

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-13-22>

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГХ-МС В СОЧЕТАНИИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА МАГНИТНОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННОМ ПОЛИМЕРЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИСФЕНОЛА А В ПОЧВАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

© Александр Сергеевич Губин*, Алексей Алексеевич Кушнир, Павел Тихонович Суханов

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия, 394036, г. Воронеж, просп. Революции, д. 19; *e-mail: goubinne@mail.ru

Статья поступила 13 февраля 2023 г. Поступила после доработки 15 марта 2023 г. Принята к публикации 23 марта 2023 г.

Для определения бисфенола А (БФА) предложено использовать метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) и предварительным концентрированием на сорбенте с молекулярными отпечатками БФА (масса сорбента — 50 мг, время сорбции — 10 мин, pH = 3, десорбент — метанол). Сорбент извлекает из водных растворов при однократной сорбции около 96 % БФА и характеризуется высоким показателем импринтинг-фактора, достигающим 7,1. В качестве объектов исследования выбраны почвы урбанизированных территорий, а также типичные черноземы и остаточно-карбонатные черноземы за пределами крупных городов Воронежской области. Предел обнаружения БФА составил 0,07 мкг/кг (в пересчете на сухую почву), диапазон линейности градуировочного графика — 0,3 – 35 мкг/кг. Определению мешает загрязнение почвы нефтепродуктами, которое устраняется промывкой *n*-гептаном. Выявлено, что существенное влияние на миграцию БФА по почвенному профилю оказывает pH почв. Построены кривые распределения концентраций БФА по почвенному профилю до глубины 1 м. Установлено, что концентрации БФА в почвах урбанизированных территорий зависят от их загрязненности отходами: концентрации БФА максимальны (29,84 мкг/кг) в пробах, отобранных вблизи полигона ТКО на глубине 20 см. В остальных точках в пределах городской черты максимальные концентрации находятся в диапазоне 5,38 – 8,77 мкг/кг. За пределами г. Воронежа в более щелочных типичных и остаточно-карбонатных черноземах увеличивается подвижность БФА, значительные концентрации определены на глубине 50 – 80 см. Разработанная схема может быть применена для целевого скрининга и мониторинга содержания БФА в почвенных горизонтах в зависимости от типов почв, метеорологических условий (количества осадков, годового режима температур), а также загрязнения территории (наличия несанкционированных свалок, полигонов ТКО, очистных сооружений вблизи точки отбора).

Ключевые слова: бисфенол А; определение; почвы; ГХ-МС; концентрирование; магнитный молекулярно-импринтированный полимер.

APPLICATION OF THE GC-MS METHOD IN COMBINATION WITH PRELIMINARY SOLID PHASE EXTRACTION ON A MAGNETIC MOLECULAR IMPRINTED POLYMER FOR THE DETERMINATION OF BISPHENOL A IN SOILS OF VARIOUS TYPES

© Aleksandr S. Gubin,* Aleksei A. Kushnir, Pavel. T. Sukhanov

Voronezh State University of Engineering Technologies, 19, prosp. Revolutsii, Voronezh, 394036, Russia; *e-mail: goubinne@mail.ru

Received February 13, 2023. Revised March 15, 2023. Accepted March 23, 2023.

A method of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in combination with pre-concentration on a sorbent with BPA molecular imprints (dosage of sorbent — 50 mg, sorption time — 10 min, pH — 3, desorption with methanol) is used to determine bisphenol A (BPA). The sorbent extracts about 96% of BPA from aqueous solutions with a single sorption and is characterized by a high imprinting factor reaching 7.1. The samples of soils of urbanized territories, as well as typical chernozems and residual carbonate chernozems outside the large cities of the Voronezh region were studied. The limit of BPA detection was 0.07 µg/kg (in terms of dry soil), the range of the linearity of the calibration graph was 0.3 – 35 µg/kg.

Determination of bisphenol is hindered by soil contamination with petroleum products, which can be eliminated by washing with heptane. It has been revealed that pH of soils has a significant effect on the BPA migration of along the soil profile. The concentration curves of the BPA distribution over the soil profile up to a depth of 1 m were plotted. The maximum BPA concentrations in the soils of urbanized territories depend on the contamination of the territory with polymer waste. The maximum BPA concentrations (29.84 µg/kg) were determined at a depth of 20 cm in samples taken near the landfill of municipal solid waste. At other points within the city limits, the maximum concentrations range within 5.38 – 8.77 µg/kg. Outside the city of Voronezh, the mobility of BPA increases in more alkaline typical and residual-calcareous chernozems and significant concentrations of the pollutant were found at a depth of 50 – 80 cm. The developed scheme can be applied to targeted screening and monitoring of the BPA content. The method can be used for BPA determination in soil horizons for various soil types, meteorological conditions (precipitation, annual temperature regime), and contamination of the territory (the presence of unauthorized landfills, MSW landfills, sewage treatment facilities near the sampling point).

Keywords: bisphenol A; determination; soils; GC-MS; concentration; magnetic molecularly imprinted polymer.

Введение

Бисфенол А (БФА) находит применение в изготовлении пластиков, эпоксидных резин, посуды, упаковочных материалов, а также в качестве внутреннего покрытия тары для пищевых продуктов [1]. Чаще всего БФА используют в производстве поликарбонатов, широкое применение которых определяет практически повсеместное распространение БФА. Особенностью его накопления в различных средах является очень незначительная эмиссия свободного БФА. Обычно загрязнение сред начинается с накопления в них микропластиков — частиц полимеров размером менее 5 мкм [2]. Поскольку поликарбонаты — дешевые, но достаточно нестойкие материалы по отношению к факторам окружающей среды, через несколько лет они начинают разрушаться и рассыпаться. Более крупные частицы полимера фрагментируются на более мелкие. Параллельно могут протекать и другие процессы, приводящие к деградации пластика. Особенно активно они происходят на полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО), где отходы полимеров могут попадать в щелочные или кислые среды, в частности, в почвы, где поликарбонат разрушается с выделением свободного БФА.

