

# ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИБУТИЛОЛОВА ХЛОРИДА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ФИНСКОГО ЗАЛИВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Л.Хорошко, к.х.н., В.Никифоров, к.х.н., З.Жаковская, к.б.н., В.Мамонтова, Г.Кухарева  
ФГБУН "Санкт-Петербургский научно-исследовательский  
центр экологической безопасности" (НИЦЭБ) РАН  
lkhoroshko@list.ru

**О**рганические соединения олова интенсивно используются в быту и промышленности во всем мире с 60-х годов прошлого столетия благодаря их биоцидным свойствам. Наиболее распространены соединения трибутилолова в качестве компонентов красок для судостроения. Они препятствуют обрастанию днищ судов водорослями и моллюсками в течение двух лет и более, превосходя по своим свойствам ртуть- и медьсодержащие краски. Основной их недостаток – высокая токсичность по отношению к нецелевым организмам. Авторы исследовали содержание трибутилолова хлорида в российской части акватории Финского залива.

При производстве красок используют в основном трибутилолово (ТБО)-оксид и ТБО-малеат. В морской воде при pH=6–8 ТБО существует преимущественно в виде ТБО-хлорида ( $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ ) и ТБО-гидроксида ( $\text{Bu}_3\text{SnOH}$ ) [1].

Загрязненность морских и речных экосистем ТБО в прибрежных районах и акваториях с интенсивным судоходством – серьезная экологическая проблема. Благодаря своей гидрофобности, стабильности и хорошей растворимости в жирах ТБО накапливается в донных отложениях и биоте и передается по звеньям трофических пищевых цепей. ТБО обладает как острой, так и хронической токсичностью, поражая в основном эндокринную и иммунную системы. Токсические эффекты для улиток и двухстворчатых моллюсков проявляются уже при концентрации 0,001 мкг/л [1, 2].

В 2001 году принята и в 2008 году вступила в силу международная Конвенция о контроле за вредными противообрастательными системами на судах (AFS-конвенция). Конвенция

запрещает использование вредных оловоорганических соединений в составе красок и создает механизм предотвращения в будущем потенциального использования других вредных веществ в противообрастательных системах. Согласно решению правительства, Россия вступила в AFS-конвенцию 9 августа 2012 года. В 1998 году Россия одобрила принятую в 1992 году Хельсинской комиссией (ХЕЛКОМ) Конвенцию по защите морской среды Балтийского моря. Решением ХЕЛКОМ соединения ТБО внесены в список приоритетных загрязнителей Балтийского моря и подлежат обязательному мониторингу в воде, донных отложениях и биоте [3].

Большинство аналитических методик по определению оловоорганических соединений основано на анализе их летучих производных методом газовой хроматографии (ГХ). Способы детектирования при этом могут быть различными: масс-спектрометрия (МС), тандемная масс-спектрометрия (МС/МС), пламенно-фотометрическое детектирование (ПФД),

атомно-эмиссионное детектирование (АЭД), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП/МС) и др. [4-7]. В работе проводили прямое (без дериватизации) определение ТБО-хлорида в донных отложениях методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС).

Пробы донных отложений отбирали на 22 станциях восточной части Финского залива с 2008 по 2010 год. После отбора образцы фиксировали очищенным хлористым метиленом (марка MERCK, Германия, cat.1.06054.2500) и хранили при температуре 4°C до экстракции.

Ультразвуковую экстракцию проводили 60 мин хлористым метиленом при нейтральной кислотности среды: на 50 г пробы брали 150 мл экстрагента. В дальнейшем экстракты концентрировали до объема 1 мл в аппарате Kuderna Danish. ГХ/МС-анализ ТБО-хлорида

проводили на хромато-масс-спектрометре DSQ II фирмы Thermo Finnigan при двух режимах съемки: в режиме полного сканирования ионного тока (SCAN) в диапазоне  $m/z$  от 35 до 450 и в режиме регистрации выбранных ионов (SIM) с  $m/z$  269 и 267, характерных для ТБО-хлорида. Энергия ионизирующих электронов имела фиксированное значение 70 эВ. При хроматографировании применяли капиллярную колонку средней полярности TR-5MS с параметрами 60 м×0,25 мм×0,25 мкм. Скорость потока газа-носителя (He) была постоянной при объемной скорости через колонку 1мл/мин. Нагрев термостата колонки осуществляли по следующей схеме: с 50°C (1 мин) до 300°C (10 мин) со скоростью 10°/мин. При вводе проб использовали шприц 2 мкл корпорации Dynatech precision sampling (США), объем вводимой пробы составил 1 мкл.

