отбора представлены в рекомендациях [23].

Пробы донных отложений были высушены при температуре не более 40 °С, растерты в фарфоровой ступе до однородного порошка и просеяны через сито диаметром 1 мм.

Оборудование. Для идентификации и количественного определения фенола использовали метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием («RF-20A», $E_{ex}(275\text{ нм})/E_{em}(300\text{ нм})$) и детектором на диодной матрице («SPD-M20A», 230 и 270 нм). Хроматографический анализ проводили на хроматографе «LC-20 Prominence» (Shimadzu, Япония), состоящем из вакуумного дегазатора DGU-20A₃, насоса LC-20AD, автосамплера SIL-20A и термостата CTO-20A. Для разделения веществ применяли обращенно-фазовую колонку Envirosep PP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4 x 2 мм) производства фирмы Phenomenex (США), в условиях изократического элюирования смесью ацетонитрила (для ВЭЖХ, «Компонент-Реактив») и 0,1% раствора фосфорной кислоты (20 % ацетонитрила по объёму), при скорости потока 0,5 мл/мин и температуре колонки 40 °С. Объем вводимой аликвоты — 20 мкл. Время удерживания фенола в этих условиях составляло 3,1 мин.

В качестве стандарта использовали индивидуальный раствор фенола в метаноле (500 мкг/мл) от фирмы Supelco, с содержанием основного компонента 99,9%. Путем последовательных разбавлений готовили градуировочные растворы фенола в 20% ацетонитриле в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,5 мкг/мл. В качестве аналитического сигнала использовали площадь пика.

Гранулометрический анализ донных отложений выполняли методом лазерной дифракции с помощью анализатора размера частиц SALD-2300 (Shimadzu). Органический углерод определяли методом сухого сжигания с использованием анализатора углерода TOC-L CSN и приставки SSM-5000A (Shimadzu).

Пробоподготовка. Выделение фенола из донных отложений (1-2 г) проводили с использованием 10 мл 25% раствора ацетонитрила в воде под действием ультразвука (5 мин; 25 °С). Аликвоту экстракта после центрифугирования

