

Применение магнитных сорбентов, модифицированных молекулярно импринтированными полимерами, для скрининга фенольных ксеноэстрогенов

***А.С. Губин¹, П.Т. Суханов¹, А.А. Кушнир¹, Х.С. Шихалиев²,
М.А. Потапов²**

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Российская Федерация, 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Российская Федерация, 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

*Адрес для переписки: Губин Александр Сергеевич, E-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в редакцию 20 января 2023 г., после доработки - 22 февраля 2023 г.

Предложен способ определения фенольных ксеноэстрогенов – химических веществ, разрушающих эндокринную систему (EDC): 4-октилфенола (ОФ), 4-нонилфенола (НЛФ) и бисфенола А (БФА) в донных отложениях и речных водах с предварительным концентрированием на магнитных сорбентах, функционализированных полимерами с молекулярными отпечатками. В концентратах EDC переводили в дериваты по реакции с уксусным ангидридом, которые определяли методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Правильность определения оценивали методом «введено-найдено».

Применение молекулярно импринтированных полимеров позволяет определить в сточной воде до 5 нг/л НЛФ и по 6 нг/л ОФ и БФА. В донных отложениях предел определения на порядок хуже и составляет 100 нг/кг (НЛФ) и по 150 нг/кг (ОФ, БФА). Уменьшение чувствительности обусловлено высокой загрязненностью донных отложений и усилением матричных эффектов. Наибольшее мешающее влияние оказывают примеси продуктов деградации гуминовых кислот, ПАВ и нефтепродукты. Способ апробирован на примере скрининга EDC в водах и донных отложениях Воронежского водохранилища. В качестве точек отбора выбраны участки вблизи неорганизованного сброса неочищенных сточных вод и вблизи сброса сточных вод городских очистных сооружений. Установлено максимальное содержание в речных водах 340, 1140 и 140 нг/л и в донных отложениях – 6.9, 10.7 и 5.8 мкг/кг соответственно ОФ, НЛФ, БФА.

Ключевые слова: фенольные ксеноэстрогены, бисфенол А, 4-октилфенол, 4-нонилфенол, концентрирование, молекулярно импринтированные полимеры, определение.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 1, pp. 32-41

DOI:10.15826/analitika.2023.27.1.003

Application of magnetic sorbents modified with molecular imprinted polymers for screening of phenolic xenoestrogens

***A.S. Gubin¹, P.T. Sukhanov¹, A.A. Kushnir¹, Kh.S. Shikhaliev², M.A. Potapov²**

¹Voronezh State University of Engineering Technologies
19 Revolutsii Av. 394036, Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., 394018, Voronezh, Russian Federation

*Corresponding author: Gubin Alexander Sergeevich, E-mail: goubinne@mail.ru

Submitted 20 January 2023, received in revised form 22 February 2023

A new method for the determining phenolic xenoestrogens, chemicals that destroy the endocrine system (EDC), i.e., 4-octylphenol (OP), 4-nonylphenol (NLP) and bisphenol A (BPA), in sediments and river waters with preliminary concentration on magnetic sorbents functionalized by polymers based on molecular imprints is proposed. were determined In the concentrates EDC were converted to derivatives by reaction

with acetic anhydride and then determined by gas chromatography in combination with mass spectrometry (GC-MS). The accuracy of the determination was evaluated by the “added–found” method.

Use of the molecular imprinted polymers allows determining up to 5 ng/l NLP and 6 ng/l OP and BFA in wastewaters. In bottom sediments, the limit of determination was 100 ng/kg for NLP and 150 ng/kg for OP or BFA. The decrease in sensitivity was due to the high contamination of bottom sediments and increased matrix effects. Products of degradation of humic acid, surfactants and petroleum products have the greatest interfering effect. The method was tested on EDC screening in waters and bottom sediments of the Voronezh reservoir. Sites near the unorganized discharge of wastewaters and near the discharge of municipal wastewater treatment plants were selected as sampling points. The maximum concentrations of OP, NLP and BFA found in the river waters were 335, 1138 and 144 ng/l, respectively, and in the bottom sediments were 6.9, 10.7 and 5.9 µg/kg, respectively.

Keywords: phenolic xenoestrogens, bisphenol A, 4-octylphenol, 4-nonylphenol, concentration, molecularly imprinted polymers, determination

ВВЕДЕНИЕ

Химические вещества, разрушающие эндокринную систему (*endocrine-disrupting chemicals*, **EDC**), могут быть природного (фитоэстрогены) и синтетического происхождения (пестициды и фармацевтические препараты). Вне зависимости от генезиса этих веществ функции эндокринной системы организмов могут нарушаться даже при их незначительных концентрациях [1]. В связи со структурными сходствами (рис. 1а) с природными эстрогенами (например, 17-β-эстрадиолом, рис. 1б) особую опасность представляют фенольные ксеноэстрогены [бисфенол А (**БФА**), 4-нонилфенол (**НЛФ**) и 4-октилфенол (**ОФ**)]. При попадании в организм человека EDC действуют как естественный гормон [2] (их структура считается ключом к связыванию с рецептором эстрогена). Этот эффект обнаружен в различных органах и тканях человека (кровь, печень, селезенку и почки). Также установлено мутагенное и тератогенное действие EDC [3]. Фенольные ксеноэстрогены признаны научным сообществом соединениями, вызывающими беспокойство [4, 5].

Поступление БФА в водные экосистемы происходит за счет утечек со свалок, сброса сточных

вод с городских очистных сооружений, деградации или горения полимерных изделий [6]. НЛФ и ОФ являются сырьем для неионогенных поверхностно-активных веществ (полиэтоксилатов), которые используются в промышленных моющих средствах [7] и при очистке сточных вод превращаются в

Таблица 1

Содержание бисфенола А (БФА), 4-нонилфенола (НЛФ) и 4-октилфенола (ОФ) в водных объектах.

