

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЭКСТРАКЦИИ 3,4-БЕНЗ(А)ПИРЕНА ИЗ ПОЧВ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Сообщение 1

С.Н. Сушкова¹, Т.М. Минкина², О.Г. Назаренко³, С.С. Манджиева², А.В. Лекарь¹,
¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, ²Факультет биологических наук Южного федерального университета, ³Федеральное государственное учреждение государственного центра агрохимической службы «Ростовский»

Работа поддержана грантами Министерства образования и науки РФ РН 5.5349.2011, ГК № 16.740.11.0528; ГК № 16.740.11.0054, программой Basic research and higher education (BRHE).

Разработана и исследована методика экстракции 3,4-бенз(а)пирена субкритической водой из почв. Показано, что разработанная методика дает высокую степень извлечения 3,4-бенз(а)пирена (96%). При этом метод экстракции 3,4-бенз(а)пирена из почвы субкритической водой более экономичный и менее токсичный за счет использования минимального количества органического растворителя.

Ключевые слова: 3,4 бенз(а)пирен, субкритическая вода, экстракция.

Экстракционное извлечение загрязняющих веществ из почвы и растений органическими растворителями - далеко не идеальный способ пробоподготовки [1]. Органические растворители токсичны, дороги, а в некоторых случаях даже труднодоступны, поскольку химическое производство резко сокращается, и найти необходимое количество реактивов для анализа все труднее. Помимо всего, методики разложения почв при помощи кислот и растворителей достаточно трудоемки и длительны. Экстракция в аппарате Сокслета также требует растворителей, хотя и более мягких в сравнении со стандартными методиками, но является трудоемкой и длительной (от 8 до 40 ч) [1]. Модификацию традиционных методик извлечения 3,4-бенз(а)пирена проводили Ярошук А.В и др. [2] для упрощения процесса экстракции и увеличения выхода соединения из изучаемого природного объекта на примере почв и донных отложений. Один из способов удаления мешающих макрокомпонентов - омыление, которое применяют для удаления липидной части пробы при анализе пищевых и для извлечения органических поллютантов из почв. Согласно разработанной методике [2], извлечение 3,4-бенз(а)пирена из почв и донных отложений осуществляли методом омыления липидной фракции при добавлении щелочи. Дальнейшее извлечение 3,4-бенз(а)пирена проводили с экстракцией 45 мл гексана на 1 г образца.

Альтернативой оказалась использование простых и широкодоступных соединений, а именно воды или CO₂, варьируя их свойства в зависимости от температуры и давления [3]. Данные соединения заменяют органические растворители либо концентрированные кислоты и упрощают процедуру экстракции целевых компонентов из почвы. Вода в субкритическом состоянии гораздо более эффективный растворитель, особенно для трудноразлагаемых токсикантов, таких как ПАУ, в том числе 3,4-бенз(а)пирен [4, 5].

Цель данной работы - разработать метод экстракции 3,4-бенз(а)пирена из почв на основе субкритической водной экстракции. Задачи исследования: подбор наиболее оптимальных условий экстракции бенз(а)пирена из почв субкритической водой; анализ процессов, происходящих с почвой в условиях экстракции субкритической водой.

Методика. Для извлечения 3,4-бенз(а)пирена из почв использовали метод экстракции субкритической водой [3, 5]. Он основан на особенностях воды широко варьировать диэлектрическую проницаемость (ϵ) и другие физические свойства с ростом температуры при средних значениях давления. Так, ϵ жидкой воды уменьшается от 80 до 30 при повышении температуры от комнатной до 250°C и становится близкой к диэлектрической проницаемости метанола, этанола и ацетонитрила при нормальной температуре [3]. При этом вода ведет себя как органический растворитель и является превосходным

инструментом для извлечения различных органических компонентов из твердых матриц и может быть использована в качестве растворителя при извлечении 3,4-бенз(а)пирена из почвы [5].

Последовательность выполнения метода заключается в том, что навеску почвы массой 1 г и размером частиц 1 мм помещают в экстракционный картридж, заполненный битым пирексным стеклом. Затем подсоединенный к коммуникациям системы картридж устанавливают в термостат и нагревают до 250°C при постоянном прохождении потока бидистиллированной воды со скоростью 0,6 мл/мин и давлением 100 атм. в течение 30 мин.

В полученный водный экстракт приливают 5 мл гексана (ч.д.а), смесь помещают на механический встряхиватель на 15 мин при частоте движения 135 встряхиваний в минуту. Разделение слоев проводят в делительной воронке объемом 50 мл последовательно в три этапа с очередной порцией гексана. Полученные гексановые экстракты объединяют и пропускают через воронку, заполненную прокаленным сульфатом натрия, в чистую сухую роторную колбу, упаривают на ротационном испарителе с водоструйным насосом при температуре водяной бани 40°C до сухого остатка. В полученный сухой остаток в роторной колбе добавляют 1 мл ацетонитрила. Содержимое колбы тщательно перемешивают в течение 30 мин.