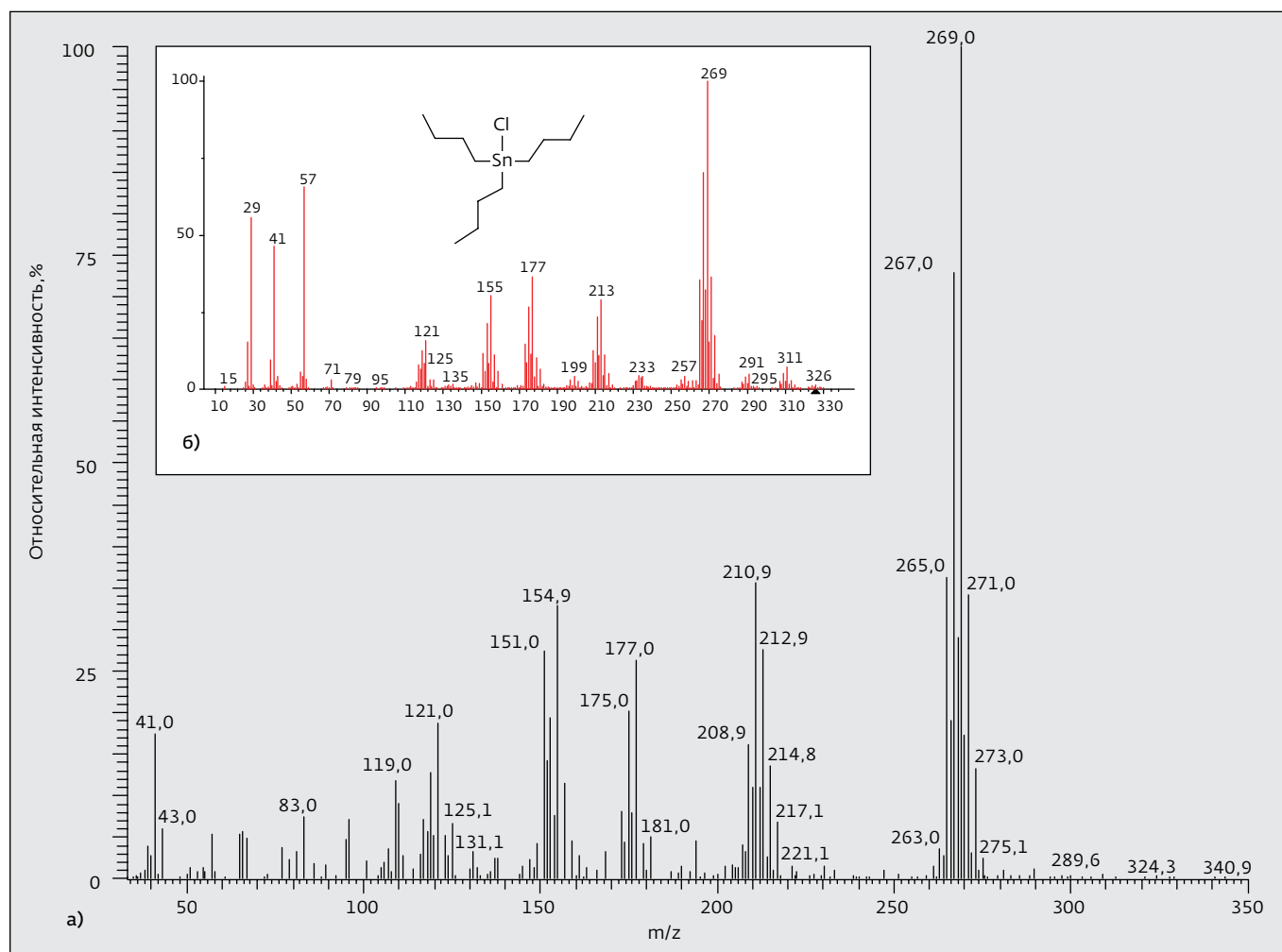


Рис.1. Сравнение масс-спектра, полученного при анализе донных отложений (а), с масс-спектром ТБО-хлорида из базы данных NIST (б)

