

УДК 628.394.17:665.6(001.8)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

**Е.С. Бродский¹, О.Л. Буткова², А.А. Шелепчиков¹, Г.А. Калининевич¹,
Е.Я. Мир-Кадырова¹, Д.Б. Фешин¹, В.Г. Жильников¹**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова Российской академии наук (ИПЭЭ РАН)
Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 33
eco-analit@mail.ru

²ООО «Институт экспертизы минеральных вод»
Россия, 1053181, Москва, Измайловское шоссе, 22а

Поступила в редакцию 19 сентября 2012 г.,
после исправления – 9 января 2013 г.

Изучена возможность применения метода твердофазной микроэкстракции в сочетании с ГХ/МС для характеристики летучих нефтяных углеводородов в почве и донных отложениях. Рассмотрены диагностические признаки летучих углеводородов, выделяющихся в газовую фазу и показана возможность идентификации и количественной оценки как общего содержания летучих продуктов, так и отдельных групп углеводородов и индивидуальных соединений в почвах и донных отложениях с использованием внутренних стандартов и градуировки по n-алканам. Этим методом охарактеризованы летучие компоненты нефтепродуктов в донных отложениях пруда-отстойника на территории промышленного предприятия.

Ключевые слова: нефтепродукты, почва, твердофазная микроэкстракция, парофазный анализ, хромато-масс-спектрометрия, летучие углеводороды.

Бродский Ефим Соломонович – доктор химических наук, заведующий лабораторией аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, газовая хроматография/масс-спектрометрия.

Автор более 190 публикаций.

Буткова Ольга Леонидовна – кандидат химических наук, заместитель заведующего лабораторией Института экспертизы минеральных вод.

Область научных интересов: анализ минеральных вод и объектов окружающей среды.

Автор более 30 публикаций.

Шелепчиков Андрей Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, ГХ/МС.

Автор более 40 публикаций.

Калининевич Галина Александровна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, ГХ/МС.

Автор более 40 публикаций.

Мир-Кадырова Елена Якубовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, анализ объектов окружающей среды.

Автор более 30 публикаций

Фешин Денис Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, ГХ/МС.

Автор более 30 публикаций.

Жильников Владимир Григорьевич – научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, ГХ/МС.

Автор более 25 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Содержание летучих углеводородов в почве – один из основных показателей, используемых при оценке загрязнения почв нефтепродуктами (НП) и другими органическими веществами. Хотя этот показатель не дает полной информации о НП, он важен для оценки загрязнения почв легкими НП (например, на бензозаправочных станциях), а также динамики изменения состава НП в почве.

Определение летучих соединений в воде, почвах, донных отложениях, осадках сточных вод, воздухе осуществляется обычно методами газовой хроматографии (ГХ) или газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ/МС) путем анализа состава равновесной или неравновесной паровой фазы. Для подготовки пробы используют различные методы: жидкостную или твердофазную экстракцию, статический или динамический паровозный анализ, азеотропную или вакуумную дистилляцию и др. [1, 2].

Паровозный анализ летучих углеводородов в почве производится путем введения летучих продуктов непосредственно в газовый хроматограф/масс-спектрометр для получения «отпечатков пальцев» или более детальной информации о составе летучих углеводородов [3, 4]. Динамический паровозный анализ основан на извлечении летучих веществ из почвы или других объектов нагреванием, концентрировании на твердом адсорбенте, последующей термической десорбции с криогенным фокусированием и ГХ или ГХ-МС анализе [5].

Использование метода твердофазной микроэкстракции (solid phase microextraction – **SPME**) позволяет обойтись без растворителя и без вымораживания летучих продуктов даже при низких концентрациях углеводородов. Нефтяные углеводороды выделяют из воды или газовой фазы адсорбцией на полидиметилсилоксановом стержне диаметром 100 мкм, выдвигающемся из полости иглы микрошприца. Стержень вводят в инжектор газового хроматографа, где происходит термодесорбция летучих соединений. Этим методом в сочетании с ГХ с пламенно-ионизационным или масс-спектрометрическим детектором (**ГХ-ПИД** или ГХ/МС) можно обнаруживать углеводороды в концентрациях до 1 мкг/л и обеспечить количественное определение на уровне 10 мкг [4]. Анализ профиля получаемых хроматограмм по методу отпечатков пальцев позволяет не только характеризовать класс нефтепродуктов – бензин, дизельное топливо и др., но и с помощью масс-спектрометрии дифференцировать ароматические и алифатические углеводороды [4, 6, 7]. Однако количественное определение в SPME осложнено тем, что разные соединения имеют разную способ-

ность к сорбции на стержне, а также зависимостью сорбции от времени отбора, температуры воздуха, относительной влажности и других факторов [7].