Table 1

Concentrations of bisphenol A, 4-nonylphenol, and 4-octylphenol in water

Аналит	Место отбора проб	Установленная концентрация (нг/л)	Литература
БФА ОФ НЛФ	Реки Тамагава и Сумидагава (Токио, Япония)	0.1-285	[2]
БФА	Река Бентонг (штат Пахан, Малайзия)	1.13-5.52	[9]
БФА ОФ НЛФ	Река Хайхэ (Тяньцзинь, Китай)	18-106	[10]
ОФ НЛФ	Природный заповедник Май По (Гонконг)	14.3-2591	[11]
БФА ОФ НЛФ	Суббассейн реки Франсиско (штат Минас-Жерайс, Бразилия)	103.2-1587.8	[12]
БФА ОФ НЛФ	Устье реки Мондего (Португалия)	1.1-880.0	[13]
ОФ НЛФ	Сточные воды городских, сельских, животноводческих, коммерческих и больничных очистных сооружений Иран	1.2-718.1	[14]
БФА ОФ НЛФ	Станции очистки сточных вод (Лас-Пальмас-де-Гран-Канария, Испания)	10-1200	[15]

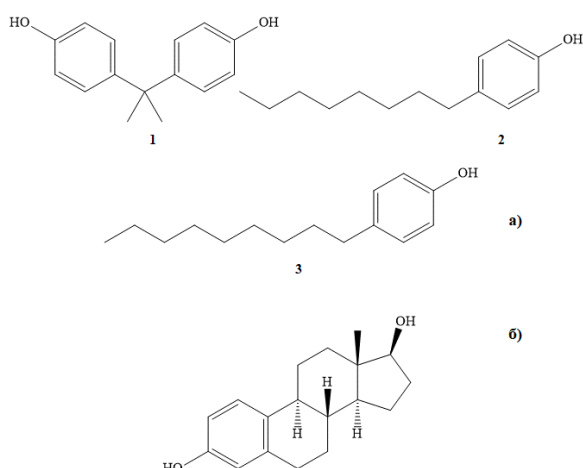


Рис. 1. Структурные формулы фенольных ксеноэстрогенов (а): бисфенол А (1), 4-октилфенол (2), 4-нонилфенол (3) и 17-β-эстрадиола (б)

Fig. 1 Structural formulas of phenolic xenoestrogens (a): bisphenol A (1), 4-octylphenol (2), 4-nonylphenol (3) and (b): 17-β-estradiol.

ксеноэстрогены [2]. Эмиссия в водные объекты происходит за счет применения детергентов в быту, строительстве, промышленности, косметических средствах, красках [8].

Содержание БФА, ОФ, НЛФ варьируется от 0.1 до 1590 нг/л (табл. 1) [9 - 15]. При этом в природных водах концентрации EDC значительно ниже, чем в донных отложениях (их гидрофобная матрица способствует накоплению EDC). Например, содержание ОФ и НЛФ в поверхностном слое донных отложений достигает 20700 нг/кг [16].

Важность методов пробоподготовки возрастает в связи с тем, что для определения аналитов на уровне микроконцентраций проводятся трудоемкие эксперименты, требующие больших объемов проб, а для повышения эффективности извлечения аналитов из проб необходимы подходящие сорбенты. Перспективным направлением в пробоподготовке является применение молекулярно импринтированных полимеров (МИП), где селективное извлечение достигается использованием в качестве молекул-темплатов соответствующих аналитов. [17].

Цель работы – разработка способа скрининга фенольных ксеноэстрогенов (БФА, ОФ, НЛФ) в донных отложениях и речных водах с предварительным концентрированием на магнитных сорбентах, функционализированных полимерами на основе МИП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты, растворы, аппаратура. Для приготовления стандартных растворов НЛФ, ОФ и БФА применяли стандартные образцы для газовой хроматографии (Sigma-Aldrich). Для приготовления растворов применял бидистиллированную и деионизированную воду (ГОСТ 58144-2018, Тимерхан®, РФ). При подкислении и подщелачивании растворов использовали HCl и NaOH (ч.д.а, Ленреактив, РФ). Дериватизацию проб для газохроматографического определения проводили по реакции уксусным ангидридом (ос.ч., Fisher Chemical, США). В качестве вспомогательных реагентов при дериватизации применяли K_2CO_3 и NaCl (ч.д.а., Ленреактив, РФ). Для извлечения дериватов использовали этилацетат (99% чистого вещества, Элтемикс, РФ). Десорбцию веществ проводили ацетоном (99.9% чистого вещества, Пущинские лаборатории, РФ).

Упаривание концентратов выполняли на испарительном концентраторе в токе азота EvaPor (Пущинские Лаборатории, РФ). Перемешивание растворов осуществляли верхнеприводной мешалкой MXB-S3500L (Тайвань). Для взвешивания применяли весы лабораторные ВЛТЭ-510Т (Весовые Технологии, РФ) и аналитические Vibra AF 225DRCE (Vibra, Япония). Магнитную сепарацию проводили при помощи неодимового магнита (магнитная индукция 1.49 Тл, ПО «Альт», РФ). Измельчение образцов донных отложений проводили на лабораторной мельнице (Pulverisette 5 classic line, Fritsch, Германия) шарами из оксида циркония. Определение фенолов

осуществляли на хроматографе Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD.

Синтез наночастиц магнетита (Fe_3O_4) проводили также, как в работе [18].

Синтез молекулярно импринтированных сорбентов. Способы получения и свойства магнитных молекулярно импринтированных на основе N-винилпирролидона (МИП) и неимпринтированных полимеров (НИП) представлены в работах [19, 20]. В качестве магнитного ядра использовали наночастицы магнетита (Fe_3O_4), функциональный мономер – N-винилпирролидон (НВП), сшивающий агент – этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА). Синтез проводили в два этапа: сначала модифицировали поверхность Fe_3O_4 метакрилоксипропилтриметоксисилоном ($Fe_3O_4@MOTC$), а затем проводили суспензионную полимеризацию НВП в присутствии ЭГДМА, додецилсульфоната натрия, БФА, ОФ или НЛФ (темплаты) и частиц $Fe_3O_4@MOTC$. НИП получали аналогичным способом только в отсутствие темплатов в реакционной смеси. Алгоритм синтеза сорбента и применяемые реактивы приведены в работах [18 - 20]. Получали сорбенты с молекулярными отпечатками темплатов НЛФ (МИП-НЛФ), ОФ (МИП-ОФ) и БФА (МИП-БФА). Свойства полученных сорбентов представлены в табл. 2, 3.