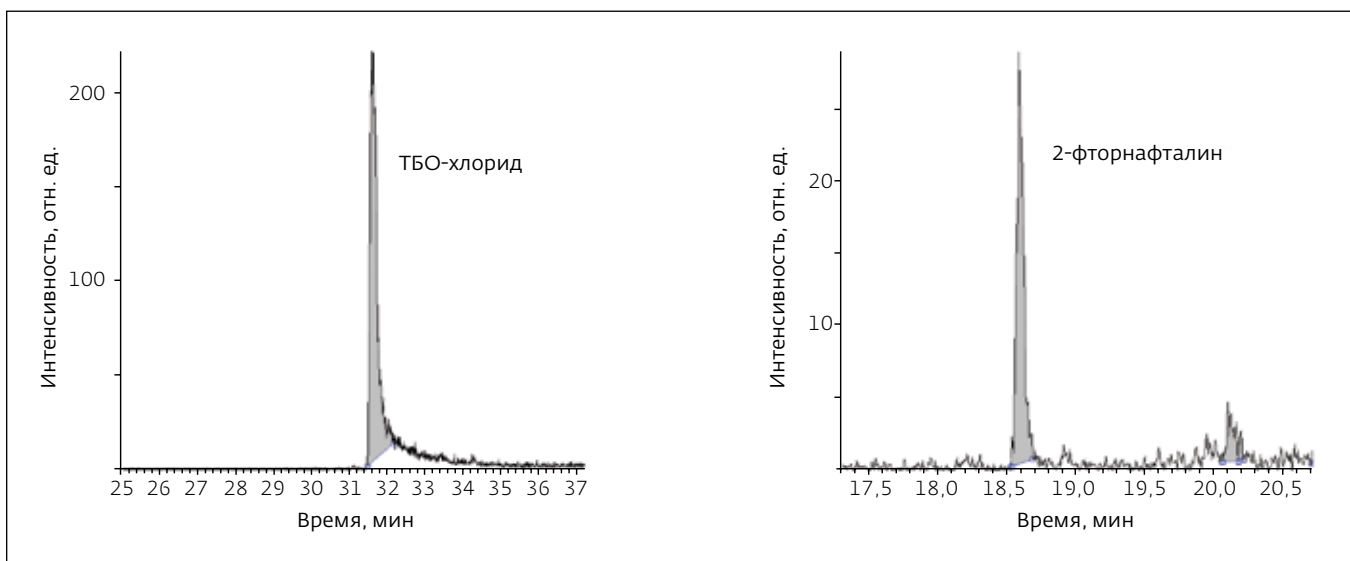


Рис.2. Масс-хроматограммы по току ионов с  $m/z$  269 и 146, полученные для образца станции 265

Идентификацию ТБО-хлорида осуществляли по его масс-спектру, зарегистрированному при съемке в режиме полного сканирования. При этом использовали автоматическую систему поиска из масс-спектральной библиотеки NIST (National Institute of Standards and Technology), США (рис.1). Полученный после процедуры вычитания фона масс-спектр ТБО-хлорида хорошо совпал с библиотечным, что позволило надежно идентифицировать это соединение в пробе. Учитывали также относительную характеристику хроматографического удерживания – время удерживания, полученное заранее при исследовании стандартного раствора ТБО-хлорида (96%, cat.T5,020-2, Aldrich).

Оценку количественного содержания проводили в SIM-режиме методом внутреннего стандарта, при котором интенсивность сигнала анализируемого ТБО-хлорида (ион с  $m/z$  269) сравнивалась с сигналом стандартного вещества (ион с  $m/z$  146). В качестве стандартного вещества применялся 2-фторнафталин (cat.48721-U, Supelco), который вводили в пробу донных отложений непосредственно перед процедурой экстракции (рис.2). Площадь хроматографического пика при этом пропорциональна концентрации соединения в матрице донных отложений. При расчете концентраций учитывали коэффициент чувствительности масс-спектрометрического детектора в паре 2-фторнафталин/ТБО-хлорид, полученный заранее при исследовании стандартных смесей. Предел количественного измерения при соотношении сигнал/шум 10 составил 0,01 мкг/кг сухого веса и определялся степенью концентриро-

вания экстрактов и степенью чувствительности МС-детектора к ТБО-хлориду.

