

## Концентрации бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах и атмосферных осадках в городах Алматы и Астана

<sup>1</sup>Оразбаева Д.С.\*, <sup>2</sup>Каратаева Ұ.Ә,  
<sup>1</sup>Кенесов Б.Н., <sup>2</sup>Бейсембаева К.А.,  
<sup>2</sup>Мейрамкулова К.С.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан  
\*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

БТЭК (бензол, толуол, этилбензол и ксилол) являются одной из наиболее опасных групп органических токсикантов по объемам выбросов и рискам для здоровья населения. БТЭК присутствуют практически во всех техногенных и природных объектах. Наибольший риск здоровью населения представляет загрязнение БТЭК в городах, характеризующихся высокими плотностями населения и объемами выбросов БТЭК в окружающую среду. Целью данной работы было определение концентраций бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в образцах почв и атмосферных осадков, отобранных в городах Алматы и Астана. Скрининг и количественное определение аналитов проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. В качестве пробоподготовки использовали метод твердофазной микроэкстракции. В образцах почв, отобранных в городах Алматы и Астана, концентрации бензола составили от 25,7 до 455 нг/г, толуола - от 9,9 до 375 нг/г, этилбензола - от 1,8 до 386 нг/г, о-ксилола - от 2,4 до 217 нг/г. Концентрации БТЭК в образцах атмосферных осадков варьировались в диапазоне 8,2-21,2 нг/г для бензола; 0,8-5,1 нг/г для толуола; 0,1-1,1 нг/г для этилбензола; и 0,2-0,5 нг/г для о-ксилола. Содержание БТЭК в исследованных почвах в городах Алматы и Астана в среднем в десятки раз выше, чем в европейских городах.

**Ключевые слова:** бензол; толуол; этилбензол; ксилол; ароматические углеводороды; почва; газовая хроматография; твердофазная микроэкстракция

## Concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in soil and atmospheric precipitations in the cities of Almaty and Astana

<sup>1</sup>Orazbayeva D.S.\*, <sup>2</sup>Karatayeva U.A.,  
<sup>1</sup>Kenessov B.N., <sup>2</sup>Beysembayeva K.A.,  
<sup>2</sup>Meyramkulova K.S.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan  
\*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) is one of the most dangerous groups of organic toxicants in terms of emissions and risks to public health. BTEX are present in almost all technogenic and natural objects. The greatest risk to public health is caused by BTEX contamination of cities characterized by high population densities and emissions to the environment. The aim of this work was to determine the concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in samples of soils and atmospheric precipitations selected in the cities of Almaty and Astana. Screening and quantification of analytes was performed by gas chromatography - mass spectrometry. Solid-phase microextraction was used for sample preparation. In the soil samples collected in the cities of Almaty and Astana, the concentrations of analytes ranged from 29.9 to 455 ng/g for benzene, from 9.9 to 375 ng/g for toluene, from 1.8 to 386 ng/g for ethylbenzene, and from 2.4 to 217 ng/g for o-xylene. Concentrations of BTEX in samples of atmospheric precipitations varied in the range of 8.2-21.2 ng/g for benzene; 0.8-5.1 ng/g for toluene; 0.1-1.1 ng/g for ethylbenzene; and 0.2-0.5 ng/g for o-xylene. BTEX concentrations in analyzed soil samples were in average ten times higher than those measured in European cities.

**Keywords:** benzene; toluene; ethylbenzene; xylene; aromatic hydrocarbons; soil; gas chromatography; solid phase microextraction

## Алматы мен Астана қалаларының топырақтар мен атмосфералық жауын-шашын нысандарында бензол, толуол, этилбензол және о-ксилолдың концентрациялары

<sup>1</sup>Оразбаева Д.С.\*, <sup>2</sup>Каратаева Ұ.Ә,  
<sup>1</sup>Кенесов Б.Н., <sup>2</sup>Бейсембаева К.А.,  
<sup>2</sup>Мейрамкулова К.С.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан

<sup>2</sup>Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана қ., Қазақстан  
\*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

