



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543; 543.38; 543.054; 537.622

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11569

Применение магнитного сорбента на основе гумата в сочетании с ГХ-МС для определения фенольных ксеноэстрогенов в донных отложениях

**Александр Сергеевич Губин¹,
Павел Тихонович Суханов^{1✉}, Алексей Алексеевич Кушнир¹,
Хидмет Сафарович Шихалиев², Михаил Андреевич Потапов²**

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, pavel.suhanov@mail.ru ✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Сорбент с магнитными свойствами, функционализированный гуматами, в сочетании с газовой хроматографией – масс-спектрометрией (ГХ-МС) предложен для определения фенольных ксеноэстрогенов (ЕД) в донных отложениях. В качестве объектов исследования выбраны ЕД – октилфенол (ОР), нонилфенол (НР), бисфенол А (ВРА). Вместе с ЕД изучено распределение эстрогена естественного происхождения – 17β-эстрадиола (Е2). Предварительно ЕД извлекали из донных отложений гексаном при кратковременном озвучивании ультразвуком. Степень извлечения компонентов составила 75-89%. Сорбционное концентрирование проводили в динамических условиях: сорбент массой 0.5 г помещали в колонку из боросиликатного стекла, с двух сторон которой размещали магниты для иммобилизации сорбента. Гексановый экстракт пропускали через колонку, заполненную магнитным сорбентом на основе гуматов. Затем аналиты десорбировали 1 см³ метанола и проводили их дериватизацию проводили смесью N,O-бис(триметилсилил)-трифторацетамида и триметилхлорсилана.

Аналитические характеристики способа определения устанавливали на примере модельных образцов донных отложений, отобранных в фоновой местности с минимальным антропогенным воздействием. Предел определения ЕД составил 30-60 нг/кг (сухой массы). В реальных объектах чувствительность способа снижается в 3-4 раза за счет матричных эффектов, обусловленных присутствием нефтепродуктов в водах. Проведен мониторинг содержания ЕД в донных отложениях в месте сброса сточных вод в р. Дон у г. Воронежа, а также на Черноморском побережье Кавказа (район г. Туапсе и пос. Ольгинка). Максимальные концентрации ОР, НР, ВРА и Е2 в донных отложениях установлены в районе порта г. Туапсе, где они составили 5.7, 8.1, 6.2 и 0.9 мкг/кг соответственно.

Ключевые слова: магнитная твердофазная экстракция, фенольные ксеноэстрогены, гуматы, бисфенол А, октилфенол, нонилфенол, 17β-эстрадиол, определение, донные отложения.

Для цитирования: Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Шихалиев Х.С., Потапов М.А. Применение магнитного сорбента на основе гумата в сочетании с ГХ-МС для определения фенольных ксеноэстрогенов в донных отложениях // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 4. С. 606-619. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11569>

Original article

Application of a magnetic sorbent based on humate in combination with GC-MS for the determination of phenolic xenoestrogens in bottom sediments

**Alexander S. Gubin¹, Pavel T. Sukhanov^{1✉}, Alexey A. Kushnir¹,
Khidmet S. Shikhaliev², Mikhail A. Potapov²**

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, pavel.suhanov@mail.ru ✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russia



Abstract. A sorbent with magnetic properties, functionalized with humates, in combination with gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) was proposed for the determination of phenolic xenoestrogens (ED) in bottom sediments. The following ED were chosen as objects of the study: octylphenol (OP), nonylphenol (NP), bisphenol A (BPA). Together with ED, the distribution of the naturally occurring estrogen, 17 β -estradiol (E2), was studied. Previously, ED was extracted from bottom sediments with hexane under short-term sonication with ultrasound. The degree of component extraction was 75-89%. Sorption concentration was carried out under dynamic conditions: a sorbent weighing 0.5 g was placed in a borosilicate glass column, on both sides of which magnets were placed to immobilize the sorbent. The hexane extract was passed through a column filled with a magnetic sorbent based on humates. The analytes were then desorbed with 1 cm³ methanol and their derivatization was carried out with a mixture of N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide and trimethylchlorosilane.

The analytical characteristics of the determination method were established using model samples of bottom sediments selected in a background area with minimal anthropogenic impact. The determination limit of ED was 30-60 ng/kg (dry weight). In real objects, the sensitivity of the method was reduced by 3-4 times due to matrix effects caused by the presence of petroleum products in waters. The monitoring of ED content in bottom sediments at the site of waste water discharge into the River Don near the city of Voronezh, as well as on the Black Sea coast of the Caucasus (area of the city of Tuapse and Olginka settlement) was carried out. The maximum concentrations of OP, NP, BPA and E2 in bottom sediments were established in the area of the port of Tuapse, where they were 5.7, 8.1, 6.2, and 0.9 μ g/kg, respectively.

Keywords: magnetic solid-phase extraction, phenolic xenoestrogens, humates, bisphenol A, octylphenol, nonylphenol, 17 β -estradiol, determination, bottom sediments.