Бисфенолы известны как вещества, негативно влияющие на эндокринную систему (endocrine-disrupting chemicals). Однако в почвах их токсическое действие проявляется в угнетении активности микробиома почвы [3]. Помимо БФА, исследовано влияние бисфенолов S и F на почвенный микробиом. Установлено, что токсическое действие на разные группы микроорганизмов существенно отличается, выделены группы микроорганизмов, наиболее чувствительные к определенному бисфенолу. Под действием осадков микропластики и свободный БФА вымываются из почв в природные воды и оседают в донных отложениях, где продолжают процессы деградации, а также возникает прямое негативное действие на водную биоту, проявляющееся в эндокринных нарушениях и феминизации [4, 5].

Концентрации бисфенолов в почвах существенно различаются. В работе [6] установлено, что концентрация БФА на сельскохозяйственных угодьях составляет 32 – 147 мкг/кг. В Мексике концентрация БФА на орошаемых сточными водами полях колебалась в пределах 1,6 – 30,2 мкг/кг [7], в Китае (по данным мониторинга 20 провинций) наблюдается значительный разброс концентраций — от 0,42 до 325 мкг/г [8]. В поверхностном слое почв на юго-востоке Китая содержание БФА составило от 38 до 2960 нг/кг [9].

В большинстве работ обычно изучают загрязнение почв бисфенолами на глубине до 20 или до 40 см. Однако не менее важно знать распределение токсиканта по всему почвенному профилю. Это помогает оценить сорбционные возможности вещества, а также его подвижность в грунтах и возможность мигрировать с осадками в грунтовые воды. В исследовании [8] проведен анализ распределения БФА и его тетрабромпроизводного до глубины 90 см в почвах с рН около 6. Образцы отбирали на горизонтах 0 – 20, 20 – 40, 40 – 60 и 60 – 80 см. Установлено, что концентрации бисфенолов максимальны в слое 0 – 20 см, на глубине 80 см удается идентифицировать только следовые количества токсиканта.

Для определения БФА в почвах применяют спектральные, электрохимические и хроматографические методы анализа (табл. 1): пределы определения составляют от 0,01 мкг/мл до 3,82 нг/кг [10 – 15]. Несмотря на высокие степени извлечения (более 81 %), при пробоподготовке часто применяют большие объемы растворителей. Недостатком приведенных методов также является большое время пробоподготовки (экстракции и сорбции).

В РФ не проводят систематических мониторинговых исследований содержания БФА в воде, донных отложениях, почве и биологических объектах. Содержания БФА и микропластиков в почвах не нормируются, и даже ориентировочные уровни загрязнения почв БФА и соединениями, в состав которых он входит, неизвестны.

Цель настоящей работы заключалась в оценке содержания БФА в почве, в том числе его распределения по профилю почвы. Для решения данной задачи мы использовали щелочную экстракцию из почв с дальнейшей очисткой пробы и концентрированием с применением молекулярно-импринтированного полимера с отпечатками БФА и последующим определением аналита методом ГХ-МС с дериватизацией уксусным ангидридом.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы. БФА содержал не менее 98 % чистого вещества (Merck). Для подщелачивания проб использовали КОН и K_2CO_3 квалификации чда (Ленреактив), для подкисления — HCl (чда, Камская химическая компания). Десорбцию проводили с применением метанола (квалификация для хроматографии, осч, Химмед, РФ). Для промывки сорбента применяли *n*-гептан (квалификация для хроматографии, хч, Экос-1, РФ). Упаривание концентратов осуществляли с использованием испарительного концентратора в токе азота EvaPor (Пушинские Лаборатории, РФ).

Отбор проб почв. Отбор проводили в ноябре 2021 г. Были выбраны семь точек отбора: три точки в городской черте г. Воронежа, три — вблизи полигона ТКО, одна — вблизи несанкцио-

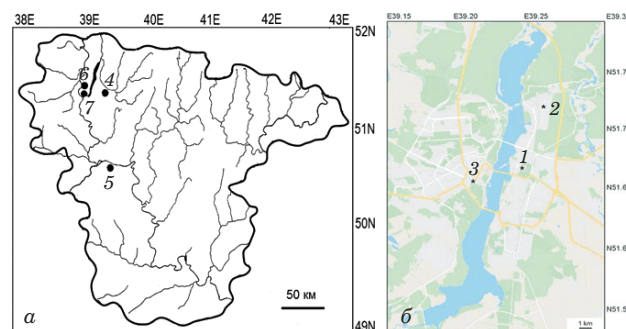


Рис. 1. Точки отбора проб на территории г. Воронежа (а) и в Воронежской области (б): 1 — ул. Ленинградская; 2 — ул. Землячки; 3 — ул. Станкевича; 4 — с. Новая Усмань; 5 — с. Лиски; 6, 7 — полигон ТКО «Каскад»

Fig. 1. Sampling points on the territory of the city of Voronezh (a) and in the Voronezh Region (b): Leningradskaya ul. (1); ul. Zemlyachki (2); ul. Stankevicha (3); Novaya Usman (4); Liski (5); landfills (6, 7)

нированной свалки в Воронежской области (рис. 1). Характеристики точек пробоотбора представлены в табл. 2. Проводили отбор поверхностного слоя (0 – 5 см), а также горизонтов на глубине 15 – 25, 45 – 55, 75 – 85 и 95 – 105 см. Для каждого образца дополнительно определяли рН водной вытяжки (рис. 2).