БТЭК (бензол, толуол, этилбензол и ксилол) шығарылу көлемі және халық денсаулығына қатері жағынан органикалық токсиканттардың ең қауіпті топтардың бірі болып табылады. БТЭК бүкіл техногендік және табиғи нысандарда кездеседі. Халық денсаулығына ең үлкен қатерің тигізетіні – БТЭК-мен халықтың тығыздығы жоғары және БТЭК шығарындылары көп қалалардың ластануы болып табылады. Бұл жұмыстың мақсаты Алматы және Астана қалаларында алынған топырақ пен жауын-шашын нысандарында бензол, толуол, этилбензол мен о-ксилол концентрацияларын анықтау болды. Скрининг және сандық анықтау масс-спектрлік детектрлеумен үйлескен газ хроматография әдісімен жүзеге асырылды. Үлгі дайындауда қатты фазалы микроэкстракция тәсілі қолданылды. Астана және Алматы қалаларында жиналған топырақ сынамаларындағы бензол концентрациялары 29,9 - 455 нг/г аралығында, толуол 9,9-375 нг/г; этилбензол 1,8-386 нг/г; о-ксилол 2,4-217 нг/г аралығында болып табылды. Жауын-шашын нысандарында концентрациялар бензол үшін 8,2-21,2 нг/г; толуол үшін 0,8-5,1 нг/г; этилбензол үшін 0,1-1,1 нг/г; о-ксилол үшін 0,2-0,5 нг/г аралығында жататыны анықталды. Алматы және Астана қалаларының зерттелген топырақтарында БТЭК мөлшелері Еуропаның қалаларымен салыстырғанда он шақты рет артық болып шықты.

**Түйін сөздер:** бензол; толуол; этилбензол; ксилол; ароматтық көмірсутектер; топырақ; газ хроматографиясы; қатты фазалы микроэкстракция



## Концентрации бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах и атмосферных осадках в городах Алматы и Астана

<sup>1</sup>Оразбаева Д.С. \*, <sup>2</sup>Каратаева Ұ.Ә., <sup>1</sup>Кенесов Б.Н., <sup>2</sup>Бейсембаева К.А., <sup>2</sup>Мейрамкулова К.С.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

\*E-mail: [orazbayeva@cfnma.kz](mailto:orazbayeva@cfnma.kz)

### 1. Введение

Определение летучих органических соединений (ЛОС) в природных и техногенных объектах является важной частью экологического мониторинга. Одной из наиболее токсичных групп органических соединений являются ароматические углеводороды. По объемам выбросов моноароматические углеводороды – бензол, толуол, этилбензол и ксилолы (БТЭК), выделяют как наиболее опасную для окружающей среды (ОС) и здоровья человека группу ЛОС. Токсические эффекты БТЭК связаны с их доказанной (бензол) или предполагаемой (другие БТЭК) канцерогенностью, нарушениями деятельности эндокринной и центральной нервной систем [1]. Согласно классификации канцерогенов по принципу весомости доказательств, разработанной Агентством по Защите Окружающей Среды (US EPA), бензол включен в группу А – веществ с доказанным канцерогенным воздействием на человека, в то время как канцерогенность других БТЭК не изучена.

Источниками загрязнения почвы и поверхностных вод БТЭК являются разливы и утечки нефти, автомобильного топлива (бензин, керосин и дизельное топливо), растворителей и продуктов на их основе (лаки, краски, резины, пестициды, детергенты и смачиватели) [2], а также захоронение отходов, содержащих БТЭК [3,4]. Также БТЭК могут адсорбироваться почвой и поверхностными водами из загрязненного воздуха, как, впрочем, имеет место и обратное загрязнение. БТЭК обладают высоким миграционным потенциалом в почве вследствие своей относительно высокой устойчивости к деградации и растворимости в воде. При определении бензола и толуола на территории бывшего завода по производству растворителей в Китае, концентрации аналитов на глубине 2-4 м в 3-5 раз превышали концентрации в поверхностных слоях почвы, при

этом с момента аварийного загрязнения территории прошло более 5 лет [5]. Высокую миграционную способность БТЭК подтверждают результаты их определения в подземных водах, где следы их загрязнения были обнаружены на глубинах 0-5 и 15-60 м [6].

В Республике Казахстан мониторинг состояния окружающей среды осуществляется РГП «Казгидромет» [7], которое ежеквартально публикует отчеты о состоянии окружающей среды в основных населенных пунктах. В представленных отчетах отсутствуют какие-либо данные о загрязнении почв, воды и атмосферных осадков ЛОС. Основными источниками загрязнений ЛОС в г. Алматы являются автотранспорт, ТЭЦ и частное отопление [8]. В воздухе г. Алматы определяли БТЭК методом твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС) [9]. Найденные концентрации составили от 24 до 89; от 32 до 96; от 6 до 23 и от 7 до 32 мкг/м<sup>3</sup>, для БТЭК, соответственно. Такое варьирование концентраций может быть вызвано наличием локальных источников загрязнения и слабой продуваемостью города. Также загрязненная почва может являться причиной локального повышения концентраций БТЭК в воздухе.

В настоящий момент в научной литературе отсутствуют данные о концентрациях БТЭК в почвах г. Алматы и Астана. В 2015 г. был проведен скрининг фенола, одного из продуктов трансформации БТЭК, в образцах почв г. Алматы, где он был обнаружен в 18 из 29 образцов [10]. По результатам количественного определения с использованием ТФМЭ-ГХ-МС и метода добавок, максимальная концентрация фенола составила 440 мкг/кг.

