

УДК 349.6:502.175; 502.175; 504.5/6

ГЕРЦЮК М.М., МЕЛЬНИЧЕНКО Т.І.
ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА І МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ФТАЛАТІВ

Розглянуто питання небезпечності фталатів та основні шляхи надходження їх до об'єктів навколишнього середовища і організму людини, а також трансформації та деструкції фталатів у природних умовах. Проведений аналіз сучасних методів визначення фталатів (газова хроматографія, високоефективна рідинна хроматографія, хромато-мас-спектрометрія) і розглянуті приклади практичного використання хроматографічних методів ідентифікації фталатів.

Ключові слова: фталати, високоефективна рідинна хроматографія, газова хроматографія, хромато-мас-спектрометрія, навколишнє середовище, забруднення.

Рассмотрены вопросы опасности фталатов и основные пути поступления их в объекты окружающей среды и организм человека, а также вопросы трансформации и деструкции фталатов в природных условиях. Проведен анализ современных методов определения фталатов (газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия) и рассмотрены примеры практического использования хроматографических методов для идентификации фталатов.

Ключевые слова: фталаты, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, окружающая среда, загрязнение.

The problems of phthalates danger and main ways to enter the environment and the human body, as well as phthalate transformation and destruction in natural conditions are considered. The analysis of modern methods for the determination of phthalates, (gas chromatography, high-performance liquid chromatography, chromatography-mass spectrometry), and examples of practical use of chromatographic methods for identification of phthalates are discussed.

Keywords: phthalates, high performance liquid chromatography, gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, environmental pollution.

Вступ

Фталати, у зв'язку з їх значною поширеністю у навколишньому середовищі і наявністю несприятливого впливу на організм, наразі привертають дедалі більшу увагу міжнародної громадськості [1]. Згідно з даними Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я (ВНО) світове виробництво фталатів до 1992 року обчислювалося обсягами в 2,7 млн. тонн на рік [2]. У 2011 році світове виробництво їх становило близько 5 мільйонів тонн [3], а в 2014 – частка фталатів у загальному обсязі світового споживання пластифікаторів (8 млн. тонн) становила 70 % [4]. Пластифікатори застосовуються для модифікації властивостей полімерних матеріалів – надання їм еластичності, стійкості до термічної деструкції, водостійкості, для зниження температури переробки [5].

Фталати в навколишньому середовищі

Фталати – складні ефіри 1,2-бензилдикарбонової (о-фталевої) кислоти, рис. 1.

Відповідно до довжини ланцюгу R, фталати поділяють на дві групи: фталати, утворені з нижчих спиртів, до яких належить, зокрема, диметил- і дибутилфталат, і фталати вищих спиртів – діоктил-, ді-2-етилгексил-, діізононілфталат. Довжина і розгалуженість спиртового залишку, безумовно, впливають на властивості фталатів, у тому числі і на токсичність, що має значення при виборі фталатів для потреб різних галузей промисловості.

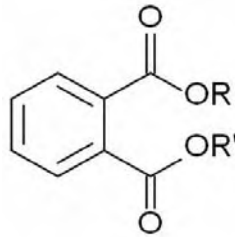


Рис. 1. Загальна хімічна структура ефірів о-фталевої кислоти

Найпоширенішими є такі фталати [6]:

- діетилфталат (DEP) застосовується як розчинник і фіксатор запахів, а також як заміник спирту;
- дибутилфталат (DBP) використовують при виробництві пластичних мас на основі полівінілхлориду, каучуків, епоксидних смол, деяких ефірів целюлози, він є поширеним компонентом лаку для нігтів, також застосовується як репелент.
- ді-2-етилгексилфталат (DEHP) – пластифікатор з відмінними технологічними характеристиками для полівінілхлориду, у тому числі спіненого, також використовується в парфумерії;
- диметилфталат – пластифікатор ефірів целюлози, вінілових полімерів, каучуків, відомий як репелент.

Застосування фталатів у якості пластифікаторів обумовлює забруднення не тільки повітря робочої зони, але і атмосферного – поруч з підприємствами з виробництва і переробки пластмас, гуми, лаків та фарб, поблизу сміттєзвалищ (з однієї тонни побутових відходів в навколишнє середовище потрапляє приблизно 1 г фталатів: 80-90 % з них – ді-2-етилгексилфталат, 8 % припадає на дибутилфталат [7]); забруднення повітря приміщень відбувається через міграцію пластифікаторів з оздоблювальних матеріалів (лінолеум, шпалери, електроосвітлювальна арматура, пластикові віконні рами, меблі тощо). Поблизу від місць спалювання відходів пластику вміст фталатів в повітрі сягає 700 нг/м³, в той час, як у промислових районах – 0,13 нг/л, а в сільській місцевості – 0,036 нг/л [8]. За іншими даними, атмосферне повітря забруднено фталатами у межах 1 – 50 нг/м³, проте ді-2-етилгексилфталат часто виявляють і у вищих концентраціях – до 3640 нг/м³. Фталати з повітря, разом із часточками пилу та атмосферними опадами, осаджуються на ґрунт і потрапляють також у водні об'єкти, внаслідок того, що вони, у переважній більшості, є малорозчинними у воді сполуками, відбувається накопичення їх у седиментах – на рівні від 0,01 до 1150 мг/кг, сільськогосподарських ґрунтах – від 0,02 до 2640 мг/кг, ґрунтах міст та селищ міського типу – від 0,01 до 30,10 мг/кг [9, 10].

Фталати можуть потрапити у ґрунт та у стічні води (а надалі – в інші водні об'єкти) з підприємств, на яких виготовляють будівельні матеріали, мийні засоби, парфуми, косметику, паперові і текстильні вироби тощо. У воді вміст фталатів змінюється від 0,13 до 1300 млрд⁻¹ в залежності від відстані до місця їх потрапляння в воду. Вміст фталатів у ґрунті може сягати 100 млн⁻¹ [8]. Забруднення водних об'єктів може відбуватися і в процесі надходження побутових стоків. Дослідники з Університету Торонто (Канада) з'ясували, яким чином фталати та інші небезпечні хімікати потрапляють в постійні джерела чистої прісної води (озера і річки), показавши, що наявні в повітрі небезпечні сполуки осідають на волокнах текстильних виробів, під час прання вони потрапляють у воду, яку пральні машини зливають в каналізацію. Сучасні очисні фільтри відбирають не більше 20 % цих речовин, а решта доходить до водних об'єктів [11].