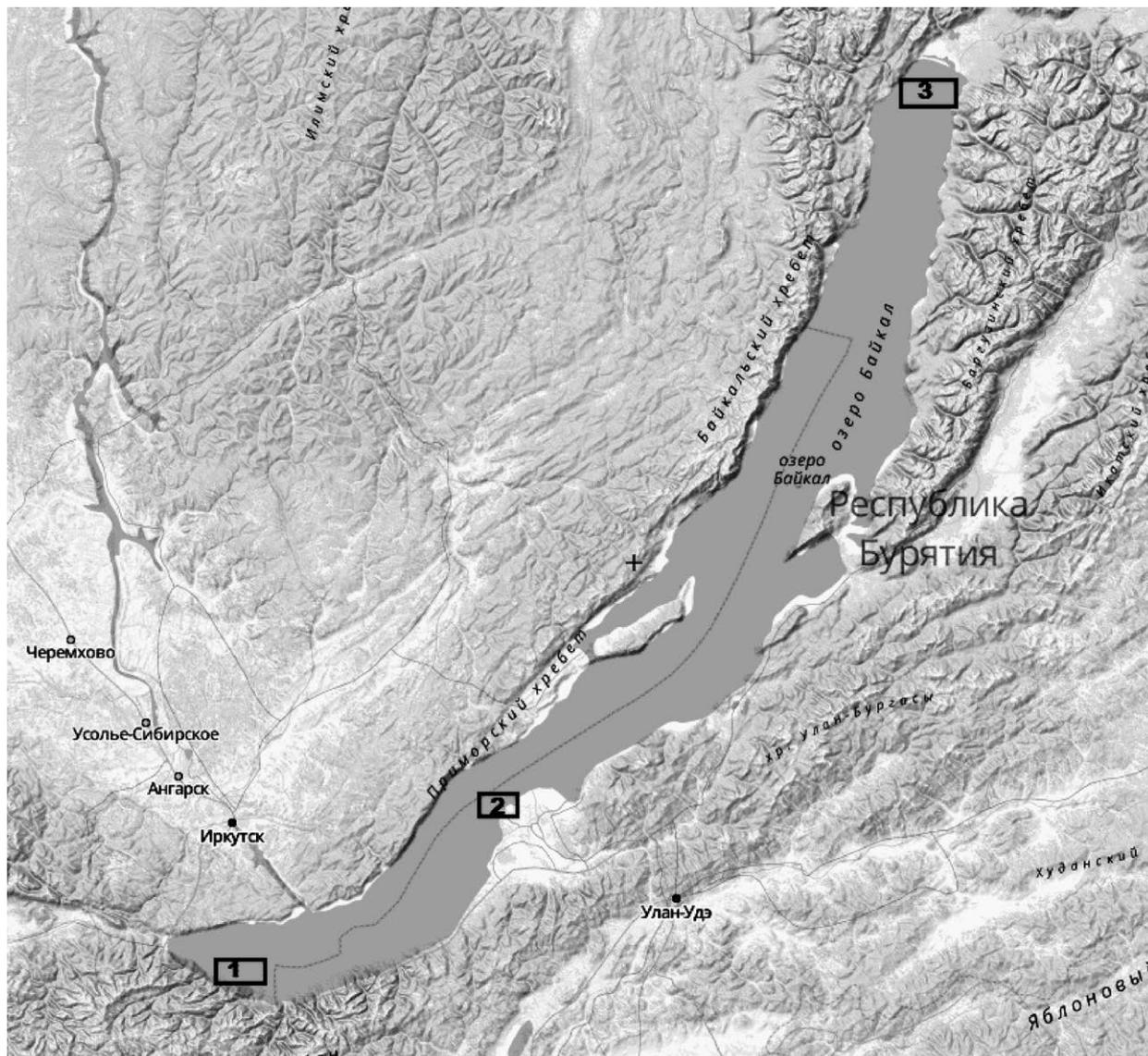


Рис. 1. Карта-схема полигонов отбора проб донных отложений оз. Байкал: 1 — полигон БЦБК и фонового участка, 2 — полигон Селенгинского мелководья, 3 — полигон БАМ.

(5 мин; 5000 об/мин) вводили в хроматографическую систему. Степень извлечения фенола по методу «введено-найдено» составляла от 90 до 100%, значительных матричных эффектов не наблюдалось. Относительная погрешность не превышала 30%. Предел обнаружения фенола (отношение сигнал/шум = 3) в пробах донных отложений с учётом навески составил примерно 1 нг/г.

Результаты и их обсуждение

Анализ гранулометрического состава показал преобладание алевритовых фракций (0,01-0,10 мм) над пелитовыми (размер частиц <0,01 мм) в донных отложениях обследуемых прибрежных районов оз. Байкал. Среднее содержание алевритовых фракций в пробах

полигонов составляло от 52 до 59%, а пелитовых — от 6 до 9%.

Результаты по средней концентрации органического углерода ($C_{орг}$) и фенола и интервалам их значений в донных отложениях обследованных полигонов оз. Байкал в 2016 г. приведены в табл. 1.

Содержание $C_{орг}$ уменьшалось в прибрежных местах и увеличивалось в более глубоководных местах с преобладанием мелкодисперсных фракций в условиях ослабления гидродинамической активности. Минимальные величины $C_{орг}$ зафиксированы в песках с преобладанием фракции ($d > 0,1$ мм). Содержание $C_{орг}$ в донных отложениях обследуемых полигонов оз. Байкал было тесно связано с их гранулометрическим составом.

Максимальная концентрация фенола (107 нг/г) была выявлена в одной из проб ила рай-

Таблица 1

Содержание фенола и органического углерода в донных отложениях оз. Байкал (2016 г.)