Пробоподготовка. Образец почвы высушивали при комнатной температуре, очищали от камней и остатков корней и измельчали на шаровой

Таблица 1. Методы определения Бисфенола А в почве

Table 1. Determination of bisphenol A in soils and analytical performance of methods

Метод анализа	Пробоподготовка образцов	Предел определения	Диапазон определяемых содержаний	Степень извлечения, R, % (<i>S</i> , %)	Литература
Флуоресцентная спектрометрия	Экстракция этилацетатом (15 мл) при воздействии ультразвука (40 мин) и центрифугирование (15 мин)	0,35 мкг/г	1,25 – 3,45 мкг/г	88,5 – 101,1	[10]
Электрохимическое определение*	Экстракция метанолом (10 мл) при воздействии ультразвука (30 мин)	0,192 мкмоль/л	0,8 – 8,0 мкмоль/л	93,6 – 104,6 (4,19 – 16,41)	[11]
Сверхэффективная жидкостная хроматография — тандемная МС	Ускоренная экстракция растворителем в сочетании с поточной очисткой экстракта сорбентом**	0,03 нг/г	—	81 – 96 (<9,4)	[12]
Электронно-ионизационная ГХ-МС	Обработка 0,1 М КОН, ацетонитрилом и диэтил(бромдиформетил)фосфонатом (время перемешивания — 30 с)	0,001 мкг/мл***	0,1 – 6,0 мкг/мл	—	[13]
ГХ-МС/МС	Экстракция смесью метанола и уксусной кислоты (90:10 по объему) и очистка экстракта с помощью дисперсионной твердофазной экстракции (сорбент C18)	3,82 нг/кг	—	89 – 98 (2 – 21)	[14]
ГХ-МС	Экстракция этилацетатом (5 мл, 15 мин) при воздействии ультразвука	0,003 нг/г	—	20,5 – 102,5 (9,6)	[15]

* В работе применялся стеклоуглеродный электрод с магнитным приводом, модифицированный магнитным молекулярно-импринтированным полимером.

** Растворитель — смесь метанола и ацетона (50:50 по объему) и 1 %-й муравьиной кислоты, сорбент — нейтральный оксид алюминия.

*** Представлен предел обнаружения.

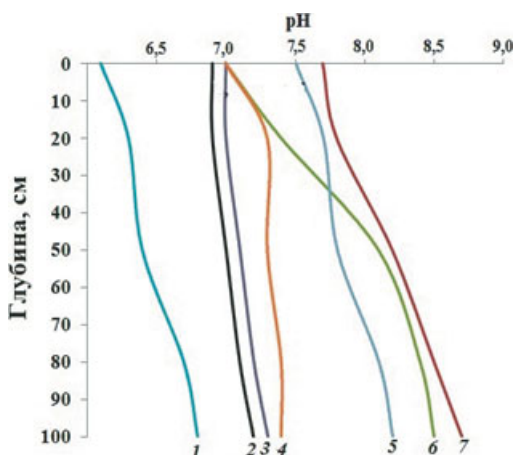


Рис. 2. Зависимость pH водных вытяжек от глубины: 1 — черноземы, выщелоченные к северу от полигона ТКО «Каскад»; 2 — урбо-дерново-лесные песчаные и супесчаные на древнеаллювиальных отложениях, ул. Ленинградская; 3 — урбаноземы надпойменных террас, ул. Землячки; 4 — урбаноземы плакоров и пологих склонов суглинистые на лессовидном суглинке, ул. Станкевича; 5 — чернозем типичный, с. Новая Усмань; 6 — чернозем типичный к югу от полигона ТКО «Каскад»; 7 — чернозем остаточо-карбонатный, с. Лиски

Fig. 2. Dependence of pH of water extracts vs depth: 1 — chernozems leached to the north of the landfill; 2 — urban-sod-forest sandy and sandy loam on ancient alluvial deposits, Leningradskaya ul.; 3 — urbanozems of above-flood-plain terraces, Zemlyachki ul.; 4 — urbanozems of plateaus and gentle slopes loamy on loess-like loam, Stankevicha ul.; 5 — typical chernozem, Novaya Usman; 6 — typical chernozem south of the landfill; 7 — residual-calcareous chernozem, Liski

мельнице. Отбирали 20 г высушенного и очищенного образца почвы и добавляли к нему 50 мл смеси 0,1 М КОН и 0,25 М K_2CO_3 . Перемешивали раствор в течение 1 ч, отстаивали 30 мин и отбирали 10 мл верхнего осветленного раствора, пропуская его через тefлоновый фильтр с

размером пор 45 мкм. После фильтрования раствор помещали в пробирку для сорбционного концентрирования. Если он оставался слегка мутным, его отстаивали 12 ч в холодильнике при температуре 2 – 5 °С, а затем отбирали верхний слой жидкости.

Сорбционное концентрирование. Для сорбционного концентрирования применяли магнитный сорбент, модифицированный молекулярно-импринтированным полимером с отпечатками БФА. Синтез сорбента и его свойства описаны в работах [16, 17]. Сорбент извлекает из водных растворов при однократной сорбции около 96 % БФА и характеризуется высоким показателем импринтинг-фактора, достигающим 7,1. Раствор после фильтрования подкисляли концентрированной HCl до pH 3, затем добавляли 0,05 г магнитного сорбента и 10 мин перемешивали. Сорбент извлекали магнитом, переносили в полипропиленовую пробирку Эппендорфа и добавляли 1 мл метанола (для десорбции). После встряхивания в течение 5 мин на шейкере сливали экстракт в другую пробирку Эппендорфа, удерживая сорбент магнитом, и упаривали в слабом токе азота до объема 0,1 мл.

Определение методом ГХ-МС. Анализ проводили после дериватизации уксусным ангидридом, как изложено в работе [18], с использованием хроматографа Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD: объем пробы — 1,0 мкл, деление потока — 30:1, колонка HP-5MS UI (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), фаза — (5 % фенил)-метилполисилоксан, газ-носитель — He (1,0 мл/мин), температура узла ввода пробы — 280 °С, температура источника ионов — 250 °С. При электронной ионизации пробы энергия электронов составляла 70 эВ. Обработку хроматограмм проводили в режиме сканирования и