For citation: Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliev Kh.S., Potapov M.A. Application of a magnetic sorbent based on humate in combination with GC-MS for the determination of phenolic xenoestrogens in bottom sediments. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(4): 606-619 (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11569>

Введение

Ксеноэстрогены – большая группа эндокринных дизрапторов (ЭД), содержащие фрагменты, схожие с молекулой 17 β -эстрадиола (ЭС). К ним относятся большинство алкилфенолов (АФ), фталаты, полихлорированные бифенолы [1]. Эти соединения слабо токсичны и обычно не нормируются в почве, речных, питьевых или сточных водах. В настоящее время в Российской Федерации не существует единых нормативов содержания загрязняющих веществ и смесей в донных отложениях (ДО). В некоторых странах, например, Канаде, установлена минимальная концентрация содержания АФ (1400 мкг/кг) безопасная для водных организмов [2]. Однако количество исследований, связанных с распределением ЭД в природных средах, растет в геометрической прогрессии за последние 10 лет, что обусловлено их негативным воздействием на водную биоту [3, 4].

АФ [октилфенол (ОФ), нонилфенол (НФ) и их изомеры] и бисфенол А (БФА) вызывают наибольшее беспокойство

среди исследователей в связи со своим структурным сходством с молекулой ЭС (рис. 1) [5]. Они демонстрируют эстрогенную активность, связываясь с рецепторами ЭС, что в дальнейшем приводит к феминизации мужских особей и неспособности к размножению водных организмов. Большинство таких соединений (экзогенных агентов) склонны к накоплению в гидрофобных матрицах – донных отложениях (ДО), где их концентрация обычно значительно выше, чем в воде [6]. Содержание АФ и БФА в пробах ДО, отобранных в различных частях мира, варьируется в пересчете на сухой вес от 0.7 до 3357 нг/г (табл. 1), что на три порядка больше, чем в водных средах (пробы речной, сточной воды и очистных сооружений) [12].

АФ и БФА являются сложными объектами для определения. Чувствительность многих методов ниже порога концентраций, оказывающих физиологическое воздействие. Большинство таких методов

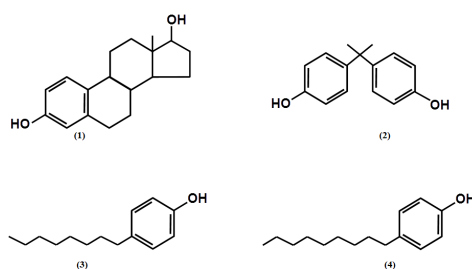


Рис. 1. Объекты исследования: 17β-эстрадиол (1), бисфенол А (2) октилфенол (3), нонилфенол (4).

Fig. 1. Research objects: octylphenol (OP), nonylphenol (NP), bisphenol A (BPA) and 17β-estradiol (E2).

Таблица 1. Содержание алкилфенолов и бисфенола А в донных отложениях разных мест отбора проб и пределы обнаружения методик (ПО)

Table 1. The content of alkylphenols and bisphenol A in bottom sediments of different sampling sites and detection limits of methods (LOD)

Вещество	Место отбора проб	Содержание в пробе (нг/г)	ПО (нг/г)	Литература
НФ БФА	Устье Жемчужной реки (провинция Гуандун, Китай)	2.21-48.52 23.64	0.27 0.28	[6]
НФ ОФ	Гданьский залив (участки Балтийского моря)	1.46 6.56	0.08	[7]
НФ ОФ	Внутренний шельф Восточно-Китайского моря	349.5-1642.8 0.7-11.1	н.д.	[8]
НФ БФА	Северное Эгейское море (Греция)	223-2695 7.2-39	н.д.	[9]
НФ	Буэнос-Айрес (Аргентина)	7-3357	н.д.	[10]
БФА ОФ НФ	р. Огун и Ибече (юго-западная часть Нигерии)	≤0.4 2.2-24.5 1.1-79.4	0.2 0.3 0.2	[11]

*в работах [6, 7] приведены пределы определения.

предложены для определения ЭД в полимерах и пищевых продуктах [13]. Определение в сложных загрязненных матрицах – ДО требует особо высокой чувствительности метода. Для достижения этих целей необходимо применять предварительное сорбционное концентрирование. В последнее время для таких целей все более часто применяют нетрадиционные сорбенты.

Одним из таких сорбентов являются гуминовые кислоты [14, 15]. Гуминовые кислоты (ГК) чаще всего применяются для извлечения и концентрирования тяжелых металлов [16]. Для выполнения

аналогичных задач в отношении органических веществ существуют ограничения, которые обусловлены проблемами десорбции веществ с сорбентов на основе ГК. Во многих полярных растворителях ГК растворимы частично. Применение гуматов (ГТ) в качестве неподвижных фаз в хроматографии снижает проблемы десорбции аналитов и растворимости в полярных растворителях [17, 18]. Как ГК, так и ГТ содержат многочисленные функциональные группы. Наибольшее их количество приходится на гидроксильные и карбоксильные, значительно меньше – лактонные и азотсодержащие группы [19].



Перспективным направлением в концентрировании является применение сорбентов с магнитными свойствами. Обычно такие сорбенты добавляют к раствору аналита, перемешивают, а затем извлекают с применением неодимового магнита. Например, такие сорбенты применяют для определения и концентрирования органических поллютантов (фенол, хлорфенолы, нитрофенолы, АФ, антибиотики), а именно: магнитные углеродные сорбенты [20, 21], гидрофобизированные [22], модифицированные силикагели (кремнеземы) [23-25], сверхсшитый полистирол [26-28] и молекулярно-импринтированные полимеры [29, 30]. Магнитные сорбенты также применяются при мониторинге фенолов в ДО. Например, в [31], получены сорбенты на основе сверхсшитого полистирола, которые применялись для концентрирования хлор-, нитрофенолов, гваякола, фенола их последующего мониторинга в воде и ДО Воронежского водохранилища (Воронеж, Россия).