Существуют два подхода к количественному паровозному анализу с помощью SPME. Первый заключается в изоляции некоторого небольшого объема равновесной газовой фазы и полной адсорбции всех компонентов. Второй – в адсорбции в течение сравнительно небольшого времени из большого равновесного объема, так чтобы в течение времени адсорбции концентрация не успела заметно измениться [7].

Поскольку массоперенос в SPME контролируется диффузией, то существует пропорциональность между количеством адсорбированного вещества и его начальной концентрацией в матрице [7]. Поэтому количественное определение в SPME возможно и без достижения равновесия, если соблюдается постоянство условий. Для количественного определения в SPME необходимо проводить градуировку или определять градуировочные коэффициенты расчетным путем на основании физико-химических характеристик аналитов.

В работе [8] описан метод количественного определения углеводородов в воздухе без градуировки. Установлено, что существует корреляция коэффициентов распределения K_p между воздухом и поглотителем – поли(диметилсилоксановым) стержнем для SPME и индексов удерживания при программировании температуры. Таким образом, для любого пика на хроматограмме можно определить величину K_p по экспериментальным или литературным значениям [9]. Если говорить о летучих углеводородах в почве или воде, то необходимо учитывать, с одной стороны, распределение соединений между твердой (жидкой) и газовой фазами, с другой стороны, между газовой фазой и поглотителем. Распределение между твердой (жидкой) и газовой фазами определяется как характером твердой (жидкой) фазы, так и температурой: чем выше температура, тем больше равновесная концентрация в газовой фазе. Поскольку контролировать все эти процессы довольно трудно, выходом из этого положения могло бы быть применение внутреннего стандарта, вводимого в анализируемый объект. Конечно, внутренний стандарт должен иметь такую же природу, как и определяемые вещества.

Целью данной работы было оценить возможность применения этого метода в сочетании с ГХ-МС для определения состава и оценки содержания летучих соединений в почве и донных отложениях с использованием метода внутреннего стандарта. В качестве примера были изучены летучие углеводороды в пробах донных отложений на разной глубине пруда-отстойника на территории

промышленного предприятия. Из пруда в течение нескольких лет периодически удаляли воду и донные отложения, затем вновь сбрасывали стоки, которые засыпали грунтом, поэтому состав НП в них мог существенно меняться.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа отбирали пробы донных отложений из слоев с разной глубины из интервалов опробования от 0 до 10 м. Пробы (4 г) экстрагировали тетрахлорметаном (12 мл) в колбе объемом 100 мл, в течение 1 ч, экстракт отфильтровывали, очищали на колонке с оксидом алюминия и определяли общее содержание НП с помощью ИК-спектрии по методу ИСО 11046, регистрируя инфракрасный спектр в области валентных колебаний С-Н-связей ($2700-3100\text{см}^{-1}$) на Фурье-спектрометре Инфралюм FT-801 в кварцевой кювете с толщиной слоя 2 см. При необходимости пробу разбавляли.

Определение состава и оценку содержания летучих продуктов производили методом SPME в сочетании с ГХ/МС. В стеклянную емкость 0.5 л, закрытую крышкой с резиновой мембраной, помещали пробу (60-100 г), добавляли внутренний стандарт – 5 мкг пердейтотолуола, вводили сорбционный стержень Carboxen/polydimethylsiloxane 75 μm и вы-

держивали 1 ч при 40 °С. Сорбционный стержень затем вводили в хромато-масс-спектрометрическую систему, включающую газовый хроматограф Trace и масс-спектрометрический детектор PolarisQ фирмы ThermoScientific. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 30 м x 0.25 мм с неподвижной фазой SGEBPX-5 (слой 0.25 мкм), программирование температуры от 40 °С (выдержка 4 мин) до 280 °С со скоростью 10 °С/мин (выдержка 6 мин), температура инжектора 240 °С, интерфейса – 250 °С, ионизация электронным ударом при энергии электронов 70 эВ, в режиме сканирования полного масс-спектра в интервале 29-450 а.е.м. Газ-носитель – He 0.6 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-хроматограммы всех образцов по полному ионному току имеют «горб», состоящий из неразделенных соединений, на котором имеются отдельные пики (рис.1). Эти пики можно отнести к определенным летучим соединениям, например, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу – часто встречающемуся загрязнителю окружающей среды, но большая часть компонентов скрыта в «горбе». Некоторые из них могут быть выделены на селективных ионных масс-хроматограммах, построен-