Анализ полученных данных показал, что ТБО-хлорид в донных отложениях восточной части Финского залива присутствует в диапазоне концентраций от <0,01 до 6000 мкг/кг сухого веса и распределен по акватории крайне неравномерно (рис.3). Концентрации ТБО-хлорида в глубоководной зоне находятся ниже предела обнаружения (<0,01 мкг/кг). Донные отложения прибрежных районов (Невская губа, Выборгский залив) содержат ТБО-хлорид в диапазоне концентраций 1–20 мкг/кг. Высокие концентрации (20–90 мкг/кг) наблюдались в образцах, отобранных вдоль основной линии



Рис.3. Станции отбора проб и уровни загрязнения донных отложений ТБО

фарватера (станции 28S, 29S, 128S). Максимум ТБО-хлорида зафиксирован в образце станции 26S – 6000 мкг/кг.

Согласно классификации норвежского Агентства по контролю загрязнения окружающей среды [8],

донные отложения глубоководной части акватории Финского залива следует считать "чистыми". Уровень загрязнения Невской губы и мелководной части Выборгского залива ТБО-хлоридом вполне характерен для водных экосистем, испытываю-

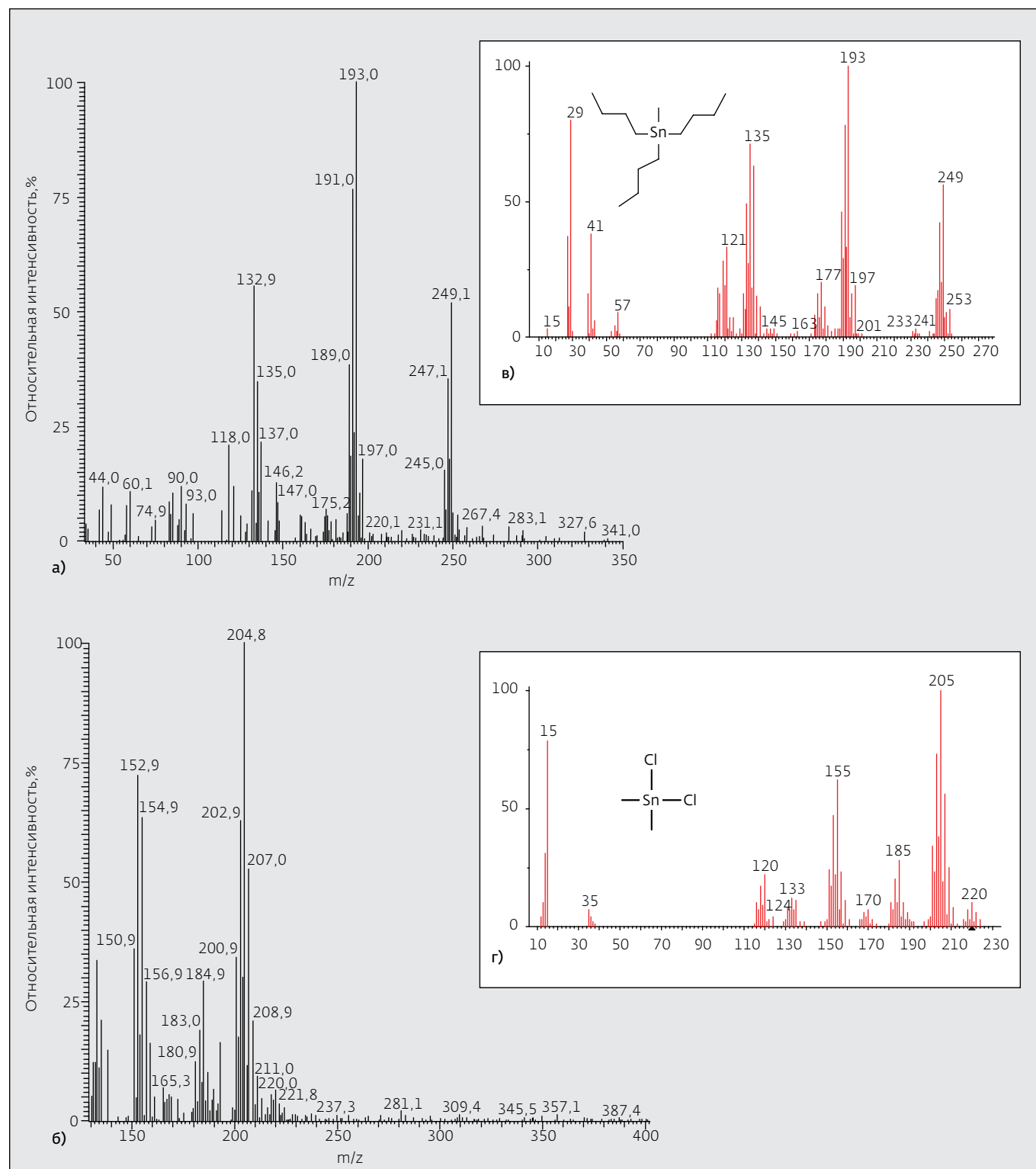


Рис.4. Сравнение масс-спектров, полученных при анализе донных отложений (а, б), с масс-спектрами трибутилметилолова (в) и дихлордиметилолова (г) из базы данных NIST