В последнее время все более широкое распространение получают схемы динамического концентрирования с применением сорбентов с магнитными свойствами [32]. Для этого предлагаются различные конструкции концентрирующих патронов и способы иммобилизации в нем магнитных сорбентов [33]. Ранее нами синтезирован сорбент на основе ГТ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$) из сапропеля и наночастиц магнетита, показавший высокую эффективность по отношению к ЭД [34].

Цель исследования – апробация способа динамического концентрирования с применением сорбента, функционализированного ГТ, в сочетании с ГХ-МС для определения ЭД в донных отложениях. В работе оценены возможности сорбента на основе доступного природного материала и наночастиц магнетита для концентрирования фенольных ксеноэстрогенов при анализе донных отложений, а также

предложен способ пробоподготовки – динамическое концентрирование с использованием магнитных свойств сорбента.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. ОФ, НФ, БФА, ЭС содержали не менее 97% основного вещества (Merck).

Приборы и реактивы. Для выделения ЭД из почв применяли гексан (ч.д.а., Экос, РФ). Десорбцию аналитов проводили метанолом (ос.ч. для ВЭЖХ, Экросхим, РФ). Перемешивание осуществляли верхнеприводной мешалкой US-2200A (Россия). Озвучивание экстрактов проводили в ультразвуковой ванне Branson 1510E MTH (Швейцария). Промывку стендовой установки для концентрирования проводили растворами соляной кислоты и гидроксида натрия (ч.д.а., Ленреактив, РФ). Для дериватизации аналитов перед ГХ-МС использовали раствор бис(триметилсилил)трифторацетамид-N,O) и триметилхлорсилана БСТФА, 99:1, об. (Sigma-Aldrich).

Синтез сорбента на основе гумата ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$). На первой стадии синтеза сорбента наночастицы Fe_3O_4 покрывали оболочкой SiO_2 с применением тетраэтоксисилана. Далее модифицировали поверхность NH_2 -группами. Для этого применяли 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES). Гуминовые кислоты, выделенные из сапропеля, обрабатывали тионилхлоридом. Полученные гумилхлориды перемешивали в течение 12 ч при 60°C с наночастицами магнетита, покрытыми аминогруппами после обработки APTES, в диметилформамиде. Размеры частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$ составляли 218-302 нм, размер магнитного ядра в среднем 14 нм, намагниченность насыщения – 35 э.м.е./г. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-HA}$ характеризуется высокими степенями извлечения (87-95%) алкилфенолов, БФА и ЭС, при

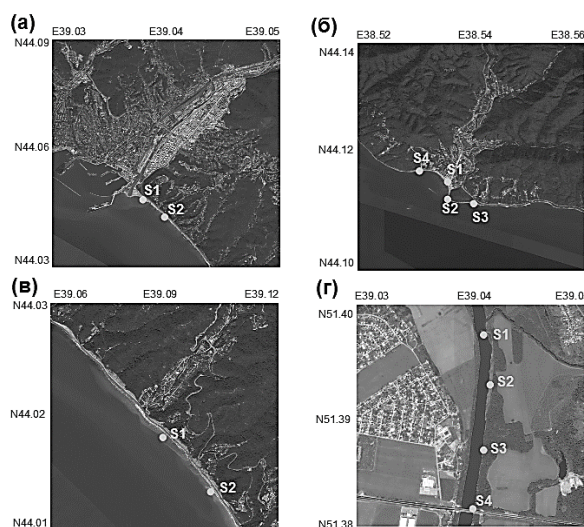


Рис. 2. Карты расположения точек отбора проб: г. Туапсе (а), пос. Ольгинка (б), ст. Шепси (в), р. Дон (сброс очистных сооружений) (г).

Fig. 2. Maps of the location of sampling points: Tuapse (a), Olginka settlement (b), Shepsi station (v), River Don (waste water discharge of purification plant) (d).

этом достигаются коэффициенты концентрирования в диапазоне 1550-1815. Более подробно синтез сорбента и его свойства изложены в работе [34]. Свойства гуминовых кислот, примененных для синтеза, приведены в работе [35].

Отбор проб и пробоподготовка. Пробы ДО отбирали на р. Дон и Черноморском побережье Кавказа (ЧПК). На р. Дон точки отбора проб располагались вблизи сброса вод правобережных очистных сооружений на удалении 50, 200, 500 и 900 м от точки сброса. На ЧПК пробы отбирали у впадения в Черное море р. Ту (пос. Ольгинка), у впадения р. Туапсе в районе Туапсинского морского порта и у железнодорожной станции Шепси. Отбор проб ДО проводился в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 [36]. Все образцы донных отложений отбирали в зонах, где устанавливался спокойный режим течения, благоприятствующий осаждению ДО. ДО на ЧПК отбирали в местах оседания взвешенных частиц из русла реки. Для исследований отбирали ДО с глубины 0.6-0.8 м с помощью ковша Ван-Вина ($V=0.5 \text{ дм}^3$, Eijkelkamp, Нидерланды) и помещали в стеклянные банки с тефлоновыми крышками. Толщина ДО в местах отбора менее

0.5 м, поэтому послыйный отбор не проводился. Карты расположения точек отбора проб приведены на рис. 2. ДО высушивали до воздушно-сухого состояния, взвешивали навеску массой 100 г, добавляли 100 см^3 гексана и перемешивали 10 мин, затем помещали на 5 мин в ультразвуковую ванну (частота 22 кГц). Экстракт отделяли от осадка и переливали в емкость.