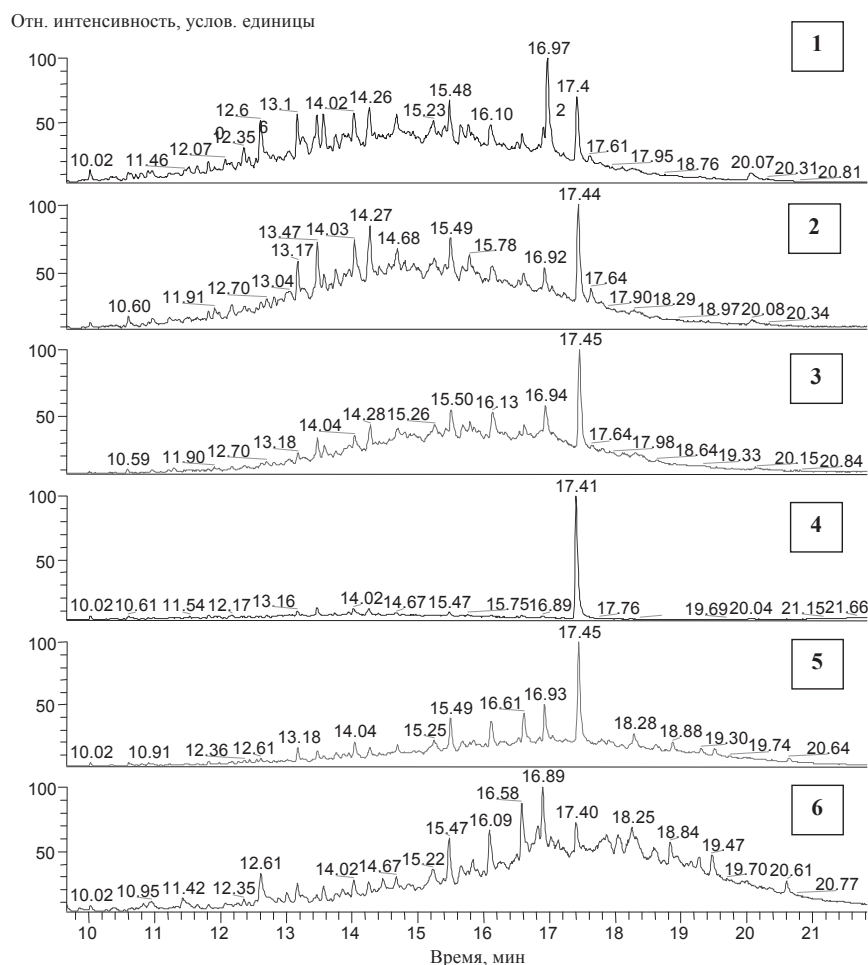


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току проб из разных слоев донных отложений (сверху вниз слои: 1 – (0-1) м, 2 – (2-3) м, 3 – (3-4) м, 4 – (5-6). 5 – (7-8) и 6 – (9-10) м). Пик с временем удерживания 17.40-17.45 соответствует 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу

ных по ионам, характерным для определенных соединений (рис. 2-4). Компоненты смеси не разделены, поэтому нельзя определить содержание каждого компонента по площади соответствующего ему хроматографического пика, но площадь под профилем хроматограммы (от базовой линии до профиля) соответствует общему количеству суммарного содержания летучих продуктов. Однако для оценки общего количества летучих продуктов необходимо знать коэффициенты чувствительности компонентов. Эта проблема была решена следующим образом. Определяли коэффициенты чувствительности для n -алканов $C_6 - C_{16}$, вводя смесь n -алканов в количестве 0.5 – 50 мкг/г в почву, высушенную в течение 4 ч при 100 °С. Для оценки содержания летучих соединений измеряли суммарную площадь неразделенных пиков между последовательными n -алканами и предполагали, что коэффициенты чувствительности всех других соединений в этой области равны среднему значению коэффициентов чувствительности ограничивающих ее n -алканов. Измерения проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали пердейтеротолуол.