За результатами інших досліджень (ГРІНПІС) показано, що фталати не тільки осідають з повітря на тканину одягу, але їх застосовують в процесі виробництва одягу. Діетилгексилфталат, диізононілфталат, бензилбутилфталат у великих кількостях виявлено у

зразках одягу – від 0,52 % за масою до 37,6 % [12]. При дослідженні матеріалів для виготовлення взуття спостерігалось перевищення ГДК діоктилфталату майже у 1,7 рази [13].

Не вся продукція, яка містить фталати, має відповідне маркування, отже жодним чином не враховується в процесі оцінки забруднення навколишнього середовища. Зокрема, Шведською аналітичною лабораторією виявлено, що близько 80 % досліджених косметичних засобів містять фталати, але відповідне маркування відсутнє [14].

Небезпека фталатів для людини

В організм людини фталати потрапляють з продуктами харчування, питною водою, через легені і шкірні покриви, утворюючи метаболіти (переважно моноетилфталати), які надходять у всі органи і тканини, вражають печінку, нирки, легені і впливають на гормональний стан. Через це їх називають ендокринними деструкторами [6].

Згідно з даними досліджень вчених різних країн, фталати провокують розвиток таких захворювань [6]:

- порушення діяльності статевих залоз;
- онкологічні захворювання;
- астма;
- жіноче і чоловіче безпліддя;
- діабет.

Особливого значення для людини набуває надходження фталатів з пакувальних матеріалів у харчові продукти і воду. Пакувальна плівка, пластмасові пляшки, банки і кришки, тетрапаки, консервні банки (внутрішнє покриття), що використовується як звичайна упаковка, може містити фталати. Так, за результатами дослідження окремих зразків винної продукції, 59 % обстежених зразків містили дибутилфталат, і лише 17 % зразків не містили слідів фталатів, а тара у 11 % зразків не відповідала вимогам ЄС для матеріалів, що контактують з харчовими продуктами. Присутність фталатів у винах дослідники пояснюють їх забрудненням в процесі виробництва або використанням контейнерів, що футеровані епоксидними композиціями [15].

Цікавими є дослідження зразків рослинної олії, з пляшок з поліетилентфталату (ПЕТ). У складі нерафінованої олії були ідентифіковані диметилфталат, диетилфталат, діізобутилфталат, ди-*n*-бутилфталат, діетилгексилфталат. Авторами зазначається, що наявність фталатів в соняшниковій олії є результатом міграції їх з пакувального матеріалу та забруднення проби під час лабораторних досліджень [16]. Інші автори стверджують, що наявність дибутилфталату в ПЕТ неможлива, оскільки дибутилфталат, ізо-бутилфталат в технологіях переробки ПЕТ не використовуються взагалі [17].

Останнім часом у світі зростають обсяги виробництва бутильованої води – в середньому на 10 % щорічно і одна з основних проблем полягає в тому, що виробництво розфасованої в ємності питної води пов'язане з використанням різних за своєю природою пакувальних матеріалів, з яких фталати можуть вільно мігрувати у питну воду [17]. Так, ді-2-етилгексилфталат у концентрації 0,0009-0,004 мг/л (ПДК – 0,006 мг/л) виявлено фахівцями з Хабаровська в досліджених п'яти зразках бутильованої води [18]. Іншими дослідниками проаналізовано зразки річкової і бутильованої питної води [19, 20]. За отриманими результатами, майже всі зразки містили ефіри *o*-фталевої кислоти: диметилфталат, диетилфталат, дибутилфталат, ди-2-етилгексилфталат, динонілфталат. Можливим джерелом надходження фталатів у бутильовану воду автори вважають пластифіковані прокладки для кришок, посилаючись на патенти [21, 22], згідно з якими вставки для кришок виготовляються з таких полімерів, як полівінілхлорид, полівінілацетат полістиролу, полікарбонату, поліефірів і т.п., пластифікованих ефірами *o*-фталевої кислоти. Такі матеріали можуть містити понад 10 % ди-2-етилгексилфталату і дибутилфталату. Зазначається, що для забезпечення адгезії вставки для кришок, їх часто покривають епоксидними лаками, що можуть також містити фталати. Окрім того, діізобутил-, діоктил-, дифеніл- і

бензилбутилфталат, використовуються як компоненти каталізаторів, які використовуються при отриманні полімерних олефінових композицій для ізоляційних вставок в кришки пляшок [19, 20].

Результати досліджень зразків молочної продукції, для упаковки якої використано пластикову тару, свідчать про досить високі рівні міграції фталатів з полімерної упаковки, (пляшки з поліетилену і поліетилентерефталату, коробки і пакети «тетрапак», упаковка без маркування). Дибутілфталат виявлено у всіх зразках в діапазоні від 0,5 до 4,5 мг/дм³ (згідно з технічним регламентом його міграція не допускається), диметилфталат виявлено в 54 % проб на рівні від 0,1 до 0,145 мг/дм³, бензилбутилфталат і ди-2-етилгексилфталат знайдено в окремих пробах. Концентрація диетилфталату у всіх зразках була нижчою за межу визначення [23].

Фталати присутні у великій кількості товарів масового споживання. Так, за результатами випробувань фіранок для душу, лінолеуму, рукавичок, ковроліну, шпалер і пластикових мішків датським ЕРА виявлено діізоналфталат (DINP) у всіх зразках на рівні від 24 до 630 г/кг. У виробках з ПВХ медичного призначення виявлено діетилгексилфталат (DEHP) на рівні від 200 до 800 г/кг [24].

Фталати дуже небезпечні для дітей. З самих перших днів життя діти змушені з ними контактувати: спочатку – у складі виробів медичного призначення, потім – предметів та засобів догляду, пізніше – одягу, іграшок, взуття, тощо. За результатами проведеного в Індії дослідження двадцяти чотирьох зразків придбаних на місцевому ринку дитячих іграшок і предметів догляду за дітьми виявлено, що всі зразки іграшок містять фталати (ді-2-етилгексилфталат – 96 % зразків, дінолфталат і дідецилфталат – 42 % зразків) у діапазоні концентрацій 0,1 % – 16,2 %, причому в м'яких іграшках спостерігаються вищі рівні фталатів [25]. Виявлено, що у дітей рівень систолічного артеріального тиску прямо залежить від вмісту фталатів, що пов'язують з негативним впливом фталатів на м'язові клітини серця і так званім окислювальним стресом [26]. Корейськими науковцями виявлено кореляцію між високими рівнями метаболітів фталатів у сечі дітей і незадовільними нейропсихологічними характеристиками – синдром гіперактивності, дефіцит уваги, низький IQ [27].