Отбор проб. Пробы воды и донных отложений отбирали в черте г. Воронежа в различных зонах Воронежского водохранилища: в точках 1 – 3 (не-

Таблица 2

Свойства синтезированных молекулярно импринтированных полимеров (МИП)

Table 2

The properties of molecularly imprinted polymers

Сорбент	Q^{max} (mg/g)	Намагни- ченность на- сыщения, э.м.е./г	Удельная пло- щадь поверхно- сти S, м ² /г	
			МИП	НИП
МИП-БФА	250.0	32-35	125	77
МИП-НЛФ	227.3		109	74
МИП-ОФ	217.4		94	82

Таблица 3

Степени извлечения и импринтинг-факторы при сорбции фенолов

Table 3

Recoveries and imprinting factors in the sorption of phenols

Вещество	Степень извлечения R, %		Имприн- тинг-фак- тор, IF
	МИП*	НИП	
БФА	96±1	77±1	7.1
НЛФ	92±1	84±1	2.2
ОФ	91±1	82±2	2.2

Примечание: *) – для фенола на соответствующем магнитном полимере с отпечатком этого же фенола.

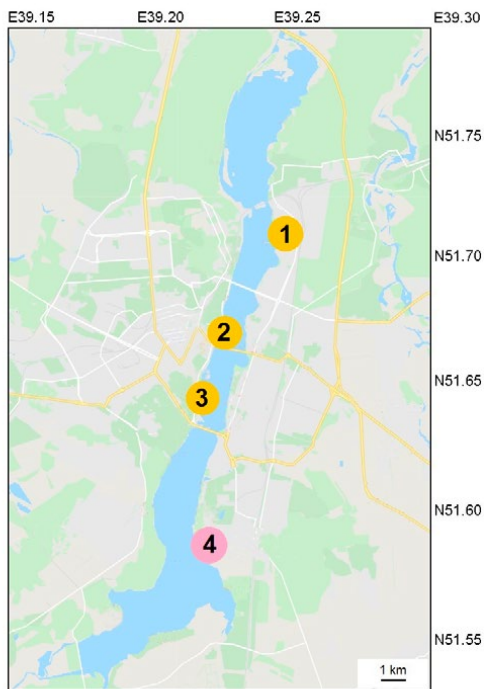


Рис. 2. Точки отбора проб воды и донных отложений.

Fig. 2. Sampling points of water and sediments.

организованный сток из частной жилой застройки) и точке 4 (организованный сток в районе сброса левобережных очистных сооружений). Схема расположения точек отбора приведена на рис. 2. Пробы воды (1 л) отбирали непосредственно в месте выпуска, а также на удалении от выпуска, где

течение приобретает устойчивый ламинарный режим. В этих же точках проводили отбор пробы донного отложения (1 кг). Донные отложения при большой толщине отбирали послойно. Затем высушивали на воздухе при комнатной температуре, смешивали и измельчали на шаровой мельнице.

Подготовка образцов. Воду отстаивали, затем фильтровали через тefлоновый фильтр с размером пор 45 мкм, от фильтрата отбирали 60 мл и подкисляли концентрированной HCl до pH 3. Донные отложения высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали на шаровой мельнице, взвешивали 20 г и добавляли 25 мл бидистиллированной воды, концентрированный раствор NaOH (до pH ~ 12), перемешивали 2 ч. Отстаивали, отбирали 20 мл раствора и подкисляли концентрированной HCl до pH 3.

Концентрирование с применением магнитных сорбентов. К 20 мл подготовленной пробы речной воды (или раствора после десорбции фенолов из донных отложений) добавляли 0.05 г МИП с молекулярным отпечатком соответствующего фенола и перемешивали 20 мин. Сорбент отделяли методом магнитной сепарации, помещали в пробирку, добавляли 1 мл ацетона и перемешивали 10 мин. Ацетоновый экстракт сливали в полипропиленовую пробирку типа Эппендорф и упаривали до 0.1 мл. Добавляли 0.5 мл деионизованной воды, 0.5 мл раствора K_2CO_3 с массовой долей 5%, 0.7 мл уксусного ангидрида, 0.5 г хлорида натрия и 1 мл этилацетата. Перемешивали полученную смесь, выдерживали до расслоения, отбирали этилацетатный экстракт (0.1 мл) и инжeктировали его в хроматограф (рис. 3).

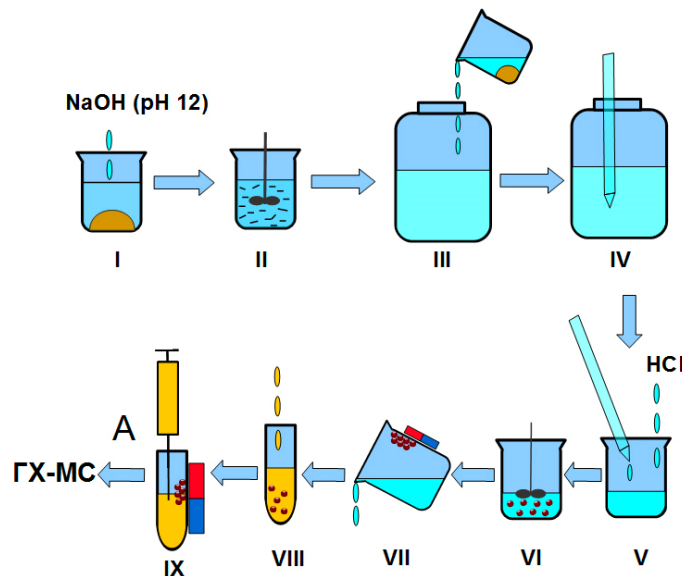


Рис. 3. Схема анализа донных отложений: I – добавление NaOH, II – перемешивание, III – отделение щелочного раствора, IV – отбор пробы (объем 20 мл), V – подкисление до pH 3, VI – добавление магнитного сорбента, перемешивание, VII – отделение сорбента, VIII – десорбция ацетоном, IX – отбор ацетонового экстракта, A – упаривание и дериватизация.