Подготовка модельных образцов донных отложений. Отбор проб проводили в фоновой местности, практически исключая антропогенное воздействие. ДО отбирали из оз. Тальниковое (Новохоперский заповедник). Озеро является старицей р. Хопер и не имеет связи с другими водоемами, возделываемые земли и селитебные территории находятся на расстоянии около 4.5 км. Пробоподготовку проводили также, как изложено выше. Проверку правильности определения проводили методом введено-найдено (табл. 2), добавляя метанольный раствор аналитов с известной концентрацией к навеске ДО, перемешивали их и дожидались испарения метанола. Для имитации загрязнения нефтепродуктами образцы в ДО вводили препараты ГСО 10113 («Нефтепродукты в почвах по ПНДФ 16.1.2.2.22-98

Таблица 2. Результаты определения эндокринных дизрапторов в модельных образцах методом «введено-найдено» ($n=3$, $P=0.95$).

Table 2. Results of determining ED in model samples contaminated with petroleum products using the “introduced-found” method ($n=3$, $P=0.95$).

Вещество	Введено (нг/кг)	Найдено (нг/кг)	S_r , %	R^2	Предел обнаружения (нг/кг)	Предел определения (нг/кг)	Диапазон линейности (нг/кг)
ОФ	0	—*	—	0.995	10	30	30-8000
	100	87±33	15.1				
	500	450±70	6.2				
	1000	940±120	5.1				
	5000	4800±400	3.2				
НФ	0	—	—	0.997	10	30	30-9000
	100	84±25	11.8				
	500	460±60	4.9				
	1000	950±100	4.3				
	5000	4800±300	2.4				
БФА	0	—	—	0.996	20	60	60-7000
	100	95±32	14.4				
	500	490±65	5.7				
	1000	1020±110	4.5				
	5000	5250±200	2.1				
ЭС	0	—	—	0.995	18	60	60-3000
	100	85±25	11.3				
	500	430±80	7.8				
	1000	900±100	5.3				
	5000	*	*				

*за пределами диапазона линейности градуировочного графика.

(50-150 мг/кг/ИК»)) до концентрации 150 мг/кг (табл. 3). Предварительно установили, что содержание нефтепродуктов в ДО Черноморского побережья Кавказа составляет 15-147 мг/кг, в ДО р. Дон – от 28 до 137 мкг/кг.

Концентрирование анализов. Концентрирование проводили с применением онлайн системы (рис. 3). Для этого предложена стендовая установка, состоящая из емкости с гексановым экстрактом (Е1), из которой экстракт перистальтическим насосом перекачивали в колонку (концентрирующий патрон). С двух сторон колонки (К1) из боросиликатного стекла (диаметр 1.8 мм, длина 1 м) закреплены два неодимовых магнита (М1 и М2), которые удерживали сорбент $Fe_3O_4@SiO_2-NA$ [29]. Ранее [34] установлено, что

масса сорбента, обеспечивающего практически полное извлечение, составляет 0.5 г. Десорбцию проводили метанолом, который подавался шприцевым насосом ШН1. Для промывки стендовой установки после сорбции применяли растворы HCl, NaOH и деионизированную воду.

Определение ED методом ГХ-МС. Предварительно проводили дериватизацию анализов 100 мкл смеси N,O-бис(триметилсилил)-трифторацетамида и триметилхлорсилана (99:1, об.) в 100 мкл пиридина. Анализ проб проводили с применением хроматографа Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD. Использовалась инъекция пробы объемом 1.0 мкл, деление потока 30:1. Применялась неполярная колонка:

Таблица 3. Результаты определения эндокринных дизрапторов в модельных образцах, загрязненных нефтепродуктами, методом «введено-найдено» ($n=3$, $P=0.95$).

Table 3. Results of the analysis of bottom sediments of River Don ($n=3$, $P=0.95$).

Вещество	Введено, нг/кг	Найдено, нг/кг	S_r , %	r^2	Предел обнаружения, нг/кг	Предел определения, нг/кг	Диапазон линейности, нг/кг
ОФ	0	—	-	0.996	50	150	150-8000
	100	*	*				
	500	450	8.1				
	1000	930	6.9				
	5000	5010	3.8				
НФ	0	—	-	0.997	50	150	150-9000
	100	*	*				
	500	430	7.2				
	1000	950	5.6				
	5000	4890	3.7				
БФА	0	—	-	0.995	60	180	180-9500
	100	*	*				
	500	400	7.1				
	1000	890	5.3				
	5000	4740	3.5				
ЭС	0	—	-	0.996	55	170	170-5500
	100	*	*				
	500	380	9.0				
	1000	870	6.1				
	5000	4470	4.5				

*ниже предела определения.

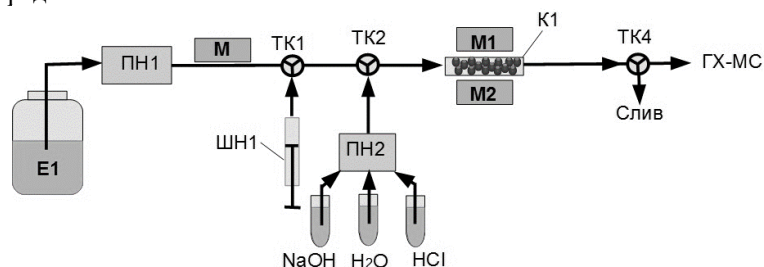


Рис. 3. Схема стендовой установки для сорбционного концентрирования ЭД с применением $Fe_3O_4@SiO_2$ -НА (обозначения на рисунке приведены в тесте).