Целью данной работы было определить концентрации БТЭК в образцах почв и атмосферных осадков, отобранных в городах Алматы и Астана.

## 2. Эксперимент

### 2.1. Реактивы и оборудование

Бензол (99,9%), толуол (99,9%), этилбензол (99,8%), о-ксилол (97%) были приобретены у Sigma-Aldrich (Германия). Все рабочие растворы готовили растворением чистых веществ в метаноле (99%) (AppliChem, Германия).

Все калибровочные и исследуемые образцы приготавливались в виалах для парофазного анализа объемом 20 мл (НТА, Италия) с алюминиевыми обжимными крышками и прокладками из политетрафторэтилена/силикона (Zhejiang Aijiren Technology Co., Цюйчжоу, Чжэцзян, Китай). Виалы и прокладки перед анализом кондиционировали в течение 2 ч при температуре 140°C.

Анализы проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973N (Agilent, США), оснащенном автосамплером Combi-Pal (CTC Analytics AG, Switzerland) с возможностью автоматизации твердофазной микроэкстракции).

### 2.2. Отбор проб

Для предварительной оценки загрязненности почв БТЭК было отобрано 29 проб в г. Алматы и 3 пробы в г. Астана. Отбор образцов почв в г. Алматы проводили в период с 17 по 24 июля 2015 г., в г. Астана – 23 февраля 2016 г. Образцы почв, отобранные в г. Астана, транспортировали в лабораторию в течение 24 ч. После поступления пробы в лаборатории хранили не более 7 дней.

Пробоотбор проводили на предположительно загрязненных участках (территории, прилегающие к АЗС (автомобильным заправочным станциям), крупным авто-трассам, парковкам) и в жилых районах города. Образцы почвы № 5, 16, 23 и 27 из г. Алматы были отобраны на территориях АЗС по ул. Шаляпина, ул. Толе би, пр. Райымбека и ул. Утеген батыра, соответственно. Карта отбора проб, составленная при помощи картографического сервиса Google Maps, доступна по ссылке в источнике [11]. Образцы почвы в г. Астана были отобраны в сквере у гостиницы «Акжайык», вдоль крупной автомагистрали (ул. Богенбай батыра) и в парковой зоне при доме приемов «Салтанат Сарайы».

Отбор проб проводили в виалы объемом 20 мл. Во избежание потерь ЛОС в воздушное пространство над пробой виалы полностью заполняли почвой. Пробы почв не усредняли, так как традиционный пробоотбор с усреднением почв приводит к практически полной потере летучих органических соединений из пробы (до 90-99 %) [12]

Образцы снега в г. Астана были отобраны одновременно в шести точках 23 февраля 2016 года, пробы дождевой воды в г. Алматы были отобраны в пяти точках 9 апреля 2016 года. Пробы перед анализом хранились не более пяти дней при температуре 4°C.

### 2.3. Параметры ГХ-МС

Хроматографирование проводили с использованием капиллярной колонки DB-WAXetr (Agilent, США) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,50 мкм при постоянной скорости газа-носителя, равной

1,0 мл/мин. Программа нагрева хроматографической колонки: выдержка 1 мин при 40°C, нагрев со скоростью 10°C/мин до 160°C, выдержка 2 мин. Полное время хроматографирования – 15 мин. Температуры инжектора, квадрупольа и источника ионов МСД составляли 240, 150 и 230°C, соответственно.

Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (78, 91, 106 и 106 m/z для бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола, соответственно). Время регистрации каждого иона составляло 100 мс.

### 2.4. Параметры пробоподготовки

В качестве пробоподготовки использовали метод твердофазной микроэкстракции, основанный на сорбции аналитов из газовой фазы над пробой и последующей десорбции их в инжектор газового хроматографа. ТФМЭ позволяет проводить экстракцию и концентрирование аналитов без использования органических растворителей и с минимальными временными и трудовыми затратами, что соответствует принципам «зеленой» аналитической химии.

#### 2.4.1. Скрининг почв, отобранных в г. Алматы

Для 29 проб, отобранных в г. Алматы, проводили определение откликов всех аналитов. Экстракцию БТЭК из газовой фазы в виале, содержащей навеску почвы 1,0 г, осуществляли сорбционным покрытием Карбоксен/полиметилсилоксан (Кар/ПДМС) толщиной 85 мкм в течение 30 мин при температуре 30°C.