Fig. 3. Scheme of sediments analysis: I – NaOH addition; II – stirring; III – separation of alkaline solution; IV – sampling (20 ml); V – acidification to pH 3; VI – addition of magnetic sorbent and stirring; VII – separation of sorbent; VIII – desorption with acetone; IX – sampling acetone extract; A – evaporation and derivatization with acetic anhydride.

Таблица 4

Параметры идентификации фенолов при анализе концентратов методом ГХ-МС/МС

Table 4

Parameters for the identifications of phenols

Вещество	Время удерживания t_R , мин	Характеристические пики, m/z
ОФ	9.82	107, 206, 248
НЛФ	11.38	107, 220, 262
БФА	20.07	213, 228, 270

Для оценки правильности полученных результатов определения применяли метод «введено-найдено», добавляя известное количество EDC к образцу воды или донных отложений, полученных из фоновой местности с минимальным антропогенным воздействием (оз. Тальниковое, Хоперский заповедник). При анализе донных отложений к высушенному образцу донных отложений добавляли известное количество аналитов в ацетоне.

Определение методом ГХ-МС проводили в следующем режиме: объем пробы – 1.0 мкл, деление потока – 30:1, колонка HP-5MS UI (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), неподвижная фаза – (5 % фенил)-метилполисилоксан. Газ-носитель – гелий (1.0 мл/мин), температура узла ввода пробы 280 °С, температура источника ионов масс-детектора 250 °С. Применяли программированное изменение температуры колонки: стартовая температура составляла 150 °С, затем ее поднимали до 250 °С со скоростью 5 °С/мин и удерживали 20 мин. Электронная ионизация выполнялась электронами с энергией 70 эВ. Сканирование проводили по полному ионному току в диапазоне массовых чисел m/z от 35 до 600 Да. В режиме

мониторинга использовали характеристические фрагментарные ионы с временами удерживания, приведенными в табл. 4 [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные сорбенты на основе МИП (табл. 2, 3) позволяют извлекать 91 – 96 % аналитов из водных растворов, при этом сорбционные емкости (Q^{\max}) достигают 217 – 250 мг/г. Наибольшая селективность МИП установлена с шаблоном БФА. Намагниченность насыщения составляет 32 – 35 э.м.е./г и позволяет эффективно осуществлять магнитную сепарацию при проведении концентрирования.

При использовании НИП для концентрирования EDC их пределы обнаружения в водных растворах составляют 50, 60 и 300 нг/л соответственно для НЛФ, ОФ и БФА (табл. 5). Хроматограмма концентратов донных отложений, полученных с использованием НИП, представлена на рис. 4а. Многие пики примесей интенсивны, что обуславливает увеличение матричных эффектов и снижение чувствительности метода. Наиболее интенсивны пики фенола ($t_R = 6.78$ мин), 4-хлорфенола ($t_R = 8.95$ мин), 2,4-дихлорфенола ($t_R = 12.89$ мин). Пик с $t_R = 28.10 - 28.25$ мин соответствует неразделенным углеводородам C_{15} и C_{16} .

Синтезированные сорбенты на основе МИП существенно увеличивают степень извлечения по сравнению с НИП. Чем выше значение импринтинг-фактора (IF), тем больше достигается извлечение целевого компонента [19]. Если сравнить результаты определения с применением ГХ-МС, полученные после концентрирования с применением МИП и НИП, то можно отметить несколько принципиальных отличий.

Значительно возрастает интенсивность хроматографического пика целевого компонента, для

Таблица 5

Результаты определения фенолов методом «введено-найдено» в водных растворах с применением НИП ($n = 3, P = 0.95$)

Table 5

Determination of phenols by added-found test using non-imprinted polymer ($n = 3, P = 0.95$)

Аналит	Введено, нг/л	Найдено, нг/л	$s_r, \%$	ПО, нг/л	$P_{опр},$ нг/л	Диапазон линейности градуировочного графика, нг/л
НЛФ	50	*	-	15	50	50 – 1400 ($r^2 = 0.997$)
	100	90±9	10.0			
	500	480±25	4.5			
	1000	990±30	3.1			
ОФ	50	*	-	20	60	60 – 1500 ($r^2 = 0.995$)
	100	87±9	11.2			
	500	470±30	4.6			
	1000	990±25	3.1			
БФА	50	-	-	100	300	300 – 4500 ($r^2 = 0.995$)
	100	*	-			
	500	450±35	5.9			
	1000	970±40	3.5			

Примечание: здесь и далее в табл. 6 – 8: ПО – предел обнаружения, $P_{опр}$ – предел определения, * – ниже $P_{опр}$; r^2 – коэффициент линейной корреляции