Таблица 2. Характеристика точек отбора проб почв разного типа

Table 2. Characteristics of soil sampling points

Точка отбора	Места отбора проб и их координаты	Тип почв
1	г. Воронеж, ул. Ленинградская, 51°40'46" с.ш. 39°15'87" в.д.	Урбо-дерново-лесные песчаные и супесчаные на древнеаллювиальных отложениях [20]
2	г. Воронеж, ул. Землячки, 51°43'75" с.ш. 39°17'00" в.д.	Урбаноземы надпойменных террас [20] (точка расположена в 300 м от крупной несанкционированной свалки)
3	г. Воронеж, ул. Станкевича, 51°39'81" с.ш. 39°11'52" в.д.	Урбаноземы плакоров и пологих склонов суглинистые на лессовидном суглинке [20]
4	с. Новая Усмань, ул. Воскресенская, 51°40'69" с.ш. 39°27'92" в.д.	Чернозем типичный (точка расположена в 1,4 км от полигона ТКО и 1,2 км от очистных сооружений)
5	с. Лиски, 50°56'82" с.ш. 39°28'95" в.д.	Чернозем остаточо-карбонатный (рядом находится небольшая несанкционированная свалка)
6	Семилукский район, бывший полигон ТКО «Каскад», 51°38'47" с.ш. 39°00'90" в.д.	Чернозем выщелоченный (точка расположена на 500 м к северу от закрытого полигона ТКО)
7	Семилукский район, бывший полигон ТКО «Каскад» ТКО, 51°38'11" с.ш. 39°00'45" в.д.	Чернозем типичный (точка расположена на 900 м к югу от закрытого полигона ТКО)

мониторинга. Для режима мониторинга использовали свойства дериватов образовывать фрагментарные ионы с $m/z = 213, 228$ и 270 .

Оценка аналитических характеристик метода. Для оценки аналитических возможностей метода определения БФА в качестве модельной среды использовали образец дерновой лесной почвы из Воронежского биосферного заповедника (фоновая территория). Его искусственно загрязняли метанольным раствором БФА различных концентраций. Аналогичные процедуры проводили с меловыми породами, поскольку нижние слои чернозема часто представляют собой известняковые почвы с преобладанием карбоната кальция или карбоната кальция с примесью доломита. Правильность определения проверяли методом «введено – найдено» (табл. 3).

Основное мешающее влияние на определение БФА оказывает высокое содержание нефтепродуктов в почвах урбанизированных территорий. В целях изучения влияния нефтепродуктов образцы дерновой лесной почвы загрязняли стандартной смесью, приготовленной из ГСО 10113 «Нефтепродукты в почвах по ПНД Ф 16.1:2.2.22–98 (3 – 5 мг/кг/ИК)», до концентрации 3,0 мг/кг. Для устранения матричного эффекта перед десорбцией магнитный сорбент помещали в 5 мл *n*-гептана, перемешивали 2 – 3 мин и после сливали растворитель. Хроматограммы загрязненного нефтепродуктами образца почвы до и после очистки *n*-гептаном представлены на рис. 3.

Для каждой пробы проводили три параллельных определения. Строили графики зависи-

мостей концентраций БФА (мкг/кг сухого веса почвы) от глубины (см). Для упрощения восприятия графической информации глубину поверхностного слоя принимали за 0, остальные горизонты — по средней глубине, т.е. 20, 50, 80 и 100 см для горизонтов 15 – 25, 45 – 55, 75 – 85 и 95 – 105 см соответственно.

Обсуждение результатов

Метод подразумевает применение для экстракции сильнощелочных растворов, поэтому большинство микропластиков, в состав которых входит БФА, в этих условиях полностью распадается с выделением свободного БФА, который при подкислении до pH 3 переходит в молекулярную форму. Таким образом, метод позволяет определить сумму БФА, входящего в состав пластиков (микро- и нанопластиков), и свободного БФА, который образовался в грунте при микробиологической деградации полимерных материалов, разрушения пластиков под действием физических факторов, а также попавшего в почвы посредством других источников эмиссии.

При анализе незагрязненных или слабо загрязненных нефтепродуктами модельных образцов грунтов предел обнаружения составил 0,07 мкг/кг (см. табл. 3). Интервал линейности градуировочного графика охватывает два порядка концентрации и составляет 0,2 – 35 мкг/кг. Анализ затрудняют гуминовые и фульвокислоты, а также продукты их микробиологического распада, содержание которых наиболее велико в верхнем слое (0 – 20 см). Их удается практически полностью удалить длительным отстаиванием.

Таблица 3. Аналитические характеристики метода определения БФА в почвах различной степени загрязненности с применением модельных образцов ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. Analytical performances for the method of BPA determination in soils with a different degree of contamination for model samples ($n = 3$; $P = 0.95$)

Образец	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	$S_r, \%$	r^2	Предел обнаружения, мкг/кг	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/кг
Дерновая лесная почва	0,5	$0,52 \pm 0,04$	7,7	0,995	0,07	0,2 – 35
	1,0	$0,99 \pm 0,05$	4,5			
	10,0	$9,92 \pm 0,40$	3,1			
Дерновая лесная (загрязненная нефтепродуктами)	0,5	$0,77 \pm 0,11$	15,2	0,982	0,4	1,2 – 25
	1,0	$1,21 \pm 0,25$	11,0			
	10,0	$10,87 \pm 1,53$	7,8			
Дерновая лесная (загрязненная нефтепродуктами, промывка сорбента <i>n</i> -гептаном)	0,5	$0,57 \pm 0,06$	8,1	0,994	0,1	0,3 – 35
	1,0	$1,05 \pm 0,09$	5,7			
	10,0	$10,09 \pm 0,45$	3,4			
Меловой грунт (известковая почва)	0,5	$0,49 \pm 0,03$	6,8	0,996	0,06	0,2 – 40
	1,0	$1,00 \pm 0,04$	3,9			
	10,0	$9,98 \pm 0,36$	2,9			