#### 2.4.2. Определение концентрации БТЭК в почве

Основной проблемой количественного определения ЛОС в почве является матричный эффект. Матрица почвы в общем случае включает минеральную (алюмосиликатные породы, неорганические вещества и др.), органическую (гумус) части, влагу и поры. При ТФМЭ-ГХ-МС определении ЛОС в почве матричный эффект заключается в разной эффективности экстракции аналита из разных почв, что делает невозможным использование метода внешнего стандарта [13]. При отсутствии подходящего внутреннего стандарта либо незагрязненных образцов для данной матрицы, оптимальным методом калибровки является метод добавок. Llompart и др. [14] the fibre was desorbed in the Gas Chromatograph (GC перед экстракцией БТЭК вносили добавку воды, которая позволяет повысить эффективность экстракции аналитов и уменьшить эффект матрицы. Однако в нашем исследовании для упрощения процедуры пробоподготовки было решено анализировать образцы без добавки воды. Такая процедура, однако, требует уравнивания образцов после внесения добавок аналитов [10,15].

Для каждого анализируемого образца в 5 виал объемом 20,0 мл отбирали навески массой 1,00 г, после чего в виалы инжестрировали по 10 мкл стандартного раствора с концентрациями каждого аналита 0, 1, 5, 10 или 20 нг/мкл. Образцы почвы с введенными стандартами уравнивали в течение 5 ч при комнатной температуре. ТФМЭ проводили экстракционным покрытием Кар/ПДМС толщиной

85 мкм в течение 10 мин при температуре 30°C. Каждая точка была получена в одной параллели.

На рисунке 1 приведена типичная калибровочная зависимость, полученная при определении БТЭК в почве методом добавок (на примере образца №2, отобранного в г. Астана). Концентрацию аналитов определяли делением отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат ( $b$ ), на тангенс угла наклона ( $a$ ). От промахов избавлялись исключением точек, нарушающих линейность прямой, из калибровочной зависимости. Для всех проб были получены конечные калибровочные зависимости, состоящие, как минимум, из трех точек, с коэффициентами аппроксимации в диапазоне 0,985-0,999. Прوماхи могут быть обусловлены аппаратурной либо операторской погрешностью, а также неоднородностью пробы и, соответственно, разному распределению аналитов между почвой и газовой фазой над ней. Для снижения влияния неоднородности пробы можно увеличить массу почвы в виале, что увеличит ее представительность и уменьшит соотношение газовой фазы к почве. Увеличение массы навески также снизит вклад холостой пробы в результат определения [13].

Погрешность результата определения концентрации аналита методом добавок определяется, таким образом, погрешностью коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения калибровочной зависимости. Погрешности коэффициентов уравнения определяли методом наименьших квадратов с использованием функции ЛИНЕЙН программного обеспечения Microsoft Excel. Для полученных калибровочных зависимостей относительная погрешность коэффициента  $a$  варьировалась в диапазоне 0,7-13%. Лимитирующей погрешностью результата определения, как правило, является погрешность коэффициента  $b$ , соответствующего отклику аналита в пробе без добавки. Для бензола и толуола погрешность коэффициента  $b$  увеличивалась в диапазоне 0,4-14% с уменьшением концентрации

аналита, для этилбензола и о-ксилола – в диапазоне 0,8-41%.

#### 2.4.3. Определение концентрации БТЭК в атмосферных осадках

Определение концентрации БТЭК в снегу проводили из водных растворов, образовавшихся в результате таяния образцов снега. В виалы объемом 20,0 мл отбирали по 5 мл образца, затем вносили по 10,0 мкл метанола. Метанол вносили для компенсации его влияния на степень экстракции, так как в калибровочные образцы были внесены стандарты аналитов в метаноле. Концентрацию БТЭК в пробах определяли методом внешнего стандарта (калибровочная зависимость представлена на рисунке 2), так как эффект матрицы при определении БТЭК в воде незначителен [16], поскольку аналиты слабополярны и сравнительно мало растворимы в воде, поэтому изменение таких параметров водного раствора, как ионная сила и pH, не вносит значимого эффекта на степень экстракции их из газовой фазы над водой. Калибровочные образцы готовили, внося в виалы объемом 20,0 мл по 5 мл дистиллированной воды и 10 мкл стандартного раствора БТЭК с концентрациями аналитов 0, 1, 5, 10 и 20 нг/мкл. Из газовой фазы над раствором проводили экстракцию при помощи экстракционного покрытия 100 мкм ПДМС при температуре 30°C. Время преинкубации и экстракции составляло 3 и 5 мин, соответственно. После экстракции экстракционное покрытие вводили в инжектор газового хроматографа. Каждая точка была получена в двух параллелях.

Для всех калибровочных прямых коэффициенты аппроксимации варьировались в диапазоне 0,989-0,999. Зависимость отклика аналита от его концентрации в растворе определяется, главным образом, растворимостью аналита в воде. Для бензола, имеющего наибольшую растворимость в воде среди БТЭК (1780 мг/л), тангенс угла наклона был в 5 раз меньше, чем для о-ксилола (175 мг/л).