Фталати відносять до хімічних сполук низької токсичності (3 – 4 клас безпеки), отже в тих концентраціях, які передбачено нормативними актами (десята частка відсотка) негативного впливу бути не може, але хоча рівень фталатів в кожному окремому товарі дуже малий, люди піддаються дії фталатів від багатьох різних джерел щодня. Тому найбільше практичне значення має проблема накопичення фталатів в організмі і хронічного отруєння – ці сполуки здатні накопичуватися в організмі, а дія різних видів їх підсумовується. Ситуація ускладнюється ще й тим, що деякі виробники не дотримуються нормативів.

При надходженні фталатів в організм людини відбувається тільки їх незначне всмоктування травним трактом. Фталати також можуть подразнює діяти на шкіру і слизові оболонки. Токсичну дію цих сполук на організм недостатньо вивчено, проте є припущення, що найбільш поширений діоктилфталат спричиняє канцерогенну дію на тварин [8]. Тип фталатів, які належать до групи DEHP, класифікуються Агентством Захисту Навколишнього Середовища (США) як потенційні канцерогени. Ще одна група цих речовин (DIP) визначається Національною Токсикологічною Програмою як «передбачувані людські канцерогени» [28].

Таким чином, наведені дані про шкоду для організму людини фталатів, дають підстави зробити висновок про їх потенційну небезпеку.

Метаболізм фталатів

Важливим для оцінки небезпечності фталатів є питання їх метаболізму і деструкції. В умовах навколишнього середовища фталати схильні до гідролізу, фото- і біодеградації, як аеробної, так і анаеробної [29]. Саме взаємодія з навколишнім середовищем є першою стадією комплексу хімічних, фізико-хімічних і біологічних факторів, які впливають на об'єкт

в процесі біодеградації. Наявність функціональних груп, здатних до гідролізу, обумовлює можливість біодеградації фталатів, проте швидкість цього процесу залежить від хімічної будови відповідного фталату і активності мікробної культури. Також на швидкість гідролізу має вплив поєднання особливостей будови і структури полімеру, що визначають проникнення в полімер оточуючої рідини. Можна виділити кілька стадій цього процесу: мікробної атаки, утримання мікроорганізмів на поверхні і її колонізацію, обростання, поверхневу біоерозію і руйнування об'єкту [30]. Японськими біологами показано процес біодеградації поліетилентерефталату при температурі 30°C бактеріями *Ideonella sakaiensis* 201-F6: на першій стадії ПЕТ перетворюється в моногідроксіетіловий ефір терефталевої кислоти (під впливом ферменту ПЕТази), на другій, під впливом іншого ферменту, МЕТази, утворюються терефталева кислота і етиленгліколь, рис. 1 [31].

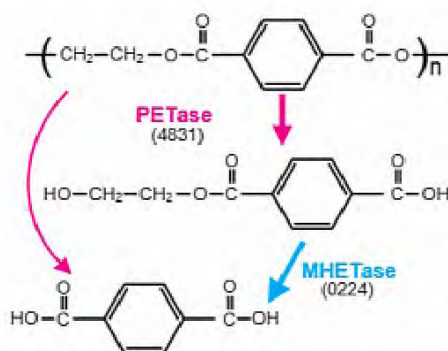


Рис. 1. Біодеградація поліетилентерефталату

Процес аеробної деградації диметилфталату (концентрація 400мг/дм³) мікроорганізмами активного мулу досліджено китайськими токсикологами. Схему наведено на рис. 2 [32].

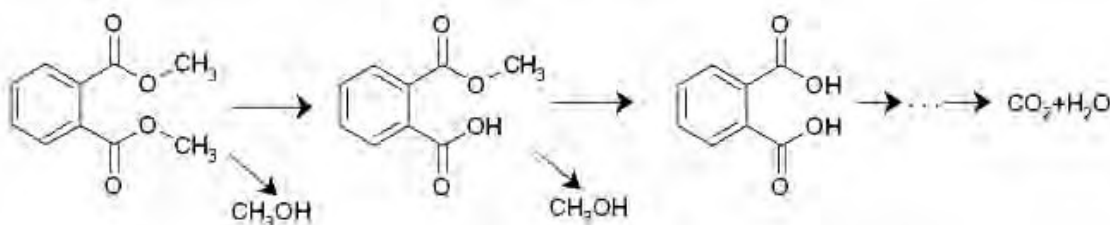


Рис. 2. Схема біодеградації диметилфталату

Визначення фталатів в об'єктах навколишнього середовища

Зважаючи на небезпеку фталатів для здоров'я людини, необхідне здійснення постійного аналітичного контролю за вмістом фталатів в об'єктах навколишнього середовища, у питній воді і харчових продуктах (особливо за умови їх контакту з полімерною тарою), у товарах широкого вжитку. Виконання такого завдання потребує вибору оптимальних методів аналізу. Останнім часом для визначення фталатів застосовуються переважно хроматографічні методи аналізу, за допомогою яких можливо визначати мікрокількості фталатів. Гранично допустимі рівні фталатів є досить низькими, зокрема, у воді поверхневих водойм допустимий вміст фталатів становить від 0,008 мг/дм³ (ді-2-етилгексилфталат) до 3,0 мг/дм³ (диетилфталат) [33, 34].

Складність розділення сумішей забруднювачів зумовлена специфікою їх сорбції. Це вимагає ретельного підбору хроматографічних колонок, сорбентів, нерухої і рухої фаз. При виборі детектора беруть до уваги його можливість працювати в широкому лінійному діапазоні. В газо-хроматографічних дослідженнях використовують детектор з електронним

захопленням, полум'яно-іонізаційний детектор. Визначення фталатів методом високоефективної рідинної хроматографії проводять з використанням спектрометричного і флуоресцентного детекторів. Підвищити достовірність визначення дозволяє застосування хромато-мас-спектрометричної ідентифікації.