Fig. 3. Scheme of a stand installation for sorption concentration of ED using $Fe_3O_4@SiO_2$ -НА (designations in the figure are provided in the test).

НР-5MS UI (30 м×0.250 мм×0.25 мкм), фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан. Газ-носитель – гелий, скорость потока 1.0 см³/мин, температура узла инъекции – 300°C, температура MSD 250°C. Применялось программирование температуры: стартовая составляла 150°C и удерживалась 2 мин, затем со скоростью 10 °C/мин ее поднимали до 280°C и удерживали около 20 мин.

Применялась ионизация «электронный удар» с энергией излучения 70 эВ. Хроматограммы ГХ-МС анализа модельных образцов представлены на рис. 4.

Обсуждение результатов

ДО представляют собой сложную матрицу, в состав которой помимо продуктов

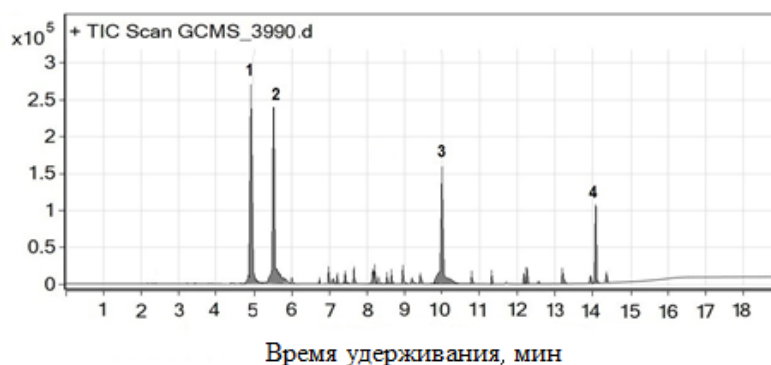


Рис. 4. Хроматограмма модельного образца донных отложений, искусственно загрязненных ЭД и нефтепродуктами: ОФ (1), НФ (2), БФА (3), ЭС (4).
Fig. 4. Chromatogram of a model sample of bottom sediments artificially contaminated with ED and petroleum products: OP (1), NP (2), BPA (3), E2 (4).

распада водной биоты и осевших взвешенных веществ, входят антропогенные загрязнения. Вблизи регионов с высокой антропогенной нагрузкой донные отложения часто сильно загрязнены нефтепродуктами и маслами. Вблизи сбросов сточных вод промышленных предприятий и городов донные отложения практически полностью покрыты практически сплошной пленкой из нефтепродуктов и масел. На поверхности формируется сплошная гидрофобная матрица, сорбирующая ЭД.

Гексан является эффективным экстрагентом ЭД, за исключением БФА в связи с его высокой полярностью. Степень извлечения БФА гексаном из водных растворов обычно не превышает 50% [29]. Для повышения степени извлечения предложено интенсифицировать процесс кратковременным воздействием ультразвука. Следует отметить, что в отличие от остальных ЭД, БФА попадает в природные воды в основном не в растворенном виде, а в виде микропластиков, которые постепенно оседают на дно, где в дальнейшем начинается постепенная их деградация в гидрофобной матрице ДО [13, 37]. Поэтому извлечение гексаном протекает значительно легче, чем из водных сред, степень извлечения варьируется от 75 до 89%.

БФА, нонил- и октилфенолы, а также ЭС, с одной стороны, характеризуются

выраженными гидрофобными свойствами ($\log P$ соответственно для НФ, ОФ, ЭС и БФА 5.9; 5.3; 4.0 и 3.4, значения рассчитывали с помощью программы Marvin-Sketch вер.22.6, Chemaxon). С другой стороны, НФ, ОФ, ЭС и БФА содержат полярные гидроксильные группы. Сорбент на основе гуматов включает гидрофобную матрицу и большое количество карбоксильных, гидроксильных, лактонных групп. Это обеспечивает высокое сродство ЭД к $Fe_3O_4@SiO_2$ -НА. При анализе ДО определению ЭД мешают нефтепродукты, которые эффективно извлекаются гексаном. Однако при пропускании через колонку их сродство к сорбенту существенно ниже, чем к растворителю, поэтому они практически не сорбируются и в большей степени вымываются из колонки. Остаточные количества нефтепродуктов в основном представлены углеводородами C_{12} - C_{37} . На хроматограмме они проявляются в виде малоинтенсивных пиков (рис. 4).

При анализе модельных сред установлены заниженные результаты определения (табл. 2-3). Особенно это проявляется в области низких концентраций, близких к пределу определения. В области более высоких концентраций показатели правильности достигают 90-105%. Для наиболее гидрофобного ЭС в широком интервале концентрациях установлены заниженные результаты, что обусловлено

Таблица 4. Результаты анализа донных отложений р. Дон ($n=3, P=0.95$).
 Table 4. Results of the analysis of bottom sediments of River Don ($n=3, P=0.95$).