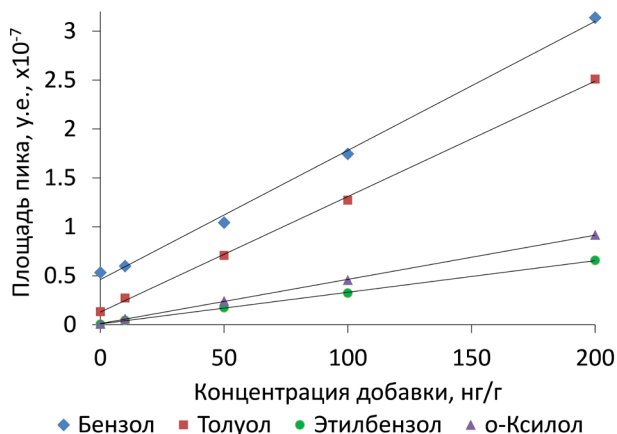


Рисунок 1 – Зависимости откликов БТЭК от концентрации добавки их стандарта в образце почвы №2 (г. Астана)

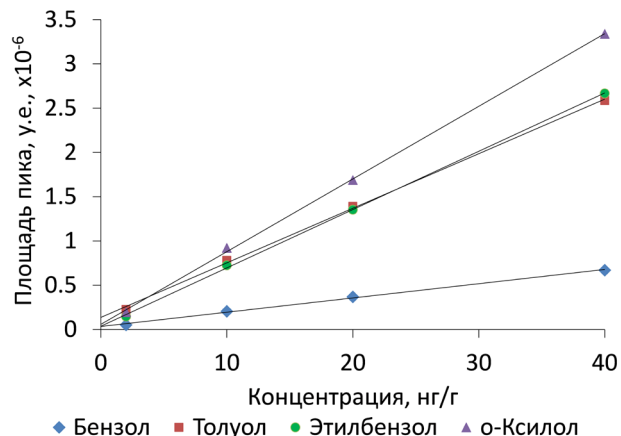


Рисунок 2 – Зависимости откликов БТЭК от их концентраций в водном растворе

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Скрининг почв, отобранных в г. Алматы

БТЭК относят к повсеместно распространенным соединениям, поскольку они встречаются во всех объектах ОС и, в особенности, в воздухе помещения. Концентрации бензола и толуола в воздухе г. Алматы составляют около 100 мкг/м<sup>3</sup>, что соответствует их массе в виале около 2 нг. Даже если аналит отсутствует в анализируемом образце почвы массой 1 г, его отклик будет соответствовать концентрации в почве 2 нг/г [13]. Поэтому для предварительной оценки загрязнения отобранных почв отклики аналитов в пробах сравнивали с откликами, полученными для холостой пробы – воздуха из лаборатории (рисунок 3).

Большинство образцов почв содержат значимые на фоне холостой пробы содержания этилбензола и о-ксилола, в то время как значимые загрязнения бензолом и толуолом обнаружены лишь для нескольких проб. Это может быть обусловлено более низкой летучестью этилбензола и о-ксилола из почв.

Значимые на фоне холостой пробы загрязнения бензолом были обнаружены в образцах, отобранных возле АЗС. Отклик бензола в образце №16 в 5 раз превышал отклик в холостой пробе, толуола – в 7 раз (688%), в то время, как отклики этилбензола и о-ксилола были ниже значений для холостой пробы. Наличие откликов ниже значений холостой пробы может быть связано с сорбцией аналитов из газовой фазы матрицей пробы. В образцах №8 и №27 отклики

бензола были в 3 раза больше, чем для фонового образца, а толуола - в 4 и 2 раза, соответственно. В обоих образцах (№ 8 и 27) отклик этилбензола в 5 и 8 раз превышал отклик холостой пробы, тогда как повышенный отклик о-ксилола (712% от холостой пробы) зарегистрирован только в пробе №27. К загрязненным БТЭК почвам также отнесли образцы № 4, 5 и 26. По результатам предварительной оценки загрязнения почв г. Алматы БТЭК для дальнейшего количественного анализа было выбрано 6 наиболее загрязненных образцов № 4, 5, 16, 17, 26 и 27.

#### 3.2. Концентрации БТЭК в почвах, отобранных в городах Алматы и Астана

Найденные концентрации бензола в образцах почвы, отобранных в г. Алматы, варьировались в диапазоне 25,7- 455 нг/г, толуола – в диапазоне 79-375 нг/г, этилбензола – в диапазоне 26-386 нг/г, о-ксилола – в диапазоне 36,7-217 нг/г (рисунок 4). Наибольшая концентрация бензола (455 нг/г) была обнаружена в образце № 5, отобранном возле АЗС по ул. Шаляпина. Данная концентрация в 1,5 раза превышает ПДК (300 нг/г) [17]. Концентрации толуола, этилбензола и о-ксилола в данном образце составили 120; 102 и 103 нг/г, соответственно. В пробе №16, отобранной возле АЗС по улице Толе би, концентрации БТЭК значительно ниже и составляют 26; 79; 26 и 37 нг/г, соответственно.