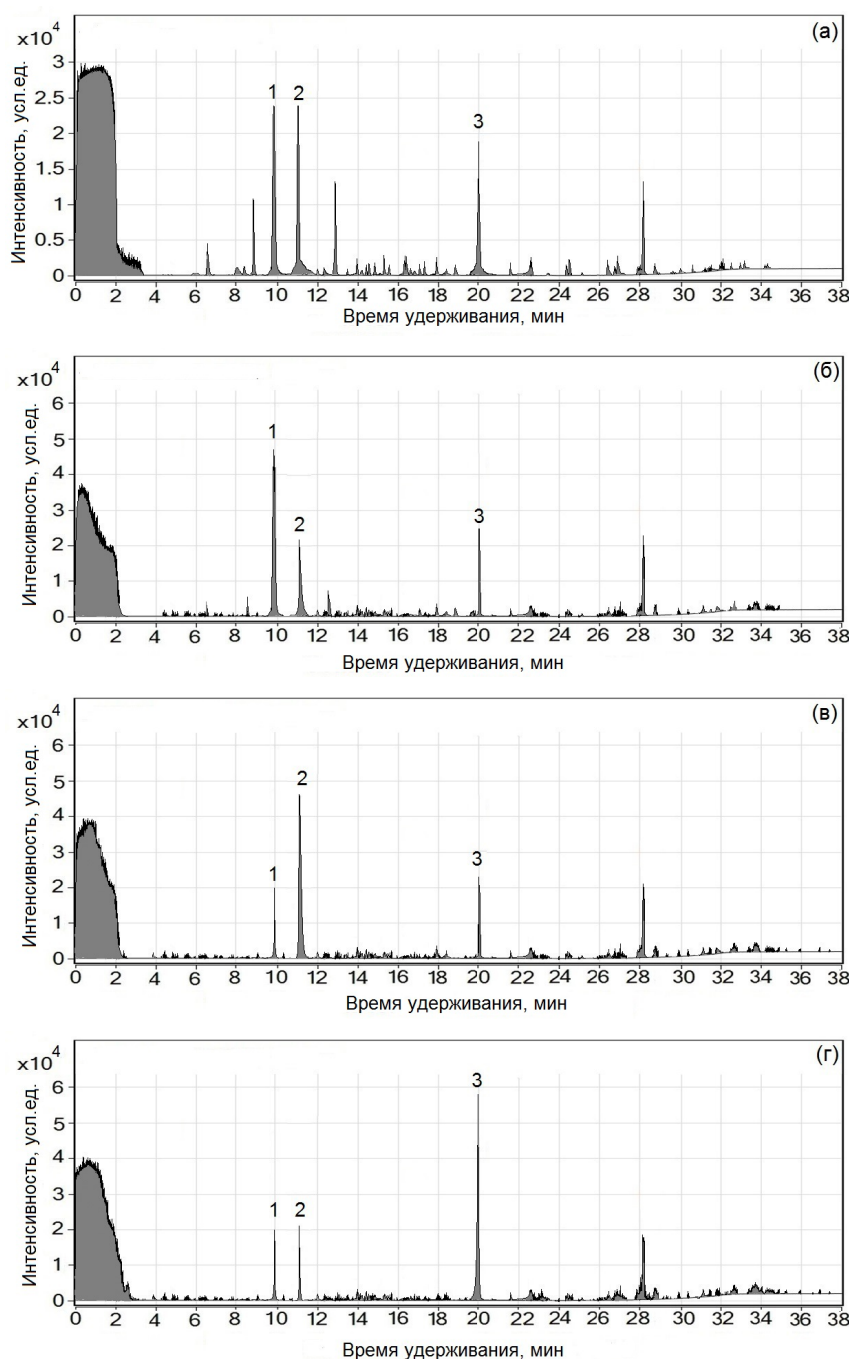


Рис. 4. Хроматограммы модельных смесей фенолов с предварительным концентрированием с применением НИП (а), МИП-ОФ (б), МИП-НЛФ (в), МИП-БФА (г). Идентификация хроматографических пиков: 1 – ОФ, 2 – НЛФ, 3 – БФА.

Fig. 4. Chromatograms of model mixtures of phenols with preliminary concentration using non-imprinted polymer (a), polymer with octylphenol fingerprints (b), polymer with nonylphenol fingerprints (c), and polymer with bisphenol A fingerprints (d). Peaks on the chromatograms: 1 – OP, 2 – NLP, 3 – BPA.

извлечения которого применяли магнитный сорбент с соответствующим молекулярным отпечатком. На хроматограмме, полученной после концентрирования с применением МИП-ОФ (рис. 4б), установлено значительное увеличение площади пика, соответствующего ОФ. Снижаются матричные эффекты, уменьшается интенсивность пиков примесей (за исключением пиков нефтепродуктов) и других фенолов. Аналогичная закономерность установлена при применении МИП-НЛФ (рис. 4в). Площадь пика

НЛФ возрастает, интенсивность остальных пиков снижается.

БФА при извлечении МИП-БФА характеризуется максимальным $IF = 7.1$ (рис. 4 г). По сравнению с извлечением на НИП аналитический сигнал увеличивается более, чем в 8 раз. Аддитивный эффект увеличения аналитического сигнала и снижения сигнала примесей в пробе приводит к возрастанию чувствительности определения БФА по сравнению с концентрированием на НИП (более чем в 50 раз), а

Таблица 6

Результаты определения фенолов методом «введено-найдено» в водных растворах с применением МИП ($n = 3$, $P = 0.95$)

Table 6

Determination of phenols by added-found test using molecularly imprinted polymers ($n = 3$, $P = 0.95$)

Аналит	Введено, нг/л	Найдено, нг/л	s_r , %	ПО, нг/л	$P_{опр.}$ нг/л	Диапазон линейности градуировочного графика, нг/л
НЛФ	10	9.0±1.3	11.5	1.5	5.0	5.0 – 1800 ($r^2 = 0.996$)
	50	47±5	10.2			
	100	95±7	7.8			
	500	500±20	3.3			
	1000	1050±20	2.5			
ОФ	10	8.9±1.4	12.0	2.0	6.0	6.0 – 1500 ($r^2 = 0.997$)
	50	45±6	10.7			
	100	94±7	7.8			
	500	500±20	3.5			
	1000	1020±20	2.5			
БФА	10	9.0±1.4	11.6	2.0	6.0	6.0 – 1400 ($r^2 = 0.997$)
	50	46±6	10.2			
	100	93±7	7.8			
	500	480±20	3.3			
	1000	1050±25	2.8			

Примечание: здесь и далее (табл. 7, 8) концентрирование НЛФ, ОФ, БФА проводили соответственно МИП-НЛФ, МИП-ОФ, МИП-БФА.

при определении 4-НЛФ и 4-ОФ предел обнаружения снижается почти в 10 раз (табл. 6).