Общее содержание НП и содержание летучих продуктов в донных отложениях на разной глубине показано на рис.5. Содержание НП в пробах достигало 50 г/кг и более. Отношение летучих соединений к общему содержанию НП, очень малое в более

близких к поверхности фракциях, заметно растет в нижележащих слоях. По-видимому, испарение из поверхностных слоев уменьшает относительное содержание летучих компонентов, так что можно предполагать, что слои 5-6 и 8-9 м, в которых содержание летучих соединений относительно велико, были довольно быстро засыпаны, а слои 6-7 и 7-8 м, где содержание летучих соединений меньше, некоторое время были поверхностными. Остальные слои, очевидно, длительное время также были поверхностными. Это подтверждается и отсутствием смещения максимума «горба» неразделенных соединений в слое 5-6 м по отношению к поверхностному слою 0-1 м, тогда как для наиболее глубоких слоев 8-9 м это смещение и обогащение более высокомолекулярными соединениями весьма значительно (рис. 1).

В нижнем слое относительная интенсивность пиков более легких компонентов уменьшается. «Горб» неразделенных соединений по мере увеличения глубины имеет тенденцию смещаться в область более высокомолекулярных соединений, однако, в некоторых глубоких слоях он вновь смещается в прежнее положение (слой 4-5 м и слой 7-8 м). С увеличением глубины слоя содержание НП сначала увеличивается, затем уменьшается. При обычных условиях выветривания нефтяных разливов в почве и донных отложениях происходит испарение легких компонентов на поверхности, в более глу-

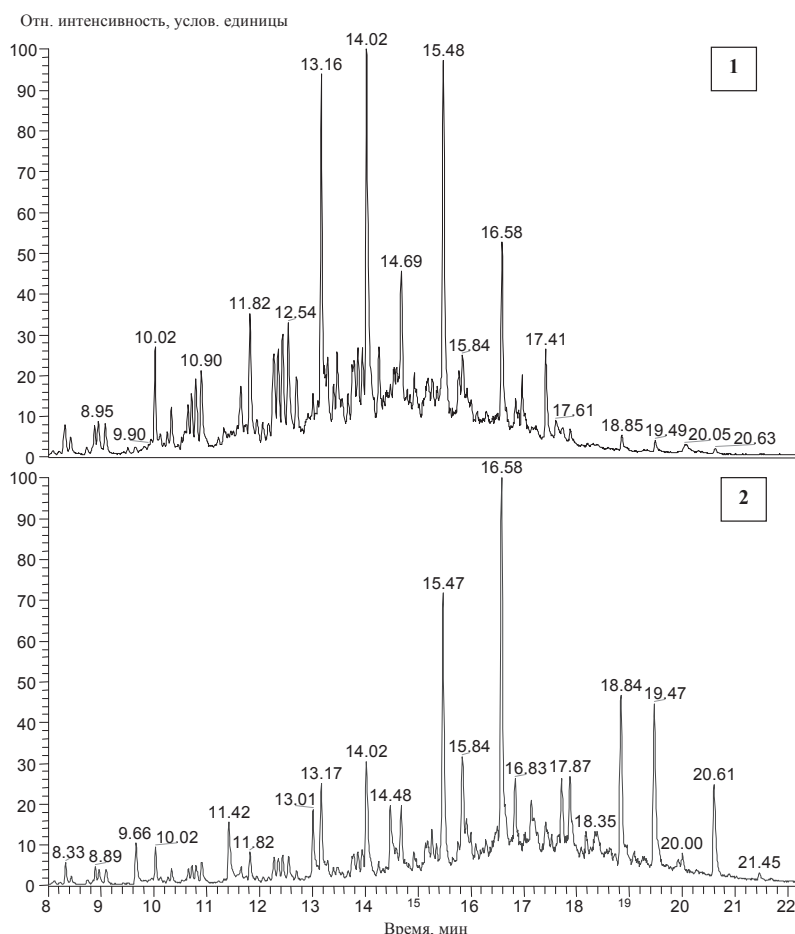


Рис. 2. Ионные масс-хроматограммы по ионам $m/z = 43 + 57 + 71 + 85 + 99$, характерным для алканов, в пробах: 1 - из верхнего (0-1 м) и 2 – из нижнего (8-9 м) слоев донных отложений