Газова хроматографія, як високочутливий і селективний метод, дозволяє розділити навіть ізомерні фталати, такі як диоктил- і діетилгексилфталат [35]. Для розділення фталатів частіше використовують капілярні колонки зі слабополярною нерухою фазою на основі полісілоксану з 5 % фенільних і 95 % метильних радикалів, наприклад, DB-5ms, HP-5ms, ZB-5ms та інші, які характеризуються високою розподільчою здатністю, хімічною і термічною стійкістю. При використанні полярних нерухомих фаз типу HP-FFAP «важкі» фталати не встигають вийти за прийнятний час, накопичуються в колонці і виходять з неї у вигляді «розмитих» піків, ускладнюючи визначення більш легких сполук, тому ці фази не знайшли широкого застосування [36].

Рідинна хроматографія – менш чутливий метод у порівнянні з газовою, однак дозволяє аналізувати отримані із складних матриць екстракти і вводити в хроматограф проби об'ємом 5 – 100 мкл без погіршення ефективності колонки. У всіх випадках використовуються обернено-фазові колонки і як елюент, в основному, застосовують суміш „метанол – вода” (80 і 20 % об., відповідно), рідше – суміш „ацетонітрил – вода”. Аналіз проводять зазвичай при кімнатній температурі, іноді при 30-40 °С. Нерухомі фази: силікагелі з прищепленими групами C8, C18, характеризуються високою хімічною стабільністю і сприяють підвищенню відтворюваності аналізу [20].

Останнім часом для визначення фталатів все частіше застосовують метод газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ / МС), який дає надійні і достовірні результати [37]. Для ідентифікації фталатів методом хромато-мас-спектрометрії, за винятком диметилового ефіру, найважливішою характеристикою спектру електронного удару є домінуючий пік іона з m/z 149. Саме за цим піком фталати можна легко визначати в найрізноманітніших сумішах. Зазначений іон утворюється за механізмом, представленим на рис. 3 [38].

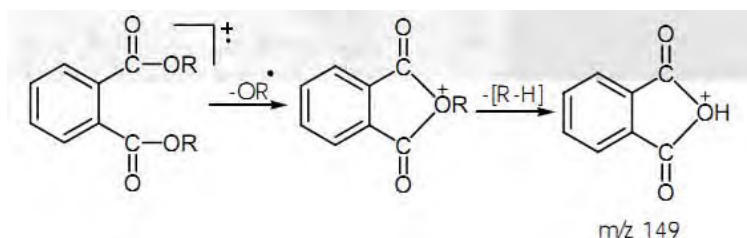


Рис. 3. Механізм фрагментації фталатів в режимі електронного удару

Умови хроматографічного розділення фталатів для системи – газовий хроматограф «Agilent 6890N»/мас-селективний детектор «Agilent 5973N»: капілярна колонка HP-5MS довжиною 30 м, з внутрішнім діаметром 0,25 мм і товщиною плівки нерухої фази 0,25 мкм, газ-носій (гелій) з постійним потоком – 1,1 см³/хв, режим введення – splitless, температура інжектора і інтерфейсу – 280 °С. Мас-спектрометричні параметри аналізу: тип іонізації – іонізація електронами, енергія іонізуючих електронів – 70 еВ, температура іонного джерела – 230 °С, температура квадрупольного фільтра мас – 150 °С. Мас-спектри реєстрували в режимі моніторингу обраних іонів (SIM) [16].

Методом ГХ / МС ідентифікували компоненти складної суміші токсикантів в ґрунті (фталати, феноли, аміни, нітрозаміни, нітроароматичні сполуки, галогенвуглеводні, спирти, кислоти та ін.), що містяться в твердих відходах. Підготовка проби проводилась за допомогою рідинної екстракції; Хроматографічне розділення проводилось на капілярній колонці з силіконом HP 5MS (30 м, 0,25 мм, плівка 0,25 мкм) при програмуванні температури [39]. Газ-носій – гелій, температура випарника 250 °С, проба – 1 мкл. Отримана в цих умовах хроматограма зображена на рис. 4 [40].