Концентрации БТЭК в образцах почвы, отобранных в г. Астана, варьировались в диапазоне 29,9-214 нг/г для бензола, 9,9-72,8 нг/г для толуола, 1,8-10 нг/г для этил-

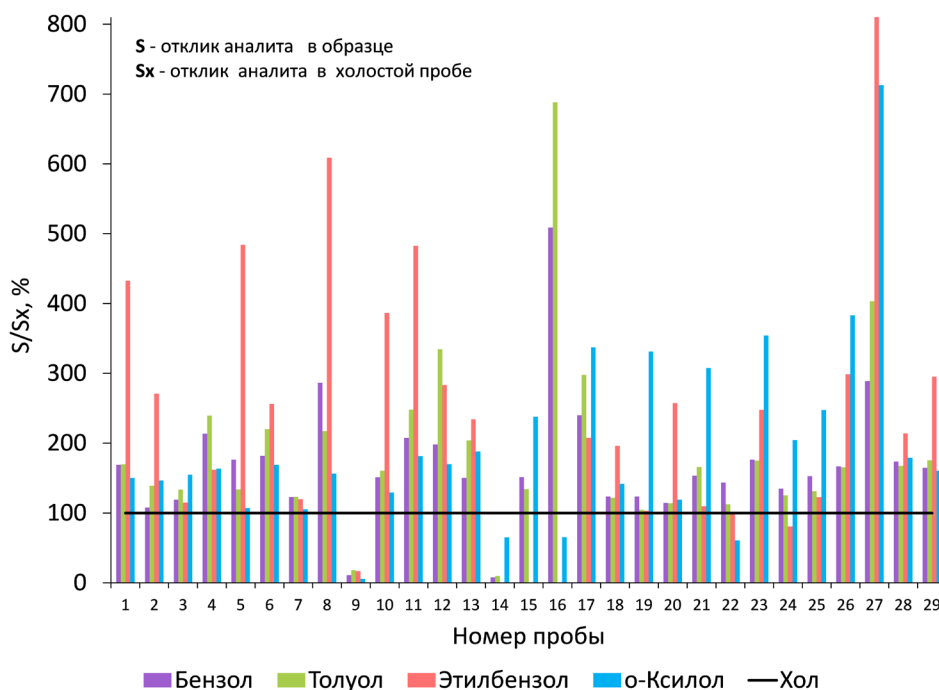


Рисунок 3 – Отношения откликов бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в отобранных образцах почв к их отклику в холостой пробе (лабораторный воздух)

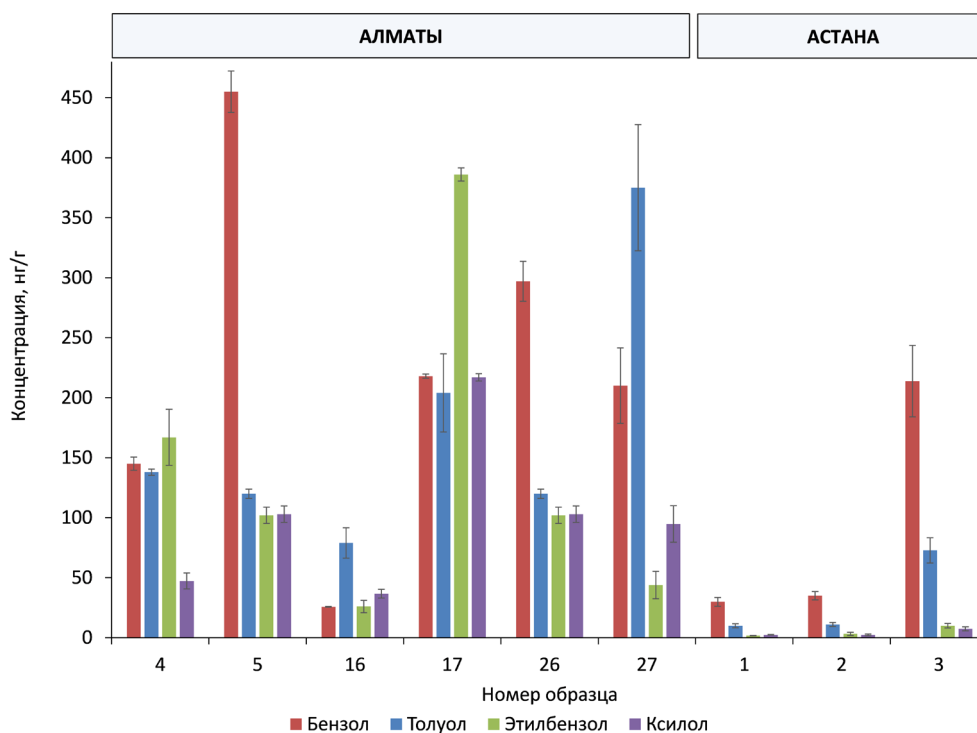


Рисунок 4 – Концентрации БТЭК, найденные в образцах почв, отобранных в г. Алматы и Астана

бензола и 2,4-7,4 нг/г для о-ксилола. Максимальные концентрации были обнаружены в образце №3, отобранном в парке отдыха возле «Салтанат Сарайы».