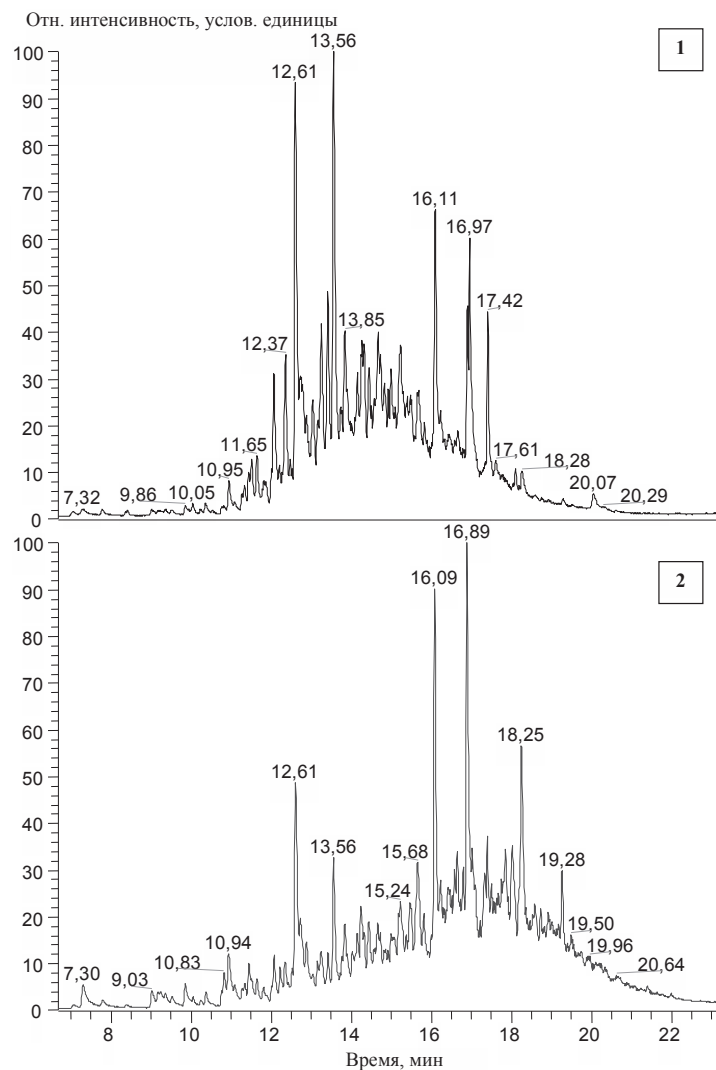


Рис. 3. Ионные масс-хроматограммы по ионам $m/z = 91 + 92 + 105 + 106 + 119 + 120 + 133 + 134 + 147 + 148 + 161 + 162$, характерным для алкилбензолов: 1 - из верхнего (0-1) м и 2 – из нижнего (8-9) м слоев донных отложений. Пики ионов с временами удерживания 13.56, 16.09, 16.89, 18.25, 19.28 соответствуют 1-алкил-2,3,6-триметилбензолам