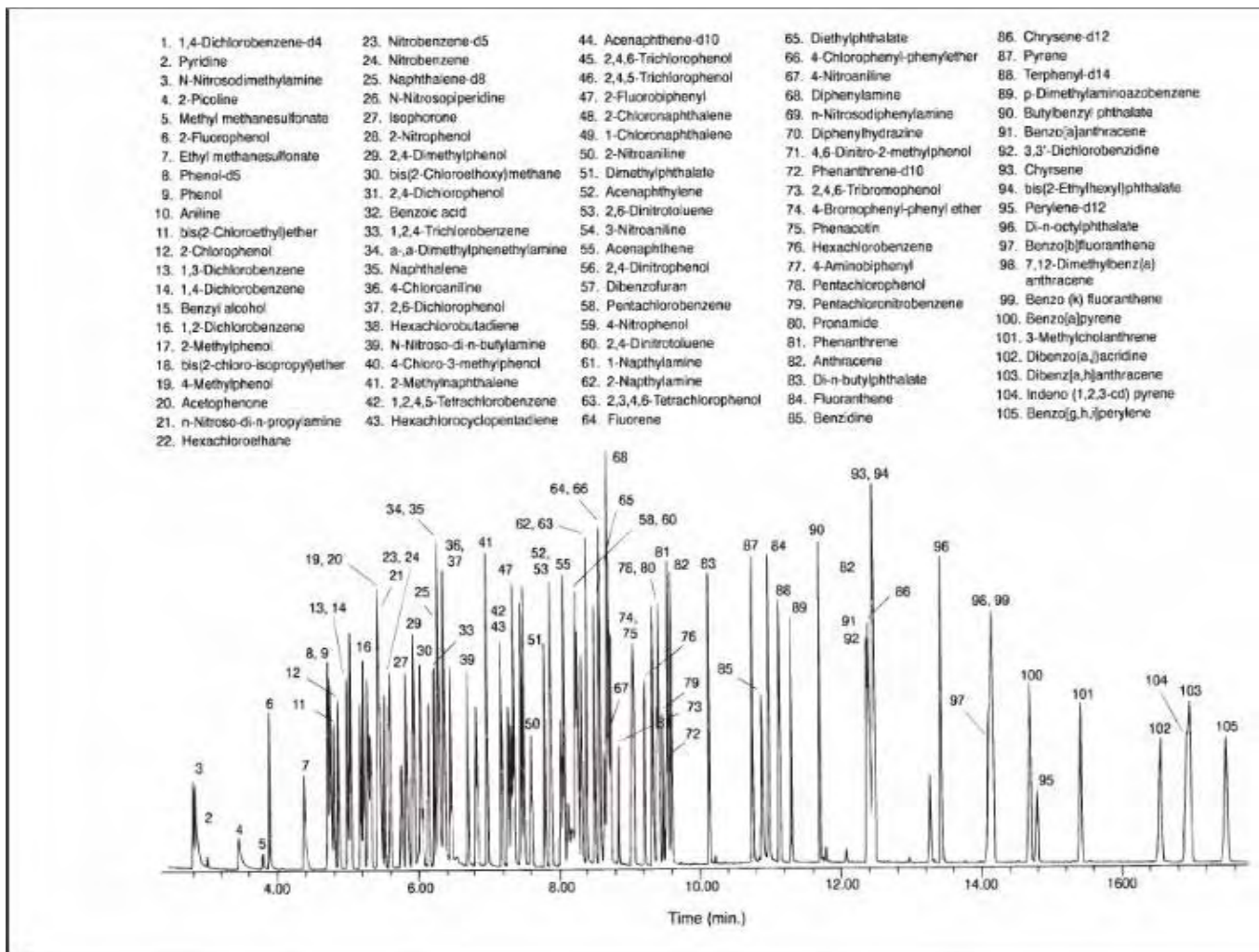


Рис. 4. Хроматограма суміші малолетких органічних сполук (у тому числі фталатів), ідентифікованих методом ГХ/МС після їх вилучення з твердих відходів за допомогою рідинної екстракції (51 – диметилфталат; 65 – діетилфталат; 83 – дибутилфталат; 90 – бутилбензилфталат; 94 – бис-2-етилгексилфталат; 96 – ді-н-октилфталат)

Хроматографічні методи покладено в основу стандартизованих методів, які розроблені і застосовуються United States Environmental Protection Agency (Агентство США з охорони навколишнього середовища) [41-51], Occupational Safety and Health Administration, United States (Управління охорони праці та здоров'я, США) [52], The National Institute for Occupational Safety and Health, United States (Національний інститут з охорони праці та промислової гігієни, США) [53] та іншими [54, 55].

Стосовно інших методів можна зазначити, що і донині вони знаходять застосування в якості простих у виконанні експресних способів розділення та ідентифікації сумішей органічних речовин, в тому числі і фталатів, зокрема, метод хроматографії у тонкому шарі, який рекомендовано для визначення фталатів у повітрі робочої зони [56].

Для кількісного визначення дибутил- і диоктилфталату у повітрі застосовується спектрофотометричний метод, який ґрунтується на конденсації ефірів о-фталевої кислоти з фенолом в присутності сірчаної кислоти з подальшим спектрофотометричним визначенням фенолфталейну (максимум поглинання 560 нм) [57].

Фотокolorиметричний метод застосовується для дослідження процесу міграції фталатів з полімерної тари, яка призначена для харчових продуктів. Дибутил- і диоктилфталат в результаті гідролізу в присутності сірчаної кислоти і подальшої конденсації

з п-диметиламінобензальдегідом або м-нітробензальдегідом утворюють сполуки жовто-коричневого кольору, чутливість методу – 0,05 мг/л [58].

Отже, на сьогодні існує достатньо методик визначення фталатів. Процедура оцінки забруднення фталатами об'єктів навколишнього середовища включає такі етапи, як відбір проб, їх підготовку, виявлення та ідентифікацію речовин, кількісне визначення хімічних сполук. Однак процес визначення може ускладнитися через те, що фталати в фонових концентраціях можуть бути присутніми в розчинниках, реагентах, дистильованій воді, на стінках лабораторного посуду. Можливе також забруднення приладів, устаткування і повітря дослідних лабораторій, що вимагає підбору відповідних умов для підготовки посуду і реагентів, проведення підготовки проб. Органічні розчинники можуть містити значні кількості діетилгексилфталату: від 20 мг/л (дихлоретан) до 78 мкг/л (пентан) [59]. Сорбція фталатів стінками посуду, крім вторинного забруднення проб, може призводити до втрат в процесі зберігання стандартних розчинів. Є дані про втрати до 25 % при зберіганні розчину діетилгексилфталату з концентрацією 1 мкг/л [59].

Використовуються різні способи очищення від фталатів посуду: витримка в розчинах кислот або лугів, багаторазова промивка очищеною водою або/та очищеними розчинниками, нагрівання при температурі 400 °С протягом 3,5 – 4 годин з подальшим охолодженням разом з піччю. Однак ризик забруднення посуду в результаті контакту з повітрям і органічним розчинником все ж залишається. Окремі частини хроматографів можуть бути джерелом додаткового забруднення фталатами. Тому перед використанням прокладки для випарника (септи) попередньо витримують в муфельній печі при їх максимальній експлуатаційній температурі (+350 °С) протягом 4 годин. Насоси і інжектор багаторазово промивають очищеним метанолом [60, 61].

При відборі проб необхідно виключити використання пластикової тари, а також контакти проби з пластиковими матеріалами [37, 62, 63].

Існуючі методи підготовки проб дозволяють працювати з усіма основними об'єктами навколишнього середовища. Так, для аналізу природних вод можуть бути використані методики вилучення фталатів з води рідинно-рідинною екстракцією [37] або твердофазною (ТФЕ) [42, 56]. Метод 525 EPA включає підготовку проб з використанням ТФЕ і застосовується для аналізу питної води. Він призначений для визначення 43 речовин, у тому числі фталатів [42].