Место отбора пробы, дата	Точка отбора***	Вещество	Обнаружено, мкг/кг **	$s_r, \%$
р. Дон (г. Воронеж), 11.05.2021 г.	S1	ОФ	1.8±0.4	9.9
		НФ	4.4±0.6	5.9
		БФА	5.5±0.5	3.8
		ЭС	0.6±0.2	14.9
	S2	ОФ	1.3±0.3	8.7
		НФ	2.3±0.5	7.6
		БФА	2.9±0.8	11.4
		ЭС	0.7±0.3	14.5
	S3	ОФ	*	–
		НФ	4.7±1.2	9.8
		БФА	3.1±0.7	9.6
		ЭС	0.6±0.2	11.4
	S4	ОФ	*	–
		НФ	1.8±0.5	11.2
		БФА	2.9±0.8	10.3
		ЭС	0.6±0.2	15.9

*ниже предела определения; **здесь и далее в табл. 4 и 5 приведено количество обнаруженного аналитов в пересчете на сухую массу; ***расположение точек отбора проб приведено на рис. 2.

Таблица 5. Результаты анализа донных отложений около пос. Ольгинка ($n=3, P=0.95$).
 Table 5. Results of the analysis of bottom sediments near Olginka settlement ($n=3, P=0.95$).

Место отбора пробы, дата	Точка отбора	Вещество	Обнаружено, мкг/кг	$s_r, \%$
Черное море (у впадения р. Ту, пос. Ольгинка), 30.09.2021 г.	S1	ОФ	–	–
		НФ	–	–
		БФА	–	–
		ЭС	0.9±0.2	14.5
	S2	ОФ	–	–
		НФ	*	–
		БФА	–	–
		ЭС	0.6±0.2	13.8
	S3	ОФ	–	–
		НФ	*	–
		БФА	–	–
		ЭС	0.7±0.3	16.0
	S4	ОФ	–	–
		НФ	*	–
		БФА	*	–
		ЭС	0.8±0.3	12.5

*ниже предела определения.

высоким сродством к неполярному гексану по сравнению с другими ЭД. В модельных средах (экстракция гексаном из донных отложений, отобранных в фоновой местности с минимальным антропо-

генным воздействием) пределы определения составляют 30-60 нг/кг (сухой массы). В реальных объектах за счет матричных эффектов, обусловленных в основном присутствием нефтепродуктов, пределы определения снижаются в 3-4 раза.

Таблица 6. Результаты анализа донных отложений у г. Туапсе ($n=3$, $P=0.95$).
 Table 6. Results of analysis of bottom sediments near the city of Tuapse ($n=3$, $P=0.95$).

Место отбора пробы, дата	Точка отбора	Вещество	Обнаружено, мкг/кг	s_r , %
Черное море (у впадения р. Шепси, ст. Шепси), 30.09.2021 г.	S1	ОФ	4.0±1.0	9.0
		НФ	5.8±1.3	9.0
		БФА	4.9±1.2	9.1
		ЭС	0.7±0.3	12.7
	S2	ОФ	3.9±1.2	10.0
		НФ	5.1±1.2	8.7
		БФА	4.3±1.1	8.9
Черное море (у впадения р. Туапсе), 30.09.2021 г.	S1	ОФ	5.7±1.2	8.2
		НФ	8.1±1.0	5.1
		БФА	6.2±1.1	7.8
		ЭС	0.8±0.3	12.0
	S2	ОФ	5.8±1.4	9.4
		НФ	8.2±0.9	4.7
		БФА	6.3±1.0	6.2
		ЭС	0.9±0.3	15.8

*ниже предела определения.

Апробация способа на реальных объектах показала, что содержание всех ЭД в большинстве точек отбора находятся на уровне детектируемых концентраций. Вблизи сброса сточных вод в р. Дон у г. Воронежа в воде установлены все ЭД (табл. 4). На удалении более 500 м от сброса концентрации ОФ ниже предела определения. Максимальные концентрации ОФ, НФ, БФА и ЭС в ДО составили 1.8, 4.4, 5.5 и 0.7 мкг/кг соответственно. В точке отбора вблизи пос. Ольгинка детектируется только ЭС (табл. 5) – вблизи их нет значимых источников эмиссии ОФ, НФ, БФА. Концентрации ЭС сопоставимы со сбросами сточных вод крупных городов, что, вероятно, обусловлено значительной эмиссией неочищенных канализационных стоков с верховьев р. Ту. В точках отбора вблизи г. Туапсе (ст. Шепси и около порта) уровни загрязненности высоки (табл. 6). Помимо стоков с верховьев р. Туапсе, наличие нефтеперерабатывающего завода, возможно, обуславливает более высокие уровни ОФ и НФ в донных отложениях. Максимальные концентрации ОФ, НФ, БФА и ЭС в

ДО составили 5.7, 8.1, 6.2 и 0.9 мкг/кг соответственно.