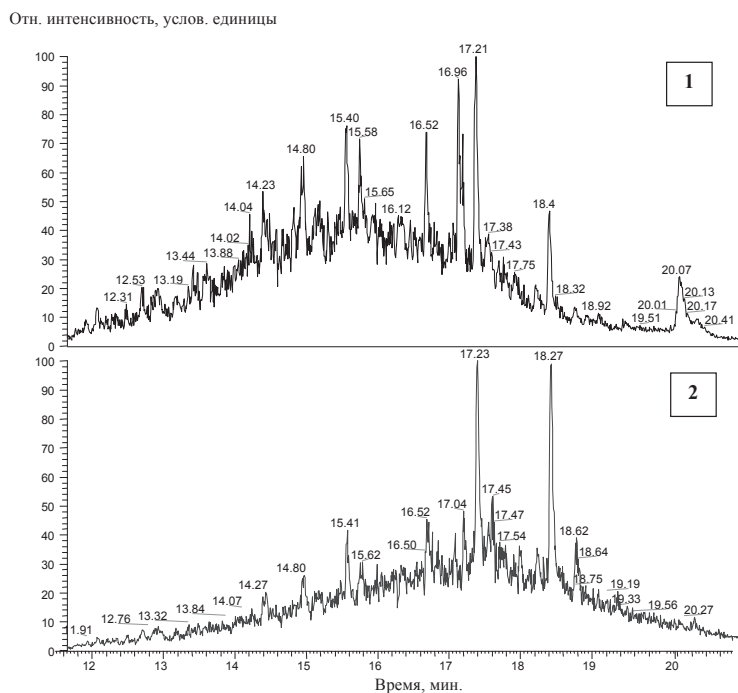


Рис.4. Ионные масс-хроматограммы по ионам $m/z = 123$, характерным для сесквитерпанов, в пробах: из 1 – верхнего (0-1) м и 2 – нижнего (8-9 м) слоев донных отложений

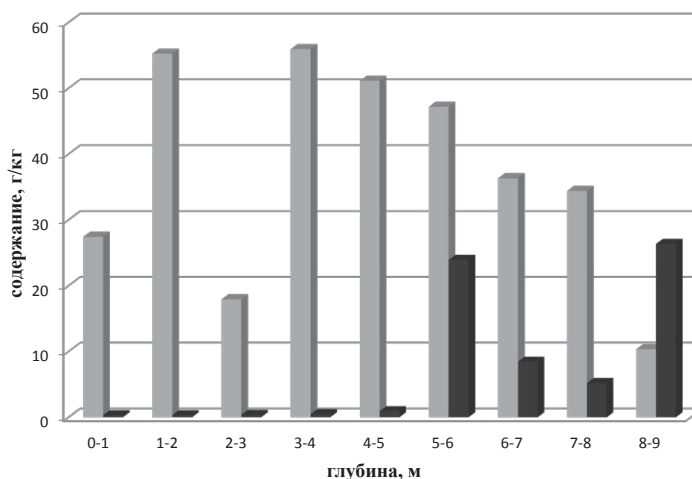


Рис.5. Общее содержание нефтепродуктов (■) и содержание летучих углеводородов ($\times 10^3$) (■) в пробах донных отложений на разной глубине (г/кг)

боких слоях степень выветривания значительно меньше, а на глубине 30-40 см даже через 25 лет изменения состава даже легких компонентов очень малы [10]. В данном случае все наоборот: признаки выветривания увеличиваются в нижележащих слоях вследствие постоянной подпитки верхнего слоя свежими нефтепродуктами.

Относительно высокое содержание НП во всех слоях, кроме верхнего (0-1 м), слоя 2-3 м и последнего (8-9 м), говорит о том, что слив НП производился неоднократно с последующей засыпкой, иначе наблюдалось бы уменьшение содержания НП в более глубоких слоях.

Концентрация летучих продуктов в нижних слоях относительно велика, что, с одной стороны, могло бы свидетельствовать о меньшей степени выветривания, с другой стороны, сдвиг их хроматограмм в область более высокомолекулярных соединений и убыль наиболее летучих компонентов говорят о том, что выветривание происходило.

На селективных ионных масс-хроматограммах алканов максимум «горба» и наиболее интенсивные пики в нижних слоях донных отложений смещаются в высокотемпературную часть масс-хроматограммы (рис. 2). Наибольшие пики на масс-хроматограммах алканов представлены не *n*-алканами, а разветвленными, по-видимому, продуктами гидрокрекинга.

Та же картина наблюдается на масс-хроматограммах алкилбензолов: в нижних слоях донных отложений уменьшается более низкомолекулярная часть и увеличивается более высокомолекулярная – как «горб» так и индивидуальные соединения (рис. 3). Для алкилбензолов характерны соединения с относительно длинными цепями, на что указывает наличие перегруппировочных ионов с четными массами ($m/z = 92, 106, 120, 134$) [11]. Наиболее интенсивные пики на масс-хроматограмме алкилбензолов из нижнего слоя донных отложений, в масс-спектрах которых преобладают ионы $m/z = 134$, по-видимому, принадлежат 1-алкил-

2,3,6-триметилбензолам, характерным для многих нефтей [12-14].