Качественное и количественное определение 3,4-бенз(а)пирена осуществляют методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором. Идентификацию проводят по относительным временам удерживания стандартного образца при одновременном детектировании на двух имеющихся детекторах (UV-1000 и FL-3000), что позволяет идентифицировать пик 3,4-бенз(а)пирена с достаточно высокой степенью достоверности благодаря большой разнице в чувствительности детекторов. Содержание 3,4-бенз(а)пирена в анализируемых образцах рассчитывают по методу внешнего стандарта (абсолютной калибровки). Для построения калибровочного графика готовят стандартные растворы различной концентрации.

На рисунке 1 изображена блок-схема определения содержания 3,4-бенз(а)пирена в почвенном образце.

Результаты и их обсуждение. Изучена зависимость количества извлекаемого 3,4-бенз(а)пирена из почв от времени экстракции почвенного образца субкритической водой. Доказано, что максимальное количество 3,4-бенз(а)пирена извлекается из почвенного образца при времени экстракции 30 мин (табл. 1).

1. Количество извлекаемого 3,4-бенз(а)пирена из чернозема обыкновенного в зависимости от температуры и времени экстракции, мг/г (n=9)

Температура экстракции, °C	Время экстракции, мин				
	20	25	30	35	40
120	7,5±0,5	11,4±0,9	12,2±1,0	10,1±0,7	9,8±1,2
230	17,6±1,1	22,4±1,1	26,0±1,2	23,6±1,4	22,8±1,2
240	25,3±1,7	30,3±1,5	34,0±1,4	31,5±1,8	30,2±1,5
250	28,9±1,7	37,8±2,7	43,7±1,7	39,5±2,1	35,4±1,8
260	17,3±1,2	25,4±1,3	31,5±1,0	27,6±1,9	23,6±1,1
270	12,0±0,5	18,4±1,4	21,0±0,8	19,7±1,6	15,8±0,7

Это объясняется разложением соединения 3,4-бенз(а)пирена при более длительном воздействии на него

водой в субкритическом состоянии, что подтверждается данными содержания свободного углерода в экстракте после обработки почвы субкритической водой (табл. 2).

Установлено, что субкритическая водная экстракция позволяет упростить процесс извлечения 3,4-бенз(а)пирена из почв за счет исключения использования органических растворителей и щелочей и сокращения времени проведения реакции до 30-40 мин вместо 11-48 ч, а также уменьшения числа стадий экстракции до одной вместо пяти по методу омыления. Указанный технический результат достигается тем, что при нагревании суспензии (соотношение почва : вода = 1:8) при температуре 230-270 °С и времени выдержки 30-40

мин в герметичном реакторе происходят окисление липидной фракции почвы и максимальный переход 3,4-бенз(а)пирена в водный раствор. Это обусловлено тем, что при повышении температуры воды до $T_{кр.} = 374^{\circ}\text{C}$ и давления $P = 218$ атм., по теории А.А. Галкина и академика РАН В.В. Лунина [3], вода становится уникальным растворителем. Кроме того, в этих условиях вода имеет значение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 34,5$ при 200°C [2], сравнимое со значением $\epsilon = 32,63$ для метанола при 25°C , что приводит к практически полному растворению в субкритической воде 3,4-бенз(а)пирена, содержащегося в пробе почвы.



Рис. 1. Блок-схема определения содержания 3,4-бенз(а)пирена в почвенном образце с использованием метода экстракции субкритической водой

Для анализа процессов, происходящих с почвой в условиях экстракции субкритической водой, были исследованы свойства почв и почвенных экстрактов, полученных до и после обработки субкритической водой при температурах 120 и 250°C и давлении 100 атм. Установлено, что с увеличением температуры экстракции почвы наблюдается заметное повышение содержания органического вещества в образцах почвы и водорастворимых форм углерода в почвенных экстрактах (табл. 2). Это, вероятно, связано с дополнительным окислением органической фракции почвы, деструкцией органического вещества почвы и увеличением его мобильности.

pH почвенных экстрактов увеличивается на 0,7 – 0,8 единиц при воздействии на почву субкритической водой при температуре 120°C и остается неизменным при увеличении температуры экстракции. Также выявлены закономерное уменьшение содержания карбонатов в почве при воздействии на неё субкритической воды при температуре 120°C на 35 – 42% и полное отсутствие карбонатов в почвенных образцах при их обработке субкритической водой при температуре 250°C (см. табл. 2).