Заключение

Для определения фенольных ксеноэстрогенов (ЭД): ОФ, НФ, БФА и эстрогена естественного происхождения (ЭС) в ДО предложен сорбент с магнитными свойствами, функционализированный ГТ. Динамическое концентрирование в сочетании с методом ГХ-МС позволяет проводить определение ЭД в пробах ДО на уровне от сотен нг/кг до нескольких мкг/кг. Предел определения разработанного способа в 4-15 раз меньше по сравнению с известными аналогами (табл. 1). Применение магнитного сорбента позволяет иммобилизовать и фиксировать сорбент в колонке без применения химических превращений или иных технологически сложных подходов. Использование стендовой установки минимизирует операции, выполняемые вручную, что повышает точность анализа.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-



вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

Список литературы/References

1. Dimogerontas G., Liapi C. Endocrine Disruptors (Xenoestrogens): An Overview. *Plastics in Dentistry and Estrogenicity*. Springer. 2014: 3-48. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29687-1_1

2. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Available at: <https://ccme.ca/en/res/nonylphenol-and-its-ethoxylates-canadian-sediment-quality-guidelines-for-the-protection-of-aquatic-life-en.pdf> (accessed 10 September 2023)

3. Stahlschmidt-Allner P., Allner B., Römbke J., Knacker T. Endocrine disruptors in the aquatic environment. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 1997; 4(3): 155-162. <https://doi.org/10.1007/BF02986325>

4. Lemos M.F., van Gestel C.A., Soares A.M. Developmental toxicity of endocrine disruptors bisphenol A and vinclozolin in a terrestrial isopod. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2010; 59(2): 274-281. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9474-9>

5. Markey C.M., Michaelson C.L., Sonnenschein C., Soto A.M. Alkylphenols and Bisphenol A as Environmental Estrogens. *Endocrine Disruptors – Part I. The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2001: 129-153. https://doi.org/10.1007/10690734_7

6. Chen Q., Lan Y.; Shi J., Liu W., Zhu B., Sun D., Duan S. Levels of NP and BPA in the Pearl River Estuary, China: Fluctuations with Country Policy Changes over the Past 40 Years. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2019; 16(21): Article 4100. <https://doi.org/10.3390/ijerph16214100>

7. Koniacko I., Staniszewska M., Falkowska L. Alkylphenols in Surface Sediments of the Gulf of Gdansk (Baltic Sea). *Water Air Soil Pollut.* 2014; 225: Article 2040. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2040-8>

8. Duan X.Y., Li Y.X., Li X.G., Zhang D.H., Gao Y. Alkylphenols in surface sediments of the Yellow Sea and East China Sea inner shelf: occurrence, distribution and fate.

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Chemosphere. 2014; 107: 265-273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.054>.

9. Anastasia A.; Dimitra V. Occurrence and partitioning of endocrine-disrupting compounds in the marine environment of Thermaikos Gulf, Northern Aegean Sea, Greece. *Mar. Pollut. Bull.* 2012; 64: 2443-2452. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.048>.

10. Babay P.A., Itria R.F., Ale E.E.R., Becquart E.T., Gautier E.A. Ubiquity of endocrine disruptors nonylphenol and its mono- and di-ethoxylates in freshwater, sediments, and biosolids associated with high and low density populations of Buenos Aires, Argentina. *Clean Soil Air Water* 2014; 42: 731-737. <https://doi.org/10.1002/clen.201300230>.

11. Oketola A., Fagbemigun T. Determination of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-A in water and sediments of Two Major Rivers in Lagos, Nigeria. *J. Environ. Protect.* 2013; 4(7A): 38-45. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.47A005>.

12. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliev Kh.S., Potapov M.A. Application of magnetic sorbents modified with molecular imprinted polymers for screening of phenolic xenoestrogens. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*. 2023; 27(1): 32-41. <https://doi.org/10.15826/analitika.2023.27.1.003> (In Russ.)

13. Rudakov Ya.O., Selemenev V.F., Shelekhova N.V., Rudakov O.B., Khorokhordin A.M. Gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of free bisphenol A in ethanol extracts. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(1): 6-17. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10989> (In Russ.)

14. Zhakina A. Kh., Arnt O.V., Vassilets Ye.P., Shur V.Ya., Volegov A.S. Magnetoactive compound based on humic acid and magnetite as a sorbent for heavy metals. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020; 93(9): 1366-