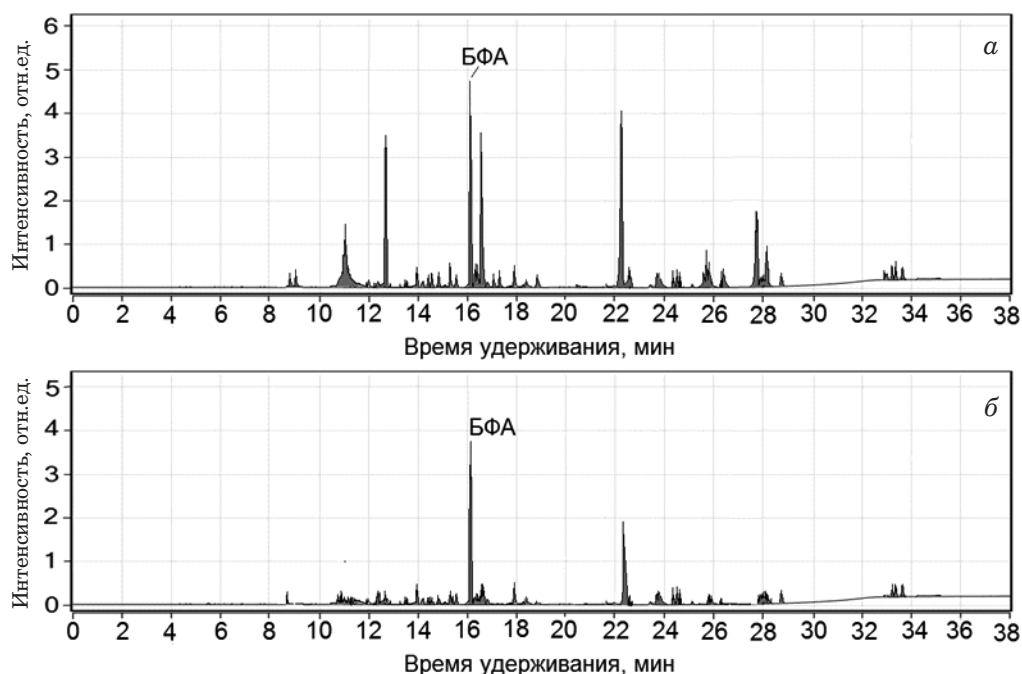


Рис. 3. Хроматограммы образцов почвы, загрязненных нефтепродуктами, до промывки *n*-гептаном (а) и после нее (б) (время удерживания БФА — $16,08 \pm 0,11$ мин)

Fig. 3. Chromatograms of the soil samples contaminated with petroleum products before (a) and after washing with heptane (b) (BPA retention time — $16,08 \pm 0,11$ min)

Однако в отдельных образцах определению БФА могут мешать фенолкарбоновые кислоты, образующиеся в результате распада гумусовых кислот. В целом чем больше глубина отбора проб, тем меньше примесей, оказывающих заметное влияние на результаты определения БФА.

Меловые (известковые) грунты или меловые горизонты почв содержат значительно меньшее количество органических примесей или практически их не содержат. Такие матрицы являются более чистыми по сравнению с верхними слоями почвенного профиля. На хроматограммах обычно наблюдается небольшое количество побочных пиков. Предел определения БФА уменьшается и составляет $0,06$ мкг/г, диапазон линейности градуировочного графика расширяется до $0,2 - 40$ мкг/г.

В почвах, загрязненных нефтепродуктами (при проведении анализа без промывки сорбента *n*-гептаном), предел определения БФА выше приблизительно в 6 раз ($0,4$ мкг/г). Результаты определения БФА оказываются сильно завышенными, особенно в области малых концентраций ($0,5 - 1,0$ мкг/кг). Диапазон линейности градуировочного графика значительно сужается. При промывке сорбента *n*-гептаном после сорбции из него десорбируются нефтепродукты, жироподобные и другие гидрофобные вещества, частично — некоторые хлорфенолы, алкилфенолы и гуминовые кислоты. БФА относительно слабо растворим в *n*-гептане по сравнению с другими со-

единениями, присутствующими в матрице [19], поэтому после промывки сорбента данным растворителем чувствительность определения повышается в 4 раза, а диапазон линейности градуировочного графика практически такой же, как для не загрязненных нефтепродуктами грунтов.

Практически все грунты внутри территории г. Воронежа представляют собой техногенно измененные ландшафты. Идентификация профиля почв и отношение их к определенному типу затруднены. Поэтому их относят к урбаноземам, указывая родоначальный тип почв [20] (см. табл. 2). В точках отбора проб в черте г. Воронежа водные вытяжки имеют нейтральную реакцию среды. Небольшое изменение pH в сторону щелочной реакции происходит по мере увеличения глубины.

В точках отбора в границах города (№ 1 – 3), несмотря на различное содержание БФА и исходный тип почв, распределение загрязнителя по глубине почв имеет одинаковый вид (табл. 4, рис. 4). Содержание БФА максимально на глубине 20 см, далее оно резко снижается и на глубине около 80 см обычно составляет менее 1 мкг/кг. На глубине 100 см БФА не детектируется. Такое распределение концентраций БФА по профилю почвы можно объяснить проникновением частиц микропластика на глубину около 20 см. Далее миграция микропластика осложняется уплотнением слоев почвы. На глубинах 50 – 80 см детектируются незначительные концентрации БФА.

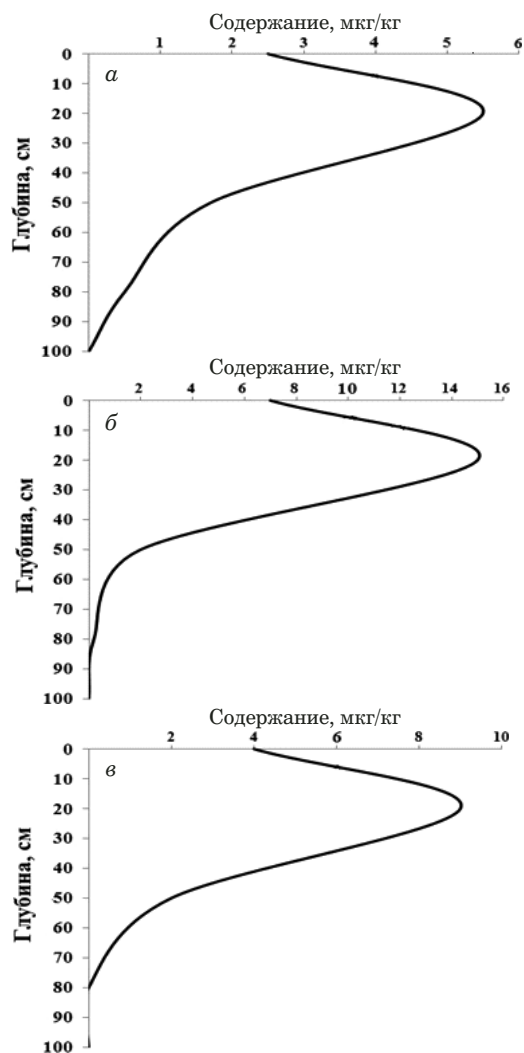


Рис. 4. Распределение БФА по профилю почв в г. Воронеже в различных точках отбора: *a* — урбо-дерново-лесные песчаные и супесчаные на древнеаллювиальных отложениях (точка № 1); *b* — урбаноземы надпойменных террас (точка № 2); *c* — урбаноземы плакоров и пологих склонов суглинистые на лессовидном суглинке (точка № 3)