Сдвиг максимума «горба» в сторону более высоких времен удерживания и обогащение летучей фракции более высокомолекулярными компонентами в нижних слоях донных отложений характерны и для циклоалканов. Масс-хроматограммы по иону $m/z = 123$, характерному для бициклоалканов (рис. 4), показывают заметное уменьшение низкомолекулярных компонентов летучих соединений в нижнем слое по сравнению с верхним. На масс-хроматограмме летучих продуктов из нижнего слоя донных отложений практически единственными пиками, выделяющимися на общем фоне «горба» являются пики сесквитерпанов. Они считаются хорошими маркерами для характеристики выветривания легких фракций [15], и хорошо прослеживаются по иону $m/z = 123$, пик которого максимален в масс-спектрах этих соединений.

Таким образом, парофазный анализ методом SPME в сочетании с ГХ/МС позволяет характеризовать состав и производить количественную оценку содержания летучих углеводородов в почве и донных отложениях. Использование внутреннего стандарта и градуировка по *n*-алканам дает возможность стандартизации измерений в неравновесных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Snow N. H., Slack G. C. Head-space analysis in modern gas chromatography, // *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*. 2002. V. 21. № 9-10. P. 608-617.
2. Sample preparation (review) / Y. Chen et al. // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1184. P. 191-219.
3. Differentiation of types of crude oils in polluted soil samples by headspace-fast gas chromatography-mass spectrometry / J.L.P. Pavon et al. // *J. Chromatogr. A*. 2006. V.1137. P. 101-109.
4. Headspace mass spectrometry methodology: application to oil spill identification in soils / J.L.P. Pavón et al. // *Anal.Bioanal.Chem.* 2008. V. 391. P. 599–607.

5. МУК 4.1.1061-01. Хромато-масс-спектрометрическое определение органических веществ в почве и отходах производства и потребления. Минздрав России, М. 2001
6. Pawliszyn J. *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VCH: New York, 1997, 264 p.
7. Havenga W.J., Rohwer E.R. Chemical characterization and screening of hydrocarbon pollution in industrial soils by headspace solid-phase microextraction // *J.Chromatogr. A*. 1999. V. 848. № 1-2. P. 279-295.
8. Martos P. A., Pawliszyn J. Calibration of solid phase microextraction for airanalyses based on physical chemical properties of the coating // *Anal. Chem.* 1997. V.69. P. 206-215.
9. Martos P.A., Saraullo A., Pawliszyn J. Estimation of air/coating distribution coefficients for solid phase microextraction using retention indexes from linear temperature-programmed capillary gas chromatography. Application to the sampling and analysis of total petroleumhydrocarbons in air // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. P. 402-408.
10. Wang Z., Fingas M., Page D.S. Oil spill identification // *J. Chromatogr. A*. 1999. V. 843. P. 369–411.
11. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия. 1972. 367 с.
12. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
13. Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью / С.Б. Остроухов и [др.] // *Нефтехимия*. 1982. Т. 22. № 6. С. 723–728.
14. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения / В.Р. Антипенко и [др.] // *Известия Томского политехнического университета*. 2006. Т. 309. № 5. С. 90-96.
15. Characterization, weathering, and application of sesquiterpanes to source identification of spilled lighter petroleum products / Z. Wang et [al.] // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V.39. P. 8700-8707.

EVALUATION OF THE CONTENT AND COMPOSITION OF VOLATILE PETROLEUM HYDROCARBONS IN SOIL BY SOLID-PHASE MICROEXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY/ MASS SPECTROMETRY

E.S. Brodsky¹, O.L.. Butkova², A.A. Shelepchikov¹, GA. Kalinkevich¹, E.Ya. Mir-Kadyrova¹, D.B. Phesin¹, V.G. Jilnikov¹

¹*A.N.Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences
Russia, 119071, Moscow, Leninsky Prospekt, 33
eco-analit@mail.ru*

²*Institute of Expert Examination of Mineral Waters
Russia, 1053181, Moscow, Ismailovshosse, 22*

The feasibility of using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry for the identification and quantification of volatile petroleum hydrocarbons in soils and sediments was studied. Suitable diagnostic features provided identification of hydrocarbons released to gas phase. Quantitation both the total content of volatile hydrocarbons and hydrocarbon types/individual compounds was performed using internal standards and calibration with n-alkanes. Volatile components in the sediments of the sedimentation pond in industrial plant were characterized as well as their migration and weathering.

Keywords: petroleum products, volatile hydrocarbons, sediments, solid phase microextraction, gas chromatography/mass spectrometry.