В целом, концентрации БТЭК в почвах, отобранных в г. Алматы, выше, чем в образцах, отобранных в г. Астана (рисунок 4). Это может быть вызвано тем, что для анализа почв из г. Алматы были отобраны самые загрязненные по результатам скрининга образцы. Кроме того, для г. Астана характерны более высокие скорости ветра, что способствует более быстрому испарению загрязнителей.

Найденные концентрации БТЭК в образцах почвы из городов Алматы и Астана выше, чем в крупных мегаполисах. Наиболее загрязненные образцы имеют концентрации, близкие к таковым в почвах, отобранных на территории завода по производству ксилола в Иране (таблица 1). Концентрации бензола на территории предприятий, где он применяется или ранее применялся, варьировались от 2 до 191 нг/г, этилбензола - от 5 до 160000 нг/г. Концентрации толуола в донных отложениях канализационных водоотводов в Нью-Джерси (США) варьировались в диапазоне 4-250 нг/г, ксилола – от 5 до 15 нг/г.

Несмотря на то, что только в одной из исследованных проб содержание бензола превышает ПДК, очевидно, что существует проблема высокого уровня загрязнения почв БТЭК, в особенности, в г. Алматы.

### 3.3. Определение концентрации БТЭК в атмосферных осадках

В дождевой воде и снеге концентрации бензола выше

концентраций остальных аналитов группы (рисунок 5), что свидетельствует о большей способности бензола к накоплению в водных объектах по сравнению с остальными аналитами. Это вызвано более высокой растворимостью бензола в воде по сравнению с другими аналитами. Концентрации всех БТЭК в дождевой воде г. Алматы в целом выше, чем в снеге г. Астана. Это может быть также связано с более высокими концентрациями БТЭК в почве и воздухе г. Алматы по сравнению с г. Астана.

Более высокие концентрации БТЭК в снеге и дождевой воде обнаружены в образцах, отобранных на территориях автомобильных парковок: образец 6 (Астана) – на территории ТРЦ «Хан-Шатыр», образцы 4 и 5 (Алматы) – со стоянки автобусов на Кок-Тобе и парковки около Центра физико-химических методов исследования и анализа (ЦФХМА), соответственно. Концентрации БТЭК в образцах дождевой воды, отобранных в г. Алматы, варьировались в диапазоне 8,2-21,2 нг/г для бензола; 1,0-2,2 для толуола; 0,1-0,5 нг/г для этилбензола; и 0,2-0,5 нг/г для о-ксилола. Концентрации БТЭК в образцах снега, отобранных в г. Астана, варьировались в диапазоне 0,3-9,9 нг/г для бензола; 0,8-5,1 нг/г для толуола; 0,1-1,1 нг/г для этилбензола; и 0,2-0,5 нг/г для о-ксилола. Максимальные концентрации бензола в образцах дождевой воды, отобранных в г. Алматы, в 2 раза превышали концентрации, найденные в образцах снега г. Астаны. Концентрации толуола в образцах снега г. Астаны были, напротив, в 5 раз выше, чем в образцах дождевой воды, отобранных в г. Алматы. Во всех образцах атмосферных осадков обнаружены в среднем равные следовые концентрации этилбензола и о-ксилола.

Таблица 1 – Концентрации БТЭК, найденные в реальных образцах почв

Местоположение (город, страна)	Место отбора почвы	Найденные концентрации, нг/г				Источник
		Бензол	Толуол	Этилбензол	о-Ксилол	
В жилых городских районах						
Алматы	Возле АЗС	25,7-455	79,0-375	26,0-386	36,7-217	Данная работа
Астана	Возле автомобильных дорог	29,9-214	9,9-72,8	1,8-10,0	2,4-7,4	Данная работа
Валенсия, Испания	Возле АЗС	0,20 нл/г	0,86-4,2 нл/г	0,2-6,8 нл/г	0,62-2,2 нл/г	[18]
Эбро, Испания	Возле АЗС	0,11	12	-	-	[19]
Гдыня, Польша	Возле АЗС	<2,0	2,8	<1,0	2,2	[20]
	Парк в центре города	2,5	2,1	<1,0	<1,0	
Румия, Польша	Возле АЗС	6,4	5,8	1,4	2,3	[20]
Онтарио, Канада	Центр технологии сточных вод	-	4,5	10,6	7,1	[21]
На территориях промышленных предприятий						
США	Специализированные заводы	2-191	-	5-160000	-	[22,23]
США	Донные отложения канализационных водотоков	-	4-250	-	5-15	[24,25]
Бендер-Хомейни, Иран	Завод по производству ксилола	434	215	196	163	[26]
Гири, Китай	Бывший химический завод	0,2-5,4	1,3-67	-	-	[5]