1371. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090086>
15. Faisal. A.A.H., Abdul-Kareem M.B., Mohammed A.K., Ghfar A.A. Novel sorbent of sand coated with humic acid-iron oxide nanoparticles for elimination of copper and cadmium ions from contaminated water. *J. Polym. Environ.* 2021; 29(11): 3618-3635. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02132-3>
16. Zhrebtsov S.I., Malysenko N.V., Votolin K.S., Ismagilov Z.R. Sorption of metal cations by lignite and humic acids. *Coke Chem.* 2020; 63(3): 142-148. <https://doi.org/10.3103/s1068364x20030096>
17. Topkafa M., Ayyildiz H.F., Memon F.N., Kara H. New potential humic acid stationary phase toward drug components: Development of a chemometric-assisted RP-HPLC method for the determination of paracetamol and caffeine in tablet formulations. *J. Sep. Sci.* 2016; 39 (13): 2451-2458. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600045>
18. Hasan N. Surface charge engineering of nitric oxide-releasing polymeric nanoparticles: Adhesion and antibiofilm efficacy against wound infection associated MRSA biofilm in db/db mice. *J. Proteomics. Bioinform.* 2017; 10(12). <https://doi.org/10.4172/0974-276x-c1-110>
19. Selemenev V.F., Rudakov O.B., Slavinskaya G.V., Drozdova N.V. Pigments of food production (melanoidins). *Moscow: Delhi Print.* 2008: 246 p. (In Russ.)
20. Sypko K.S., Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. The use of magnetic carbons obtained from vegetable raw materials based on rice husks for the extraction of chlorophenoxyacetic acids and their metabolites. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy.* 2023; 23(3): 395-404. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11319> (In Russ.)
21. Rodinkov O, Postnov V, Spivakovskiy V, Znamenskaya E, Zheludovskaya A, Nesterenko P. preconcentration of volatile organic compounds on carbon magnetic sorbents in the analysis of air by using the configuration change of the sorbent bed during the transition from sorption to thermodesorption GC-FID. *Separations.* 2023; 10(7): 416. <https://doi.org/10.3390/separations10070416>
22. Karsakova I.V., Frolova A.I., Tikhomirova T.I., Tsizin G.I. Determination of phenols by liquid chromatography-mass spectrometry with sorption preconcentration on magnetic hydrophobized silica. *J. Anal. Chem.* 2022; 77: 1540-1546. <https://doi.org/10.1134/S1061934822100070>
23. Pryazhnikov D.V., Kiseleva M.S., Kubrakova I.V. Surface-modified magnetic nano-sized sorbent for MTFE-HPLC-UV determination of 4-nonylphenol in remote areas. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*. 2015; 19(3): 220-229. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.3.006> (In Russ.)
24. Kiseleva M.S., Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V. Magnetic sorbent with a mesoporous shell for the simultaneous preconcentration of ecotoxicants of different nature. *J. Anal. Chem.* 2018; 73: 10-17. <https://doi.org/10.1134/S1061934818010033>
25. Karsakova I.V., Tikhomirova T.I. Magnetic adsorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and chemically modified silica: preparation and properties. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy.* 2018; 18(6): 846-852. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/612> (In Russ.)
26. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Ibragimova B.N., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. A polymeric magnetic adsorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and hypercrosslinked polystyrene for the preconcentration of tetracycline antibiotics. *J. Anal. Chem.* 2015; 70: 1313-1321. <https://doi.org/10.1134/S1061934815110155>
27. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Sannikova N., Konopleva V., Nikulina A.V. Determination of phenols in natural and waste waters by capillary electrophoresis after preconcentration on magnetic nanoparticles coated with aminated hypercrosslinked polystyrene. *J. Sep. Sci.* 2021; 44(9): 1978-1988. <https://doi.org/10.1002/jssc.202001177>



28. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A. Using a magnetic sorbent based on hypercrosslinked polystyrene in combination with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of chlorophenols in freshwater fish. *J. Anal. Chem.* 2023; 78(5): 582-591. <https://doi.org/10.1134/S1061934823050064>
29. Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. On-line concentration using a magnetic molecularly imprinted sorbent and GC-MS determination of bisphenol A in natural media. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy.* 2023; 23(2): 244-254. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11148> (In Russ.)
30. Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecular imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy.* 2021; 21(3): 326-335. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3466> (In Russ.)
31. 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; 75: Article 1445. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01398-6>
32. Ahmed S.F., Mofijur M., Parisa T.A., Islam N., Kusumo F., Inayat A., Le V.G., Badruddin I.A., Khan T.M.Y., Ong H.C. Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass. *Chemosphere.* 2022; 286: Article 131656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131656>
33. Ri H.-C., Piao J., Cai L., Jin X., Piao X., Jin X., Jon C.-S., Liu L., Zhao J., Shang H.-B., Li D. A reciprocating magnetic field assisted on-line solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of trace tetracyclines in water. *Anal. Chim. Acta.* 2021; 1182: Article 338957. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338957>
34. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A. Magnetic sorbent modified by humate for the extraction of alkylphenols, bisphenol. *Mendeleev Commun.* 2023; 33: 285-286. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.02.044>
35. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A. Extraction of phenols from aqueous solutions by magnetic sorbents modified with humic acids. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2019; 74: 257-264. <https://doi.org/10.3103/S0027131419050055>
36. GOST 17.1.5.01-80. Okhrana prirody. Gidrosfera. Obshchiye trebovaniya k otboru prob donnykh otlozheniy vodnykh ob'yektov dlya analiza na zagryaznennost'. Available at: <https://gost.ruscable.ru/Index/7/7884.htm> (accessed 18 September 2023)
37. Liu X., Shi H., Xie B., Dionysiou D. D., Zhao Y. Microplastics as both a sink and a source of bisphenol a in the marine Environment. *Environ Sci Technol.* 2019; 53(17): 10188-10196. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02834>

Информация об авторах / Information about the authors

А.С. Губин – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия.

А.А. Кушнир – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия

A.S. Gubin – Ph.D., Associate Professor, Department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russia, e-mail: goubinne@mail.ru

A.A. Kushnir – Ph.D., Associate Professor, Department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kushnir_aleksei@mail.ru



П.Т. Суханов – д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ВГУИТ, Воронеж, Россия.

Х.С. Шихалиев – заведующий кафедрой органической химии, д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

М.А. Потапов – ведущий инженер, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

P.T. Sukhanov – professor, doctor of science (chemistry), Department of Physical and Analytical Chemistry, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Kh.S. Shikhaliev – Head of the Department of Organic Chemistry, grand Ph.D (chemistry), Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: Shikhl961@yandex.ru

M.A. Potapov – Lead Engineer, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: amidines@mail.ru

Статья поступила в редакцию 19.06.2023; одобрена после рецензирования 21.09.2023; принята к публикации 04.10.2023.

The article was submitted 19.06.2023; approved after reviewing 21.09.2023; accepted for publication 04.10.2023.