В результате исследований элементного состава почвенных образцов до и после экстракции субкритической водой установлено, что существенного изменения показателей не

происходит (табл. 3). Изменение элементного состава при воздействии субкритической воды на почву колеблется от 0,2 до 2,7%.

2. Свойства чернозема обыкновенного до и после экстракции субкритической водой

Состояние почвы	pH почвенных экстрактов	Содержание водорастворимого органического вещества в почвенных экстрактах, %	Содержание органического вещества по методу Тюрина, %	Содержание углерода методом прямого сжигания, %	Карбонаты, %
До обработки образца	7,5	0,05	2,64	2,93	0,64
После экстракции субкритической водой при температуре: 120°C	8,2	0,46	0,05	0,80	0,27
	250°C	8,5	0,63	0,05	0,71

3. Элементный состав чернозема обыкновенного до и после экстракции субкритической водой

Состояние почвы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Cr	MnO	Ni	Cu	Zn	Pb
	%							ppm					
До обработки образца	82	3,7	1,0	0,15	1,3	3,2	2,6	135,0	869,0	59,0	41,4	93,1	32,8
После экстракции субкритической водой при температуре: 120°C	79	3,4	0,8	0,10	1,1	2,7	2,3	133,2	870,9	58,4	40,7	95,6	30,5
250°C	77	3,2	0,6	0,09	1,0	2,4	2,1	132,1	863,4	57,3	39,5	94,1	31,1

Проведен сравнительный анализ определения содержания 3,4-бенз(а)пирена в черноземе обыкновенном (слой 0-5 см), находящемся на разном удалении от Новочеркасской ГРЭС, по методу экстракции субкритической водой. Полученные результаты показывают увеличение до 4,5 содержания

бенз(а)пирена в почвах с приближением к источнику эмиссии. При этом содержание поллютанта в почвах, находящихся на расстоянии 1,2 км от НЧГРЭС, составляет около 3 ПДК (ПДК 3,4-бенз(а)пирена равно 20 нг/г).

4. Содержание 3,4-бенз(а)пирена

Удаленность от НЧГРЭС в С-З направлении, км	Содержание 3,4-бенз(а)пирена по методу экстракции субкритической водой, нг/г (n = 9)
1,6	78,8±0,4
5,0	50,9±0,2
15,0	17,3±0,1

Выводы. Разработан метод определения 3,4-бенз(а)пирена в почвах на основе использования субкритической воды. Наибольшая степень извлечения 3,4-бенз(а)пирена наблюдается при воздействии на почву водой при температуре 250°C, давлении 1000 psi (100 атм.) и времени экстракции 30 мин. Разработанный метод позволяет извлекать из почвы 96% от общего содержания 3,4-бенз(а)пирена. Показана информативность результатов, полученных на основе применения метода субкритической водной экстракции, на примере почв, находящихся в условиях техногенной нагрузки.

Литература:

1. Друзов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе // С. – Петербург: Анатолия. – 2002. – С. 592 – 593.
2. Яроуцк А.В., Максименко Е.В., Борисенко Н.И. Разработка методики извлечения бенз(а)пирена из почв // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. – 2003. – № 9. – С. 44-46.
3. Uematsu M., Franck E.U. Static dielectric constant of water and steam // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1980. – Vol. № 9. – P. 1291 – 1310.
4. Галкин А. А., Лукин В. В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях — универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 24-40.
5. Huotylainen T. Pressurized hot water extraction coupled on-line with LC-GC: Determination of polyaromatic hydrocarbons in sediment // Anal.Chem. - 2000. - V.72. № 14. - P. 3070-3076.

CONTENTS ESTIMATION OF 3,4-BENZ(A)PYREN FROM SOIL BY SUBCRITICAL WATER EXTRACTION METHOD

S.N. Sushkova¹, T.M. Minkina², O.G. Nazarenko³, S.S. Mandzhieva², A.V. Lekar¹

¹Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University

344090, Rostov-on-Don, prosp. Stachki, 194/2 e-mail: svetlana.sushkova.sfedu@gmail.com

²Biological Sciences Faculty of Southern Federal University 344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya st, 105/42 3. Federal office of the state center of agrochemical service "Rostovskii", 346735, Rostovskaya oblast., Aksayskiy region, p. Rassvet

The technique of 3,4-benz(a)pyren extraction by subcritical water from the soils was developed and investigated. It was shown that the developed technique gives good degree of 3,4-benz(a)pyren extraction which is equal 96 %. The method of subcritical water extraction was represented more economic and less toxic, at the expense of use of the minimum quantity of organic solvent (15 ml hexane on one test).