Район отбора, количество проб (n) и определений	Среднее содержание $C_{орг}$ %	Средняя концентрация фенола, нг/г	Минимальная концентрация фенола, нг/г	Максимальная концентрация фенола, нг/г
Полигон БАМ, n=17	2,2 (0,2-5,1)	34,5±17,3	4,8	67,2
Полигон селенгинского мелководья, глубина до 50 м, n=11	1,5 (0,2-2,7)	31,2±11,1	16,2	46,0
Полигон БЦБК, глубина до 50 м, n=7	1,6 (0,1-2,4)	16,9±11,5	4,2	36,5
Полигон БЦБК, глубина более 50 м, n=22		36,0±26,1	3,5	107
Фоновый участок южного Байкала, 20 км от БЦБК, глубина более 50 м, n=5	1,7 (0,9-2,6)	45,0±20,2	26,3	67,2

она БЦБК. Содержание фенола в настоящее время в донных отложениях российскими нормативными документами не регламентируется.

Среднее содержание его в донных отложениях полигона БЦБК с глубиной более 50 м было примерно в 2 раза выше по сравнению с мелководными образцами этого района. Минимальные концентрации фенола определены в пробах песчаных отложений. Следует отметить, что содержание в фоновых пробах южной части оз. Байкал, удаленных примерно на 20 км от полигона БЦБК, сравнимо с его уровнем в районах источников загрязнения. Близкое содержание этого загрязнителя в донных отложениях обследуемых полигонов оз. Байкал свидетельствует о сходстве условий осадконакопления и трансформации органического вещества.

Корреляционных зависимостей содержания органического углерода и фенола в донных отложениях обследуемых полигонов оз. Байкал не выявлено.

На фоне природной пространственно-временной изменчивости его концентраций в донных отложениях в настоящее время не представляется возможным оценка антропогенного влияния. По-видимому, Байкал, успешно справляется с текущим уровнем этого загрязняющего вещества, благодаря своему самоочищающему потенциалу, связанному с гидрофизи-

ческими, гидрохимическими и биологическими особенностями.

Заключение

Определены условия идентификации и количественного определения фенола методом ВЭЖХ. Установлено, что данный метод с использованием флуориметрического детектора позволяет достичь предела обнаружения фенола в донных отложениях до 1 нг/г. Метод обладает высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью. Последовательное соединение детектора на диодной матрице и флуориметрического детектора является мощным инструментом для надежного и чувствительного определения фенола методом ВЭЖХ.

Содержание фенола в донных отложениях в районах антропогенного воздействия, таких как БЦБК, авандельты р. Селенга, БАМа и фонового района в южном Байкале схожи между собой. Антропогенного влияния на естественный уровень фенола в донных отложениях в рамках данной работы не обнаружено.

Необходимо проведение регулярных наблюдений за состоянием и загрязнением экосистемы озера и оценка изменений фенола, происходящих в воде и донных отложениях Байкала.

Литература

1. Правительство РФ. Федеральный закон №94-ФЗ от 01.05.1999 (ред. от 28.06.2014). «Об охране озера Байкал», 1999. Электронный ресурс: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102059482>.
2. Правительство РФ. Распоряжение Правительства РФ от 8 июля 2015 г. №1316-р. «Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются методы государственного регулирования в области ох-

раны окружающей среды», 2015. Электронный ресурс: <http://legalacts.ru/doc/rasporjazhenie-pravitelstva-rf-ot-08072015-n-1316-r/>.

3. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 392 с.
4. Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
5. Батоев В.Б. Стойкие органические загрязнители и их микробная деструкция в бассейне озера Байкал. Автореф. дис. докт. биол. наук. Байкальский институт природопользования СО РАН, 2005. 30 с.