Fig. 4. Distribution of BFA in the profile of soils in the city of Voronezh at different sampling points: *a* — urban-sod-for-forest sandy and sandy loam on ancient alluvial deposits (No. 1); *b* — urbanozems of above-floodplain terraces (No. 2); *c* — urbanozems of plateaus and gentle slopes loamy on loess-like loam (No. 3)

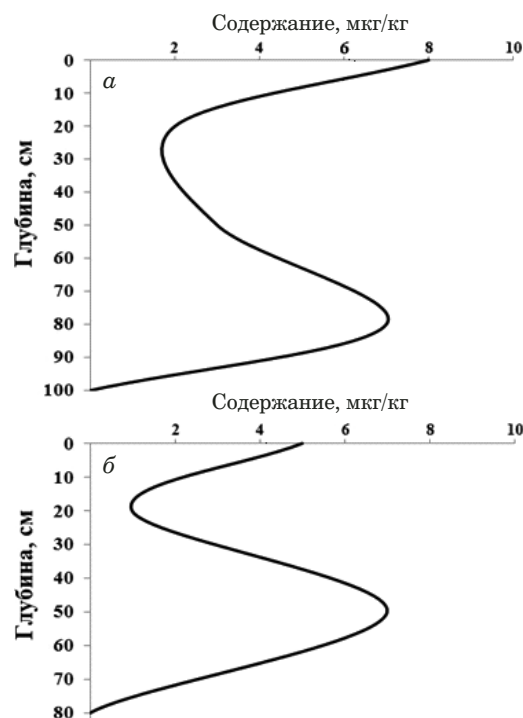


Рис. 5. Распределение БФА по профилю почв: *a* — в точке № 4 (чернозем типичный); *b* — в точке № 5 (чернозем остаточно-карбонатный)

Fig. 5. Distribution of BFA in the soil profile: *a* — point No. 4 (typical chernozem); *b* — point No. 5 (residual-carbonate chernozem)

Вероятно, это свободный БФА, образовавшийся при деградации пластиков за счет деятельности почвенных микроорганизмов [21]. Распределение БФА по профилю почвы совпадает с ранее приведенными в работе [8].

В точках отбора проб за пределами г. Воронежа распределение БФА по профилю почвы представляет собой S-образную кривую (см. табл. 4, рис. 5). В отличие от городской территории, максимум концентраций достигается на больших глубинах. В точке № 4 почвы представлены типичными черноземами с выраженной щелочностью по всему профилю (см. рис. 2): pH дости-

Таблица 4. Результаты определения БФА в почвах Воронежской области ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Results of the BPA determination in the soils of the Voronezh region ($n = 3$; $P = 0.95$)

Точка отбора	Концентрации БФА (мкг/кг) на глубине, см (S_r , %)				
	0 – 5	15 – 25	45 – 55	75 – 85	95 – 105
1	$2,52 \pm 0,21$ (6,8)	$5,38 \pm 0,25$ (4,7)	$1,63 \pm 0,15$ (8,9)	$0,54 \pm 0,07$ (12,0)	—
2	$3,99 \pm 0,25$ (6,1)	$8,77 \pm 0,37$ (2,5)	$1,89 \pm 0,17$ (8,2)	Ниже ПО	—
3	$7,05 \pm 0,50$ (5,7)	$15,18 \pm 1,17$ (3,8)	$1,94 \pm 0,18$ (7,8)	$0,38 \pm 0,05$ (11,8)	—
4	$8,04 \pm 0,31$ (3,2)	$1,87 \pm 0,18$ (8,2)	$2,78 \pm 0,21$ (6,8)	$6,84 \pm 0,35$ (3,7)	—
5	$4,94 \pm 0,29$ (5,0)	$0,82 \pm 0,11$ (10,9)	$6,49 \pm 0,25$ (5,1)	Ниже ПО	—
6	$25,02 \pm 1,21$ (2,1)	$29,84 \pm 1,89$ (1,9)	$4,78 \pm 0,31$ (6,2)	$1,82 \pm 0,25$ (10,2)	Ниже ПО
7	$12,17 \pm 1,61$ (3,5)	$11,17 \pm 0,67$ (2,5)	$12,18 \pm 0,54$ (3,6)	$7,22 \pm 0,43$ (5,2)	$2,57 \pm 0,25$ (9,0)

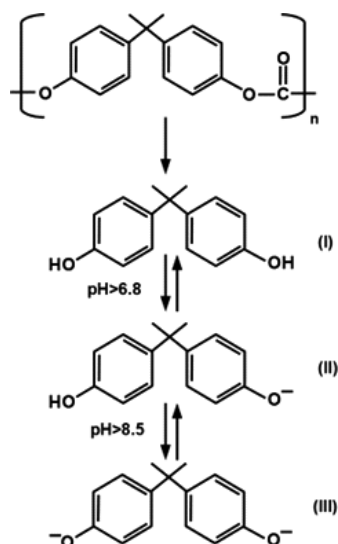


Рис. 6. Дегградация поликарбоната и формы бисфенола А при различных значениях pH: I — молекулярная форма; II — ионная форма (ионизация одной OH-группы); III — ионная форма (ионизация двух OH-групп)

Fig. 6. Degradation of polycarbonate and BPA forms at different pH values: I — molecular form; II — ionic form (ionization of one OH-group); III — ionic form (ionization of two OH-groups)

гает значений >8 на глубине около 50 см. Щелочная среда способствует дегградации полимеров, содержащих БФА, особенно поликарбонатов на основе БФА [21]. Выраженная щелочная среда также способствует ионизации OH-групп БФА (рис. 6). Ионизированные формы (соли БФА) характеризуются значительно большей растворимостью в воде, обладают большей подвижностью и могут мигрировать в более глубокие слои почв. Ионизация БФА начинается примерно при pH 6,8 – 6,9 (рис. 7), значения pH $> 7,5$ способствуют более активному протеканию ионизации. При pH 8,2 около 12 % БФА находится в ионизированном состоянии. Подвижные формы БФА продвигаются в более глубокие слои почвы.