щих активную транспортную нагрузку, и может считаться "умеренным". К "сильно загрязненным" ТБО (>20 мкг/кг) следует отнести донные отложения, расположенные вдоль основной линии фарватера. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что водный транспорт является основным источником поступления ТБО-соединений в Финский залив в российской части акватории.

Анализ в режиме полного сканирования ионного тока позволяет получить масс-спектры всех соединений смеси, представленных пиками на хроматограмме (см. рис.3). Благодаря этому в исследованных образцах кроме ТБО-хлорида обнаружены и другие оловоорганические структуры: трибутилметилолово (станция 26S, фарватер) и дихлордиметилолово (станция 125S, Невская губа). Их содержание в донных отложениях составило 90 и 17 мкг/кг, соответственно. Идентификацию этих соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров с библиотечными из базы данных NIST (рис.4). Время удерживания при идентификации не учитывали ввиду отсутствия стандартных образцов. При расчете концентраций отклик МС-детектора для этих структур принимали равным отклику МС-детектора для ТБО-хлорида. Наиболее вероятно, что обнаруженные трибутилметилолово и дихлордиметилолово, так же как и ТБО-хлорид, входят в состав противобратательных корабельных красок либо являются продуктами их трансформации.

Отсутствие санитарно-гигиенических норм по содержанию оловоорганических соединений в донных отложениях не позволяет в полной мере оценить опасность выявленных концентраций ТБО-хлорида для экосистемы Финского залива. Однако можно предположить высокую степень токсичности донных отложений, расположенных вдоль линии фарватера. Как уже отмечалось выше, соединения ТБО поражают главным образом улиток и двухстворчатых моллюсков, однако, благодаря своей стабильности, они накапливаются в донных отложениях, передаются через пищевые цепи и могут представлять опасность для всей экосистемы в течение длительного времени. В организм человека ТБО может попадать через рыбу и морепродукты [1-2]. Для отслеживания динамики изменения содержания оловоорганических соединений в водных объектах необходимо проведение эколого-аналитического

мониторинга в донных отложениях, воде и биоте. При этом желательно использовать различные методы исследования: методы, основанные на анализе продуктов дериватизации для количественного определения суммы ТБО и других оловоорганических соединений и прямые методы для выявления индивидуальных структур.

*Авторы благодарят ЗАО "МС "Аналитика" в лице Михаила Юрьевича Рыжова и Анатолия Ивановича Денискина за техническую поддержку исследования.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Environmental health criteria for tributyltin compounds. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, 1990.
2. Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for tributyltin (TBT). United States Environmental Protection Agency, 2002.
3. Hazardous substances of specific concern to the Baltic Sea, final report of HELCOM HAZARDOUS project, 2009
4. **Devos C., Vliegen M., Willaert B., David F., Moens L., Sandra P.** Automated headspace-solid-phase micro extraction - retention time locked-isotope dilution gas chromatography-mass-spectrometry for the analysis of organotin compounds in water and sediment samples. - Journal of Chromatography A, 2005, v.1079, p.408-414.
5. **Magi E., Liscio C., Di Carro M.** Multivariate optimisation approach for the analysis of butyltin compounds in mussel tissues by gas chromatography-mass-spectrometry. - Journal of Chromatography A, 2008, v.1210, p.99-107.
6. **Bowles K., Apte S., Hales L.** Determination of butyltin species in natural waters using aqueous phase ethylation and off-line room temperature trapping. - Analytica, Chimica, Acta, 2003, v.477, p.103-111.
7. **Lepom P., Brown B., Hanke G., Loos R., Quevauviller P., Wollgast J.** Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive. - Journal of Chromatography A, 2009, v.1216, p.302-315.
8. Miljøgifter i sediment fra en datert kjerne fra Bærumsbassenget, report LNR 5818-2009, Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Oslo, 2009.