6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 447 с.
7. Груздев И.В. Экстрагирование и определение фенола в почве методом газовой хроматографии / И.В. Груздев, О.М. Зуева, Е.С. Титова, В.В. Сталюгин, Б.М. Кондратенко // Аналитика и контроль. 2018. Т.22, №1. С. 44-50.
8. Медведев Е.И. Поверхностно-слоистые угольно-фторопластовые сорбенты в процессах концентрирования фенольных соединений из водных растворов / Е.И. Медведев, О.В. Родинков // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т.17, №1. С. 110-116.
9. Alonso M. Determination of priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry / M. Alonso, D. Puig, I. Silgoner, M. Grasserbauer, D. Barcelo // J. Chromatogr. A. 1998. V. 823, №1-2. P. 231-239.
10. Baciocchi R. Fast determination of phenols in contaminated soils / R. Baciocchi, M. Attina, G. Lombardi, M.R. Boni // J. Chromatogr.A. 2001. V. 911, №1. P. 135-141.
11. Czaplicka M. Determination of phenols and chlorophenols in bottom sediments // Chromatographia. 2001. V. 53. P. 470-473.
12. Dean J.R. Accelerated solvent extraction of phenols from soil / J.R. Dean, A. Santamaria-Rekondo, E. Ludkin // Analytical Communications. 1996. V. 33. P. 413-416.
13. Egizabal A. Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs / A. Egizabal, O. Zuloaga, N. Etxebarria, L.A. Fernandez, J.M. Madariaga // Analyst. 1988. V.123. P. 1679-1684.
14. Feng Q.-Z. Molecularly imprinted solid-phase extraction combined with high performance liquid chromatography for analysis of phenolic compounds from environmental water samples / Q.-Z. Feng, L.-X. Zhao, W. Yan, J.-M. Lin, Z.-X. Zheng // Journal of Hazardous Materials. 2009. V.167. P.282-288.
15. Kronholm J. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis in analysis of phenolic compounds extracted from solid matrices with pressurized hot water / J. Kronholm, P. Revilla-Ruiz, S.P. Porras, K. Hartonen, R. Carabias-Martinez, M.L. Riekkola // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1022, №1-2. P. 9-16.
16. Morais P. Extraction and preconcentration techniques for chromatographic determination of chlorophenols in environmental and food samples / P. Morais, T. Stoichev, M. Clara, P. Basto, M. Teresa, S.D. Vasconcelos // Talanta. 2012. V. 89. P. 1-11.
17. Vermeulen A. Evaluation of a dedicated gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of phenols in water / A. Vermeulen, K. Welvaert, J. Vercammen // Journal of Chromatography A. 2005. V.1071, №1-2. P. 41-46.
18. Zhang P.-P. Determination of phenols in environmental water samples by two-step liquid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography / P.-P. Zhang, Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng // Talanta. 2011. V. 85. P. 2581-2586.
19. Сурсякова В.В. Разработка методик определения фенолов в питьевой и природной водах методами капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии / В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2010. Т.3, №3. С. 268-277.
20. Коренман Я.И. Извлечение и газохроматографическое определение фенола и крезолов в почве / Я.И. Коренман, И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко // Ж. аналит. химии. 2001. Т. 56, №2. С. 188-191.
21. Santana C.M. An environmentally friendly method for the extraction and determination of priority phenols in soils using microwave-assisted micellar extraction / C.M. Santana, Z.S. Ferrera, J.J.S. Rodriguez // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2005. V. 382, №1. P. 125-133.
22. Wang L. An organic solvent-free microwave-assisted extraction some priority pollutants of phenols in lake sediments / L. Wang, W. Huang, X. Shao, X. Lu // Analytical sciences. 2003. V.19. P. 1487-1490.
23. Росгидромет. Р 52.24.815-2014. Рекомендации. Организация и проведение отбора проб донных отложений и зообентоса в озере Байкал для определения в них содержания полициклических ароматических углеводородов и хлорорганических пестицидов. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2014. 10 с.