Для підготовки проб методом рідинно-рідинної екстракції характерні такі недоліки, як низька швидкість екстракції, використання значних об'ємів розчинників, утворення стійких емульсій, що утруднює розподіл органічної і водної фаз. Цих недоліків позбавлена твердофазна екстракція. За допомогою ТФЕ можливо вилучати з води сполуки будь-якої полярності (в залежності від характеристик сорбенту). Даний метод дозволяє значно прискорити процес підготовки проб в порівнянні з класичними методами вилучення речовин. Процедура твердофазної екстракції для різних картриджів може відрізнятися [38]. Концентрування фталатів з питної води за допомогою картриджа марки Diapak II включає наступні стадії:

- кондиціонування (2x6 мл метанолу під вакуумом);
 - промивання (3x6 мл води для ВЕРХ, не допускаючи висихання картриджа);
 - нанесення проби досліджуваної води;
 - промивання картриджа (6 мл води для ВЕРХ);
 - висушування картриджа під вакуумом протягом 7 хв;
 - елюювання фталатів (3x0.5 мл метанолу; діетилового ефіру);
 - упарювання розчинника в струмені азоту; розчинення залишку в 100 мкл CH_3OH .
- При роботі з картриджами марки Strata-X процедура підготовки проб наступна:
- кондиціонування (1 мл метанолу під вакуумом);
 - промивання (1 мл тридистильованої води, не допускаючи висихання картриджа);
 - нанесення проби досліджуваної води;

- промивання картриджа (1 мл 5 % -го метанолу);
- елюювання фталатів (1 мл метанолу або діетилового ефіру).

Необхідно зазначити, що, незважаючи на певні переваги ТФЕ, використання картриджів, які виготовлені з полімерних матеріалів, може призвести до завищених результатів при визначенні фталатів.

При проведенні підготовки проб зразків ґрунту і седиментів застосовують ультразвукове обладнання. Так, для визначення діетилгексилфталату в седиментах до 2 г проби додавали 1 мл ізопропанолу, перемішували і витримували 10 хв на ультразвуковій бані. Потім додавали 3 мл гексану, перемішували і проводили екстракцію на ультразвуковій бані протягом 30 хв. Осад відокремлювали на центрифугі (10000 g, 15 хв), відбирали 2 мл гексанового шару і упарювали розчин в струмі азоту до сухого залишку, який розчиняли в 50 мкл метанолу для подальшого хроматографічного визначення. Межа визначення – 17 нг/г сухої ваги, ступінь вилучення 90 % [60].

За результатами досліджень стосовно вибору оптимальних умов вилучення диметил-, діетил-, діізобутил-, дибутил-, бензилбутил-, діетилгексил-, діізонаніл-, діізодецилфталату з ґрунту (пісок, торф, глина) виявлено, що найкращим екстрагентом є ацетонітрил, оптимальний час екстракції – 30 хв. (із застосуванням ультразвукової ванни), об'єм розчинника, достатній для повної екстракції з 2 г ґрунту – 30 мл [64].

При вилученні фталатів термосорбцією з ґрунтів або твердих відходів, подальший аналіз суміші десорбованих фталатів проводять методом ГХ / ЕЗД. При цьому використано здвоєні капілярні колонки (30 м, 0,53 мм) з силіконом різної полярності (що підвищує надійність ідентифікації), програмування температури і застосування здвоєного ЕЗД (300 °С); газ-носії – гелій (20 см/с), температура випарника 260 °С. Отриману хроматограму подано на рис. 5 [40].

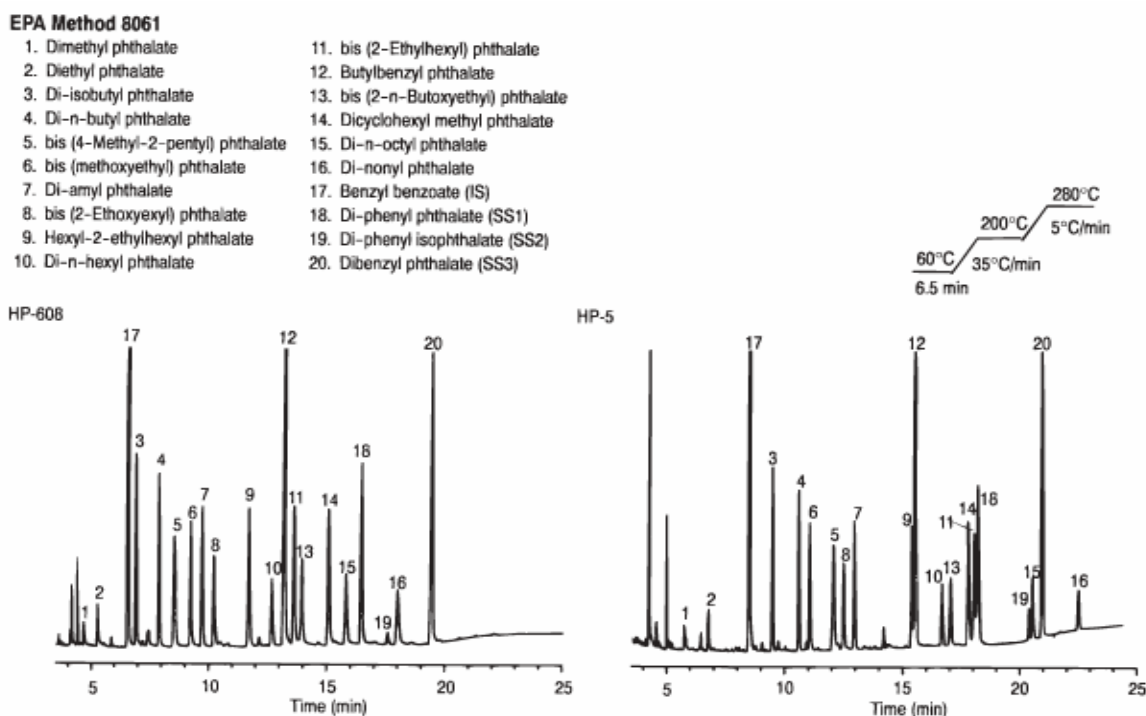


Рис. 5. Хроматограма фталатів, виділених з ґрунту термодесорбцією.

1 – диметилфталат; 2 – діетилфталат; 3 – діізобутилфталат; 4 – ді-н-бутилфталат; 5 – біс (4-метил-2-пентил) фталат; 6 – біс (метоксіетил) фталат; 7 – діамілфталат; 8 – біс (2-етоксігексил) фталат; 9 – гекса-2-етилгексилфталат; 10 – ді-н-гексилфталат; 11 – біс (2-етилгексил) фталат; 12 – бутілбензилфталат; 13 – біс (2-н-бутоксіетіл) фталат; 14 – діциклогексилфталат; 15 – ді-н-октилфталат; 16 – динонілфталат; 17 – бензилбензоат (IS); 18 – дифенілфталат (SS1); 19 – дифенілізофталат (SS2); 20 – дибензилфталат (SS3)

Висновки

Узагальнивши інформацію про фталати і методи їх визначення, можна зробити наступні висновки:

- фталати – широко розповсюджені забруднювачі навколишнього середовища;
- фталатам властиво акумулюватися в живих організмах, що, незважаючи на їх невисоку токсичність, призводить до значних порушень здоров'я;
- з огляду на значну поширеність фталатів і їх небезпеку для людини, необхідний постійний хіміко-аналітичний контроль вмісту фталатів в об'єктах навколишнього середовища, продуктах харчування, питній воді і товарах масового вжитку;
- методи визначення фталатів, за умови правильно проведеної підготовки проб, дозволяють ефективно розділяти складні суміші речовин та ідентифікувати окремі фталати.