В точке № 5 почвы представлены остаточнокarbonатными черноземами, у которых тонкий верхний плодородный слой толщиной 20 – 30 см сменяется меловыми слоями — мелкокусовым карбонатом кальция с примесью доломита. На глубине ниже 70 см формируются монолитные слои мела. Известковые почвы характеризуются высокой щелочностью (см. рис. 2). В поверхностном слое такой почвы pH = 8,2, на глубине 100 см pH = 8,7. При pH 8,2 – 8,7 происходит более интенсивная ионизация БФА, доля ионизированных форм в растворе (pH 8,7) составляет около 17 % (см. рис. 7).

При pH $> 8,5$ происходит ионизация обеих групп БФА, образуется еще более растворимая в воде и подвижная форма, содержание которой при pH 8,7 составляет около 3 %. Наличие более

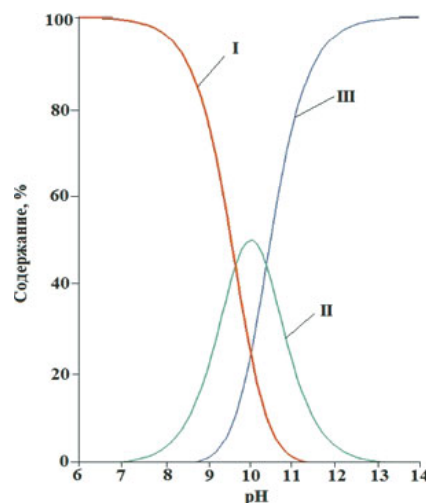


Рис. 7. Содержание форм БФА (рассчитано с помощью программы MarvinSketch вер. 22.6) в растворе при различных значениях pH: I — молекулярная форма; II — ионная форма (ионизация одной OH-группы); III — ионная форма (ионизация двух OH-групп)

Fig. 7. The content of BPA forms (calculated using the MarvinSketch program ver. 22.6) in solution at different pH values: I — molecular form; II — ionic form (ionization of one OH group); III — ionic form (ionization of two OH groups)

подвижных форм позволяет БФА мигрировать вместе с дождевыми водами в более глубокие слои грунтов с образованием зоны максимальных концентраций на глубине 50 см. Дальнейшее проникновение в глубину осложняется наличием монолитных слоев мела с низкой проницаемостью. Ранее установлено, что уже в кислых почвах (pH 4,8 – 5,4) БФА, в отличие от других эндокринных ксенобиотиков (октилфенол, 17-β-эстрадиол), характеризуется обратимой адсорбцией в слое 0 – 90 см [22]. При этом десорбция протекает с достаточно высокой эффективностью, что создает угрозу проникновения БФА в грунтовые воды.

Две точки отбора проб (№ 6 и 7) вблизи закрытого полигона ТКО «Каскад» находятся на расстоянии более 4 км друг от друга и характеризуются разным типом почв (см. табл. 1). Точка № 6 к северу от полигона характеризуется аномально высокой загрязненностью БФА, концентрации которого достигают 29,84 мкг/кг на глубине 20 см (рис. 8).

В целом распределение БФА такое же, как и в остальных грунтах, характеризующихся приблизительно нейтральной или слабокислой реакцией среды. Анализы проб почв в точке № 7 с южной стороны полигона показали загрязненность почв примерно в 3 раза более низкую. Возможно, переносу микропластиков мешают густые лесополосы к югу от точки замера. Это единственная точка, в которой на глубине 100 см обнаружены концен-

трации БФА, позволяющие провести количественную оценку.

Заключение

Сочетание методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС), включающее предварительное концентрирование на сорбенте с молекулярными отпечатками БФА, успешно применено для анализа загрязненности почв различных типов. Предел обнаружения БФА составил 0,07 мкг/кг (в пересчете на сухую почву), диапазон линейности градуировочного графика — 0,3 – 35 мкг/кг ($r^2 = 0,995$). С применением разработанного способа исследовано распределение БФА по профилю почвы до глубины 1 м. Установлено, что существенное влияние на миграцию БФА по почвенному профилю оказывает значение рН. Разработанная схема может быть применена для целевого скрининга и мониторинга содержания БФА в почвенных горизонтах в зависимости от типов почв, метеорологических условий (количества осадков, годового режима температур), а также загрязнения территории (наличия несанкционированных свалок, полигонов ТКО, очистных сооружений вблизи точки отбора).

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Barboza L. G. A., Cunha S. C., Monteiro C., et al. Bisphenol A and its analogs in muscle and liver of fish from the North East Atlantic Ocean in relation to microplastic contamination. Exposure and risk to human consumers / J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 393. 122419. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122419
2. Teuten E. L., Saquing J. M., Knappe D. R. U., et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife / Phil. Trans. R. Soc. B. 2009. Vol. 364. N 1526. P. 2027 – 2045. DOI: 10.1098/rstb. 2008. 0284
3. Zaborowska M., Wyszowska J., Borowik A. Soil Microbiome Response to Contamination with Bisphenol A, Bisphenol F and Bisphenol S / Int. J. Mol. Sci. 2020. Vol. 21. N 10. 3529. DOI: 10.3390/ijms21103529
4. Dueñas-Moreno J., Mora A., Cervantes-Avilés P., Mahlknecht J. Groundwater contamination pathways of phthalates and bisphenol A: origin, characteristics, transport, and fate — A review / Environ. Int. 2022. Vol. 170. 107550. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107550
5. Michałowicz J. Bisphenol A — Sources, toxicity and biotransformation / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2014. Vol. 37. N 2. P. 738 – 758. DOI: 10.1016/j.etap.2014.02.003
6. Kinney C. A., Furlong E. T., Kolpin D. W., et al. Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure / Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. N 6. P. 1863 – 1870. DOI: 10.1021/es702304c
7. Gibson R., Durán-Álvarez J., León Estrada K., et al. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico / Chemosphere. 2010. Vol. 81. N 11. P. 1437 – 1445. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.006
8. Huang D. Y., Zhao H. Q., Liu C. P., Sun C. X. Characteristics, sources, and transport of tetrabromobisphenol A and bisphenol A in soils from a typical e-waste recycling area in South China / Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2014. Vol. 21. N 9. P. 5818 – 5826. DOI: 10.1007/s11356-014-2535-2