Основными мешающими компонентами при определении EDC являются продукты микробиологического распада гуминовых и фульвокислот с образованием фенолкарбоновых кислот различной молекулярной массы [22], которые легко дериватизируются уксусным ангидридом. Время их удерживания в зависимости от величины фрагмента кислоты изменяется от 4 до 35 мин. При анализе вод незначительное мешающее влияние оказывают синтетические ПАВ (в основном лаурилсульфонат). Применение МИП существенно нивелирует матричные эффекты.

Чувствительность определения изучаемых аналитов в природных водах в 10 и более раз выше, чем в донных отложениях, что обусловлено большей загрязненностью последних и значительными матричными эффектами. Пределы обнаружения в водных объектах при применении МИП (перед определением методом ГХ-МС) составляют для НЛФ 1.5 нг/л и 2 нг/л – ОФ и БФА (табл. 7). В донных отложениях 30 нг/кг для НЛФ и 50 нг/кг – ОФ и БФА.

Правильность определения проверяли методом «введено-найдено» (табл. 5 – 7). При определении EDC водах в области низких концентраций (10 – 100 нг/л) получаются заниженные на 5 – 10 % результаты. Это можно объяснить сорбцией EDC на примесях (гуминовых кислотах и фульвокислотах), присутствующих в виде взвешенных веществ в воде и не до конца удаляемых фильтрованием, а также экстракцией EDC в капли нефтепродуктов, содержание

которых в водах относительно велико. Вероятно, оба процесса протекают в незначительной степени, однако заметны на фоне ультрамикроразбавлений. При увеличении концентраций EDC найденные количества вещества соответствуют введенным. В некоторых случаях получаются незначительно завышенные результаты. Аналогичные закономерности установлены для донных отложений: в области низких концентраций (0.5 – 1.0 мкг/кг) получаются заниженные на 2 – 8 % результаты. При концентрациях более 1 мкг/кг показатель правильности близок к 100 %.

Установлено, что в большинстве проб воды, взятых вблизи источников эмиссии неорганизованных сбросов сточных вод с районов жилой застройки (рис. 2, точки 1 – 3), концентрации алкилфенолов (ОФ, НЛФ) и БФА обычно находятся ниже пределов обнаружения или пределов определения (табл. 8). В месте сброса с очистных сооружений (точка 4) все EDC находятся в детектируемых количествах. Содержание поллютантов в донных отложениях значительно выше, в среднем в 20 и более раз в зависимости от вещества. Это объясняется гидрофобностью EDC и высоким сродством к донным отложениям. Поскольку донные отложения в зонах с ламинарными потоками или в стоячей воде находятся длительное время приблизительно в одном и том же месте, то они накапливают значительные количества поллютантов и являются хорошим индикатором реальной эмиссии загрязняющих веществ, мало зависят от погодных условий, неравномерности сброса и изменения концентраций поллютантов в

Таблица 7

Результаты определения фенолов методом «введено-найдено» в донных отложениях с применением МИП ($n = 3$, $P = 0.95$)

Table 7

Determination of phenols in sediments by added-found test in sediments

Аналит	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	s_r , %	ПО, мкг/кг	$P_{опр}$, мкг/кг	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/кг
НЛФ	0.5	0.46±0.03	8.2	0.03	0.1	0.10 – 11.0 ($r^2 = 0.994$)
	1.0	0.98±0.04	4.5			
	5.0	5.1±0.3	2.9			
	10.0	10.2±0.6	2.9			
ОФ	0.5	0.43±0.05	9.5	0.05	0.15	0.15 – 9.0 ($r^2 = 0.993$)
	1.0	0.99±0.06	4.0			
	5.0	5.1±0.6	3.1			
БФА	0.5	0.45±0.03	7.8	0.05	0.15	0.15 – 8.0 ($r^2 = 0.993$)
	1.0	0.96±0.04	3.3			
	5.0	4.8±0.5	3.2			

Таблица 8

Результаты анализа реальных объектов с применением метода ГХ-МС с предварительным концентрированием на МИП в различное время года

Table 8

Determination of phenols in water and sediments in different seasons of the year using molecularly imprinted polymer

Точка отбора	Вещество	Концентрация, нг/л	s_r , %	Концентрация, мкг/кг	s_r , %
		Речная вода		Донные отложения	
Летний период					
№1	БФА	-	-	0.18±0.02	9.2
	ОФ	*	-	1.5±0.1	3.7
	НЛФ	74±7	9.5	5.7±0.4	4.0
№2	БФА	*	-	0.25±0.02	8.7
	ОФ	54±5	9.8	2.5±0.2	4.3
	НЛФ	99±5	7.0	6.8±0.4	3.8
№3	БФА	*	-	0.29±0.02	7.7
	ОФ	120±10	6.1	2.9±0.2	3.6
	НЛФ	200±10	4.5	8.0±0.5	3.5
№4	БФА	100±6	5.1	4.0±0.3	4.0
	ОФ	290±15	4.0	7.7±0.4	3.2
	НЛФ	810±40	3.2	9.2±0.5	3.3
Зимний период					
№1	БФА	*	-	0.23±0.02	8.5
	ОФ	*	-	1.7±0.1	3.5
	НЛФ	89±7	8.7	5.9±0.5	3.8
№2	БФА	*	-	0.29±0.02	7.1
	ОФ	82±6	7.1	3.5±0.2	4.0
	НЛФ	130±5	6.2	6.8±0.7	3.9
№3	БФА	35±4	10.4	0.34±0.02	8.7
	ОФ	160±10	6.0	3.8±0.3	3.3
	НЛФ	280±10	4.0	7.3±0.6	3.6
№4	БФА	144±7	4.9	5.9±0.4	3.5
	ОФ	340±20	3.8	6.9±0.4	3.2
	НЛФ	1140±50	3.1	10.7±1.5	3.3

сточной воде. Ранее было установлено, что изменение концентрации фенолов в донных отложениях практически не зависят от времени года в отличие от воды, характеризующейся высокими показателями БПК₅ в летнее время [23].