ЛІТЕРАТУРА

1. International programme on chemical safety URL: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc131.htm>
2. WHO: International programme on chemical safety. Environmental Health Criteria; 131. Geneva, 1992.
3. Phthalates and their alternatives health and environmental concerns. University of Massachusetts Lowell, 2011, p. 24.
4. **Alexander H. Tullo** Plasticizer Makers Want A Piece Of The Phthalates Pie. *Chemical and engineering news*. 2015. Vol. 93, Issue 25. P.16-18.
5. **Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е.** Пластификаторы для полимеров. М, Химия, 1982. 200 с.
6. Фталаты – вред едкого запаха из игрушек. URL: <http://otravleniya.net/ximicheskie-otravleniya/chto-takoe-ftalaty-kakoj-vred-nanosyat-zdorovyu.html>
7. **Bauer M.J., Herrmann R.** Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *The Science of the Total Environment*. 1997. V. 208. P.49-57.
8. **Фелленберг Г.** Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. Пер. с нем., М., Мир, 1997. 232 с.
9. **Berge A, Cladiere M, Gasperi J, Coursimault A, Tassin B, Moilleron R.** Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2013. 20 (11). P. 8057–8076.
10. **Martine B, Marie-Jeanne T, Cendrine D, Fabrice A, Marc C.** Assessment of adult human exposure to phthalate esters in the urban centre of Paris (France). *Bull Environ Contam Toxicol*. 2013. 90(1). P. 91-96.
11. Стиральная машинка может стать причиной импотенции и бесплодия. URL: <http://www.ghhauto.ru/novosti/zdorove/12714-amorqwrhrtbrhr.html>
12. Toxic Threads: The Big Fashion Stitch-Up. URL: <http://www.greenpeace.org/international/en/publications/Campaign-reports/Toxics-reports/Big-Fashion-Stitch-Up/>
13. **Іванішина Т.В.** Дослідження екологічної безпечності матеріалів для виготовлення взуття. Повідомлення І. Вісник Хмельницького національного університету. 2012. №5. С. 91-96.
14. **Смолякова С.П., Чайковская С.М., Костина Д.Д., Булычева О.С.** Влияние компонентов декоративной косметики, парфюмерии и средств бытовой химии на организм беременной. *Успехи современного естествознания*. 2013. №9. С. 102-103.

15. **Chatonnet P., Boutou S., Plana A.** Contamination of wines and spirits by phthalates: types of contaminants present, contamination sources and means of prevention. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 2014. 31 (9). P. 1605-15. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25099435>
16. **Левчук І. В., Кіщенко В. А., Осейко М. І.** Безпечність застосування поліетилентерефталатової (пет) упаковки у виробництві рослинних олій. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* 2014. 6/10 (72). С. 27-31
17. **Керницький В.И., Жур Н.А.** Вопросы по бутылочному ПЭТ. Крайности и реальности. *Вестник химической промышленности.* 2016. №4 (91). С. 36-40.
18. **Белковский П.В., Варламова Н.Н., Бирзуль А.Н., Пителиак Д.А.** Оценка риска здоровью человека от бутилированных вод на примере Хабаровска. Новые идеи нового века: материалы международной научной конференции. ФАД ТОГУ, 3(2014), (февраль). С. 235-241.
19. **Крылов В.А., Волкова В.В.** Определение о-фталатов в воде с хромато-масс-спектрометрическим детектированием. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.* 2014, № 1 (1). С. 119–125.
20. **Нестерова В.В.** Хромато-масс-спектрометрическое определение эфиров о-фталевой кислоты в воде с микроэкстракционным концентрированием: диссертация... к.х.н.: 02.00.02. Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. Нижний, 2016. 122 с.
21. Пат. 2179563 РФ. Вспененные прокладки, получаемые из гомогенных олефиновых полимеров / Маркович Р.П., Веетен А.Р.; заявлено 21.02.1997; опубл. 20.002.2002.
22. Пат. 2230089 РФ. Полимерная олефиновая композиция для крышек для бутылок (варианты), крышка, изготовленная из нее, способ получения такой крышки, бутылка, закрываемая такой крышкой / Сильвио П., Райнер Ш., Антонелла А.; заявлено 10.08.2002; опубл. 10.06.2004.
23. **Карнажицкая Т.Д., Антипова М.В.** Определение фталатов в питьевом молоке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии Актуальные проблемы безопасности и оценки риска здоровью населения при воздействии факторов среды обитания. Всероссийская науч.-практ. конференция с международным участием. Пермь, 2014. С. 531-535.
24. Aggregate Exposures to Phthalates in Humans. URL: http://www.alittlemoreinteresting.com/images/phthalte_report.pdf
25. **Johnson S., Nirmali S., Ramakant S.** Phthalates in Toys Available in Indian Market. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* 2011, June. P.86.
26. Пластик, содержащийся в упаковках продуктов, опасен для детей. URL: <http://vesanet.org/1024-plastik-soderzhaschiysya-v-upakovkah-produktov-opasen-dlya-detey.html>
27. **Bung-Nyun Kim, Soo-Churl Cho, Yeni Kim et al.** Association between Urine Phthalate Levels and Poor Attentional Performance in Children with Attention-Deficit Hyperactivity Disorder with Evidence of Dopamine Gene-Phthalate Interaction Subin Park. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2014. 11. P. 6743-6756.
28. Annex III Substances. URL: https://echa.europa.eu/search?p_p_id=echasearch_WAR_echaportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&echasearch_WAR_echaportlet_doSearch=true&echasearch_WAR_echaportlet_forceBasic=true
29. **Staples C. A., Adams W. J., Parkerton T. F., Gorsuch J. W., Biddinger G. R., Reinert K. H.** Aquatic toxicity of eighteen phthalate esters. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 1997. Vol. 16, No. 5. P. 875-891.
30. **Штильман М.И.** Биodeградация полимеров. *Journal of Siberian Federal University. Biology* 2. 2015, № 8. P. 113-130.