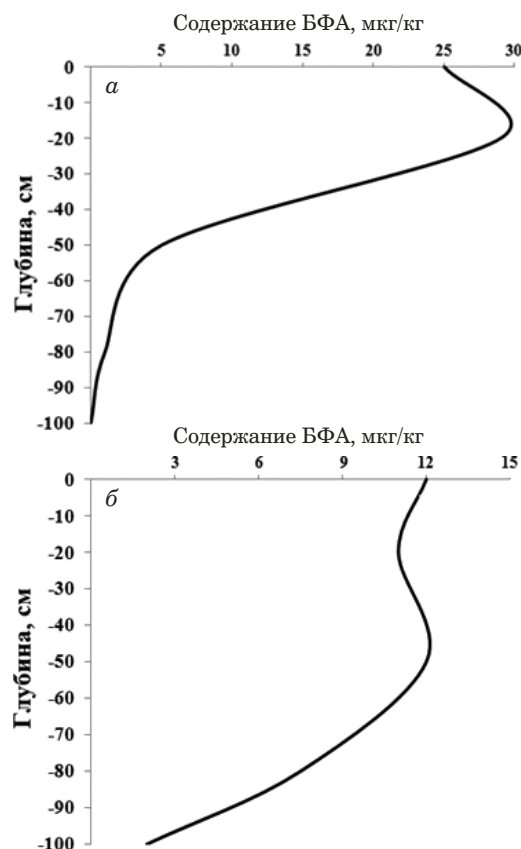


Рис. 8. Распределение БФА по профилю почв вблизи закрытого полигона ТКО «Каскад»: *a* — в точке № 6 (к северу от полигона); *б* — в точке № 7 (к югу от полигона)

Fig. 8. Distribution of BFA in soil profile near the closed landfill at points No. 6 (*a* — to the north of the landfill) and No. 7 (*b* — to the south of the landfill)

9. Lin Z., Wang L., Jia Y., et al. A study on environmental bisphenol a pollution in plastics industry areas / Water, Air, Soil Pollut. 2017. Vol. 228. 98. DOI: 10.1007/s11270-017-3277-9
10. Guan T., Sun Y., Zhang T., et al. Simultaneous determination of bisphenol A and its halogenated analogues in soil by fluorescence polarization assay / J. Soils Sediments. 2017. Vol. 18. N 3. P. 845 – 851. DOI: 10.1007/s11368-017-1787-0
11. Lu Y. C., Xiao W. W., Wang J. Y., Xiong X. H. Rapid isolation and determination of bisphenol A in complicated matrices by magnetic molecularly imprinted electrochemical sensing / Anal. Bioanal. Chem. 2020. Vol. 413. N 2. P. 389 – 401. DOI: 10.1007/s00216-020-03006-8
12. Xu Y., Hu A., Li Y., et al. Determination and occurrence of bisphenol A and thirteen structural analogs in soil / Chemosphere. 2021. Vol. 277. 130232. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130232
13. Valdez C. A., Leif R. N., Hok S. Carbene-based difluoromethylation of bisphenols: application to the instantaneous tagging of bisphenol a in spiked soil for its detection and identification by electron ionization gas chromatography-mass spectrometry / Sci. Rep. 2019. Vol. 9. 17360. DOI: 10.1038/s41598-019-53735-9
14. Abril C., Santos J. L., Malvar J. L., et al. Determination of perfluorinated compounds, bisphenol A, anionic surfactants and personal care products in digested sludge, compost and soil by liquid-chromatography-tandem mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2018. Vol. 1576. P. 34 – 41. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.09.028
15. Sánchez-Brunete C., Miguel E., Tadeo J. L. Determination of tetrabromobisphenol-A, tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chroma-

- tography — mass spectrometry / *J. Chromatog. A.* 2009. Vol. 1216. N 29. P. 5497 – 5503.
DOI: 10.1016/j.chroma.2009.05.065
16. **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) / *Sorb. Khromatogr. Prots.* 2022. Vol. 22. N 3. P. 274 – 283 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9334
17. **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 / *Sorb. Khromatogr. Prots.* 2021. Vol. 21. N 3. P. 326 – 335 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3466
18. **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. N 1. P. 660 – 673.
DOI: 10.1007/s11356-013-1904-6
19. **Van Rijn J. A., Guijt M. C., Bouwman E., Drent E.** Selective O-allylation of bisphenol A: toward a chloride-free route for epoxy resins / *Appl. Organomet. Chem.* 2010. Vol. 25. N 3. P. 207 – 211. DOI: 10.1002/aoc.1743
20. **Sereda L. O., Yablonskikh L. A., Kurolap S. A.** Evaluation of the ecological and geochemical state of the soil cover of the urban district of the city of Voronezh / *Vestn. Voronezh. Gos. Univ. Ser. Geogr. Geoékol.* 2015. N 4. P. 59 – 65 [in Russian].
21. **Chouhan S., Yadav S. K., Prakash J., Singh S. P.** Effect of Bisphenol A on human health and its degradation by microorganisms: a review / *Ann. Microbiol.* 2014. Vol. 64. P. 13 – 21. DOI: 10.1007/s13213-013-0649-2
22. **Loffredo E., Senesi N.** Fate of anthropogenic organic pollutants in soils with emphasis on adsorption/desorption processes of endocrine disruptor compounds / *Pure Appl. Chem.* 2006. Vol. 78. N 5. P. 947 – 961. DOI: 10.1351/pac200678050947