Максимальное содержание ОФ, НЛФ и БФА в речных водах составляет соответственно 335, 1138 и 144 нг/л, в донных отложениях – 6.9, 10.7 и 5.9 мкг/кг. Наибольшие концентрации в воде и донных отложениях установлены в холодное время

года, что обусловлено снижением интенсивности биodeградации загрязнителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение магнитных МИП позволяет увеличить чувствительность ГХ-МС определения ОФ, НЛФ и БФА в природных водах и донных отложениях, а также снизить влияние матричных эффектов. Разработанный способ определения ОФ, НЛФ и БФА апробирован для скрининга загрязненности вод Воронежского водохранилища фенольными ксеноэстрогенами. Установлено, что максимальное содержание ОФ, НЛФ и БФА в речных водах составляет соответственно 335, 1138 и 144 нг/л, в донных отложениях – 6.9, 10.7 и 5.9 мкг/г. Чувствительность способа возрастает почти в 10 раз по сравнению с применением НИП для предварительного концентрирования. Для обеспечения селективности извлечения каждого из фенолов необходимо разделять анализируемые пробы на три части, что увеличивает время проведения анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Zebrafish early life stages for toxicological screening: insights from molecular and biochemical markers / D. Santos [et al.] // *Adv. Mol. Toxicol.* 2018. V. 12. P. 151-179.
- Gomi M., Mizukawa K., Takada H. Monitoring of phenolic endocrine disrupting chemicals by direct acetylation method: Pollution status in Tokyo rivers in 2016–2019 and estimation of their sources // *Environ. monit. contam. res.* 2022. V. 2. P. 1-13.
- Sample treatment methods for the determination of phenolic environmental estrogens in foods and drinking water / Y. Li [et al.] // *J. AOAC Int.* 2020. V. 103, № 2. P. 348-364.
- Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review / A. Careghini [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. V. 22, № 8. P. 5711-5741.
- Analysis of alkylphenols, bisphenols and alkylphenol ethoxylates in microbial-fermented functional beverages and bottled water: Optimization of a dispersive liquid-liquid microextraction protocol based on natural hydrophobic deep eutectic solvents / D. Baute-Pérez [et al.] // *Food Chem.* 2022. V. 377. Article number 131921.
- Global Assessment of Bisphenol A in the Environment / J. Corrales [et al.] // *Dose-Response.* 2015. V. 13, № 3. P. 15593258-1559830.
- [Электронный ресурс] <https://publications.gc.ca/Collection/En1-34-4-2002E.pdf> (дата обращения 15.12.2022).
- Sources of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in wastewater—a substance flow analysis in Stockholm, Sweden / N. Månsson [et al.] // *Water Air Soil Pollut. Focus.* 2008. V. 8, № 5-6. P. 445-456.
- Shehab Z.N., Jamil N.R., Aris A.Z. Occurrence, environmental implications and risk assessment of Bisphenol A in association with colloidal particles in an urban tropical river in Malaysia // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. Article number 20360.
- Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography–mass spectrometry with selected ion monitoring / X. Jin [et al.] // *Chemosphere.* 2004. V. 56, № 11. P. 1113-1119.
- Distribution patterns of octylphenol and nonylphenol in the aquatic system at Mai Po Marshes Nature Reserve, a subtropical estuarine wetland in Hong Kong / X. Li [et al.] // *J. Environ. Sci.* 2007. V. 19, № 6. P. 657-662.
- Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment / J.M.M. Corrêa [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. V. 28. P. 30242-30254.
- Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal / C. Ribeiro [et al.] // *Environ. Monit. Assess.* 2008. V. 149, № 1-4. P. 183-193.
- Determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol compounds in various types of wastewater and their removal rates in different treatment processes in nine wastewater treatment plants of Iran / B. Bina [et al.] // *Chin. J. Chem. Eng.* 2018. V. 26, № 1. P. 183-190.
- Vega-Morales T., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J.J. Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17 α -ethynylestradiol and 17 β -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 183, № 1-3. P. 701–711.
- Reconstruction of the pollution history of alkylphenols (4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol) in the Baltic Sea / B. Graca [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. V. 23, № 12. P. 11598-11610.
- Kaya S.I., Cetinkaya A., Ozkan S.A. Molecularly imprinted polymers as highly selective sorbents in sample preparation techniques and their applications in environmental water analysis // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2023. V. 37. Article number e00193.
- Губин А.С., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю., Проскурякова Е.Д., Фролова Ю.С. Применение молекулярно импринтированного полимера для концентрирования 4-нитрофенола из водных сред // *Ж. аналит. химии.* 2019. Т. 74, № 7S. С. S16-S23.
- Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Сорбционное концентрирование фенолов из водных сред магнитными молекулярно импринтированными полимерами на основе N-винилпирролидона (часть 2) // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2022. Т. 22, № 3. С. 274-283.
- Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Сорбционное концентрирование фенолов из водных сред магнитными молекулярно импринтированными полимерами на основе N-винилпирролидона // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021. Т. 21, № 3. С. 326-335.
- Kotowska U., Capelewska J., Sturgulewska J. Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2014. V. 21, № 1. P. 660-673.
- Whitby L.M., Schnitzer M. Humic and fulvic acids in sediments and soils of agricultural watersheds // *Can. J. Soil Sci.* 1978. V. 58, № 2, P. 167-178.
- Monitoring of phenols in natural waters and bottom sediments: preconcentration on a magnetic sorbent, GC-MS analysis, and weather observations / A.S. Gubin [et al.] // *Chem. Pap.* 2021. V. 75, № 4. P. 1445-1456.