31. *Shosuke Y., Kazumi H., Toshihiko T., Ikuo T., Hironao Y., Yasuhito M., Kiyotsuna T., Kenji M., Yoshiharu K., Kohei O.* A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science* 11 Mar 2016: Vol. 351, Issue 6278, P. 1196-1199.
32. *Yingying Wang, Yanzhen Fan, Ji-Dong Gu.* Aerobic degradation of phthalic acid by *Comamonas acidovorans* Fy-1 and dimethyl phthalate ester by two reconstituted consortia from sewage sludge at high concentrations. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. 2003. 19. P. 811-815.
33. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения СанПиН № 4630-88 от 04.07.1988. URL: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/v4630400-88>
34. Дополнение 3 к СанПиН № 4630-88 N 6025-91 от 21.10.1991. URL: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/ru/v6025400-91>
35. *Luks-Betlej, K., Popp P., Janoszka B., Paschke H.* Solid-phase microextraction of phthalates from water. *J. Chromatogr. A*. 2001. V. 938, № 1-2. P. 93 – 101.
36. *Савчук С. А., Колесов Г. М.* Хроматографическое определение эфиров о-фталевых кислот, как показателя фальсификации коньяков и коньячных спиртов. *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 8. С. 845-857.
37. МУК 4.1.738-99. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде.
38. *Турнаев В.А., Третьяков Н.Ю., Турнаева Е.А.* Хроматографические методы определения фталатов в поверхностных и питьевых водах. Тюмень: *Вестник ТюмГУ*. 2007. № 3. С. 139-146.
39. HEWLETT PACKARD Chemical Analysis and Accessories Consumables. 1998/1999, p. 520. Agilent Technologies Consumables and Accessories Catalog 2000/2001, p. 596; 2003/2004, p. 752; 2007/2008, p. 782.
40. *Другов Ю. С., Родин А.А.* Анализ загрязненной почвы и опасных отходов : Практическое руководство. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2013. 469 с
41. EPA Method 506. Determination of Phthalate and Adipate Esters in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction or Liquid-Solid Extraction and Gas Chromatography with Photoionization Detection - Revision 1.1. URL: <http://www.caslab.com/EPA-Method-506/>
42. EPA-NERL 525.2. Method 525.2, Revision 2.0: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_525-2_rev-2_1995.
43. EPA-EAD 606. Method 606: Phthalate Ester. URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/method_606_1984.pdf
44. EPA-NERL 625. Method 625: Base/Neutrals and Acids. URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_625_1984.pdf
45. EPA-EAD 1625. Method 1625, Revision B: Semivolatile Organic Compounds by Isotope Dilution GC/MS. URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_1625b_1984.pdf
46. EPA-OSW 8061A. SW-846 Test Method 8061A: Phthalate Esters by Gas Chromatography with Electron Capture Detection (GC/ECD). URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8061a.pdf>
47. EPA-RCA 8061A. Method 8061A: Phthalate Esters by Gas Chromatography with Electron Capture Detection (GC/ECD). URL: <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/8061a.pdf>
48. Method 8250. Method 8250. Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Semivolatile Organics: Packed Column Technique. URL: https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/download/reference_id/17568.
49. EPA-OSW 8270D. Method 8270D. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8270d.pdf>

50. DOE OM100R. Analysis of Semivolatile Organic Compounds Using Capillary Gas Chromatography with Ion Trap Mass Spectrometric Detection. URL: <http://www.caslab.com/Test-Methods-Search/PDF/DOE-Method-OM100R.pdf>

51. USGS-NWQL O-5130-95. Analytical Method Organic Compounds and Parameter Codes: Semivolatile organic compounds, bottom sediment, high-performance gel permeation chromatography, capillary-column gas chromatography/mass spectrometry, O-5130-95. URL: <http://www.caslab.com/Test-Methods-Search/PDF/USGS-Method-O-5130-95.pdf>

52. OSHA 104. Occupational Safety and Health Administration. "OSHA method No. 104." (1994). URL: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org104/org104.html>

53. NIOSH 5020. Di(2-Ethylhexyl) Phthalate See Dibutyl Phthalate (Method 5020) for Procedure. URL: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5020.pdf>

54. Standard Methods: 6410 B: Extractable Semivolatile Organics by GC-MS. URL: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4715/

55. Method 8060. Phthalate Esters. URL: http://legismex.mty.itesm.mx/secc_inter/SW-846/8060.pdf

56. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Пробоподготовка в экологическом анализе. Санкт-Петербург, Анатолия, 2002. 755 с.

57. Методические рекомендации по спектрофотометрическому определению сложных эфиров фталевой кислоты, мигрирующих из поливинилхлоридных пластмасс в воздухе N 1511-76 от 20.10.1976.

58. *Дубініна А. А., Малуєк Л. П., Селютіна Г. А. та ін.* Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення: Підручник. К., Професіонал, 2007. 384 с.

59. *Furtmann K.* Phthalate in der aquatischen Umwelt. Dusseldorf: Landesamt fur Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen. LWA-Materialien. 1993. No.6. 177 s.

60. *Азарова И.Н.* ВЭЖХ метод определения ди(2-этилгексил)фталата для изучения его поведения в экосистеме озера Байкал: диссертация ... к.х.н.: 05.11.11. Лимнологический институт СО РАН. Иркутск, 2003. 117 с.

61. *Усков Т.Н.* Содержание и пространственно-временное распределение фталатов в компонентах водных экосистем Верхней Оби : диссертация ... к.т.н. : 25.00.27. Ин-т вод. и экол. проблем СО РАН. Барнаул, 2015. 164 с.

62. ГОСТ 24481-80 Вода питьевая. Отбор проб. М, Изд-во стандартов, 1994. 10 с.

63. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. URL: www.OpenGost.ru

64. *Пирогов А.В., Толмачева Н.Г., Шпигун О.А.* Экстракция и последующее определение диалкилфталатов в почве методом газовой хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2014. Т. 55, № 4. С. 207-213.

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», м. Київ

*Надійшло до редакції
15.12.2016*