REFERENCES

- Santos D., Vieira R., Luzio A., Félix L. Zebrafish early life stages for toxicological screening: insights from molecular and biochemical markers. *Adv. Mol. Toxicol.*, 2018, vol. 12, pp. 151-179. doi: 10.1016/b978-0-444-64199-1.00007-5.
- Gomi M., Mizukawa K., Takada H. Monitoring of phenolic endocrine disrupting chemicals by direct acetylation method: Pollution status in Tokyo rivers in 2016–2019 and estimation of their sources. *Environ. monit. contam. res.*, 2022, vol. 2, pp. 1-13. doi: 10.5985/emcr.20210013.
- Li Y., Yin S., Yang Y., Chen J., Wu L., Sun C. Sample Treatment methods for the determination of phenolic environmental estrogens in foods and drinking water. *J. AOAC Int.*, 2020, vol. 103, no. 2, pp. 348-364. doi: 10.5740/jaoacint.19-0249.
- Careghini A., Mastorgio A.F., Saponaro S., Sezenna E. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, vol. 22, no. 8, pp. 5711-5741. doi: 10.1007/s11356-014-3974-5.
- Baute-Pérez D., Santana-Mayor Á., Herrera-Herrera A.V., Socas-Rodríguez, B., Rodríguez-Delgado M.Á. Analysis of alkylphenols, bisphenols and alkylphenol ethoxylates in microbial-fermented functional beverages and bottled water: Optimization of a dispersive liquid-liquid microextraction protocol based on natural hydrophobic deep eutectic solvents. *Food Chem.*, 2022, vol. 377. Article number 131921. doi: 10.1016/j.foodchem.2021.131921.
- Corrales J., Kristofco L.A., Steele W.B., Yates B.S., Breed C.S., Williams E. S., Brooks B.W. Global Assessment of Bisphenol A in the Environment. *Dose-Response*, 2015, vol. 13, no. 3, p. 15593258-1559830. doi: 10.1177/1559325815598308.
- Canadian environmental quality guidelines for nonylphenol and its ethoxylates (water, sediment, and soil). Available at <https://publications.gc.ca/Collection/En1-34-4-2002E.pdf> (Accessed 15 december 2022).
- Månsson N., Sörme L., Wahlberg C., Bergbäck B. Sources of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in wastewater—a substance flow analysis in Stockholm, Sweden. *Water Air Soil Pollut. Focus.*, 2008, vol. 8, no. 5-6. pp. 445-456. doi: 10.1007/s11267-008-9186-6.
- Shehab Z.N., Jamil N.R. Aris A.Z. Occurrence, environmental implications and risk assessment of Bisphenol A in association with colloidal particles in an urban tropical river in Malaysia. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10. Article number 20360 doi: 10.1038/s41598-020-77454-8.
- Jin X., Jiang G., Huang G., Liu J., Zhou Q. Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography–mass spectrometry with selected ion monitoring. *Chemosphere*, 2004, vol. 56, no. 11, pp. 1113-1119. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04
- Li X., Luan T., Liang Y., Wong M., Lan C. Distribution patterns of octylphenol and nonylphenol in the aquatic system at Mai Po Marshes Nature Reserve, a subtropical estuarine wetland in Hong Kong. *J. Environ. Sci.*, 2007, vol. 19, no. 6, pp. 657-662. doi:10.1016/s1001-0742(07)60110-7.
- Corrêa J.M.M., Sanson A.L., Machado C.F., Aquino S.F., Afonso R.J.C.F. Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, vol. 28, pp. 30242–30254 doi:10.1007/s11356-021-12787-z.
- Ribeiro, C., Pardal, M. Â., Martinho, F., Margalho, R., Tiritan, M. E., Rocha, E., & Rocha, M. J. Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal. *Environ. Monit. Assess.*, 2008, vol. 149, no. 1-4, pp. 183-193. doi:10.1007/s10661-008-0192-y.
- Bina B., Mohammadi F., Amin M.M., Pourzamani H.R., Yavari Z. Determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol compounds in various types of wastewater and their removal rates in different treatment processes in nine wastewater treatment plants of Iran. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2018, vol. 26, no. 1, pp. 183-190. doi: 10.1016/j.cjche.2017.04.009.
- Vega-Morales T., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J.J. Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17 α -ethynylestradiol and 17 β -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS. *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 183, no. 1-3, pp. 701–711. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.083.
- Graca B., Staniszewska M., Zakrzewska D., Zalewska T. Reconstruction of the pollution history of alkylphenols (4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol) in the Baltic Sea. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, vol. 23, no. 12, pp. 11598-11610. doi: 10.1007/s11356-016-6262-8.
- Kaya S.I., Cetinkaya A., Ozkan S.A. Molecularly imprinted polymers as highly selective sorbents in sample preparation techniques and their applications in environmental water analysis. *Trends Environ. Anal. Chem.*, 2023, vol. 37. Article number. e00193. doi: 10.1016/j.teac.2022.e00193.
- Gubin A.S., Sukhanov P.T., Sannikova N.Y., Proskuryakova E.D., Frolova Y.S. Use of molecularly imprinted polymer for the preconcentration of 4-nitrophenol from aqueous media. *J. Anal. Chem.*, 2019, vol. 74, pp. 11-17. doi: 10.1134/S1061934819070116.
- Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. [Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone (part 2)]. *Sorbcionny'e i xromatograficheskie processy [Sorption and chromatographic processes]*, 2022, vol. 22, no.3, pp. 274-283. doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9334 (in Russian).
- Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. [Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone]. *Sorbcionny'e i xromatograficheskie processy [Sorption and chromatographic processes]*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 326-335. doi: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3466 (in Russian).
- Kotowska U., Kapelewska J., Sturgulewska J. Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, vol.21, no.1, pp. 660-673. doi:10.1007/s11356-013-1904-6.
- Whitby L.M., Schnitzer M. Humic and fulvic acids in sediments and soils of agricultural watersheds. *Can. J. Soil Sci.*, 1978, vol. 58, no. 2, pp. 167-178. doi: 10.4141/cjss78-021.
- Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliev Kh.S., Potapov M.A., Kovaleva E.N. Monitoring of phenols in natural waters and bottom sediments: preconcentration on a magnetic sorbent, GC-MS analysis, and weather observations. *Chem. Pap.*, 2021, vol. 75, no. 4, pp. 1445-1456. doi: 10.1007/s11696-020-01398-6.