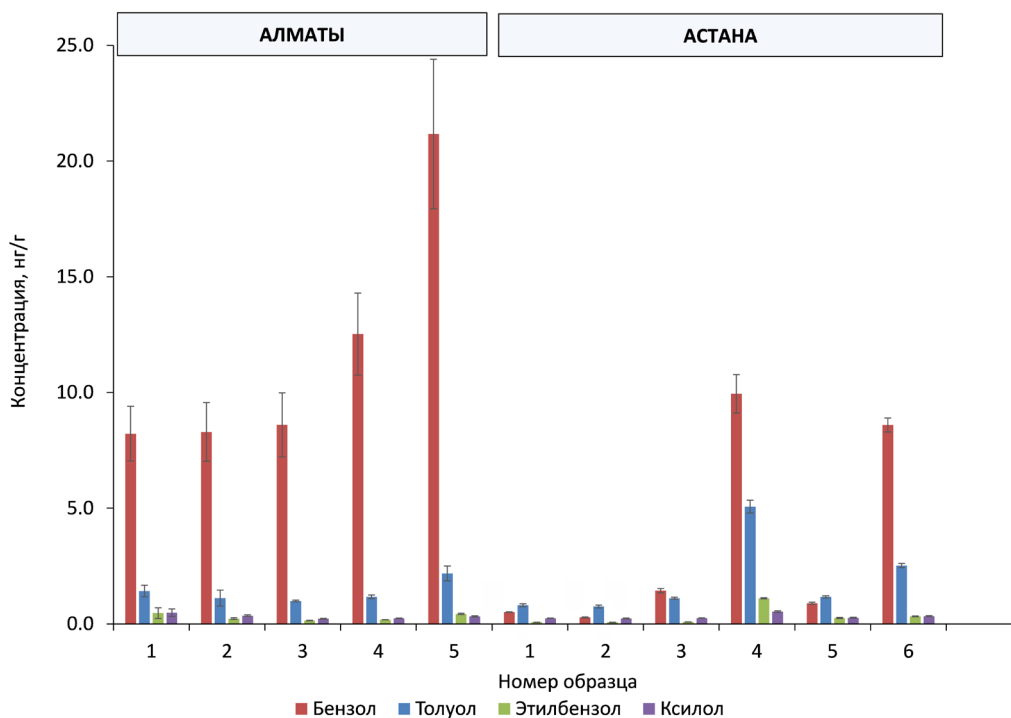


Рисунок 5 – Концентрации БТЭК, найденные в образцах дождевой воды, отобранных в г. Алматы, и в образцах снега, отобранных в г. Астана

Таблица 2 – Концентрации БТЭК, найденные в реальных образцах

Местоположение	Происхождение пробы	Найденные концентрации, нг/мл				Источник
		Бензол	Толуол	Этил-бензол	о-Ксилол	
Алматы	Дождевая вода возле автотрасс	8,2-21,2	1,0-2,2	0,1-0,5	0,2-0,5	Данная работа
Астана	Растаявший снег жилых районов города	0,3-9,9	0,8-5,1	0,1-1,1	0,2-0,5	Данная работа
Великобритания	Дождевая вода	82,7	-	-	-	[27]
США	Ливневые стоки	-	0,2-6,6	-	-	[24]
Швейцарские Альпы	Растаявший снег с перевала Юнгфрауйох	<0,019	0,206-0,236	0,086-0,112	0,124	[28]
Штат Северная Каролина, США	Ливневые стоки	0,09-0,15	0,11-32,84	0,07-0,36	0,08-2,37	[29]
Мехабад, Иран	Речная вода	<2,4	<1,4	<3,1	<2,0	[30]
Зенджан, Иран	Грунтовые воды возле АЗС	0,008	0,018	0,038	0,013	[31]
Чхунчхон, Южная Корея	Озеро Euam	1,33-4,45	1,02	0,659-0,796	0,590-0,705	[32]
Санта-Катарина, Бразилия	Речная вода, вода из крана	<0,15	<0,10	<0,07	<0,30	[33]

Концентрации бензола, обнаруженные в образцах атмосферных осадков в городах Алматы и Астана, в целом выше таковых для атмосферных осадков и водных объектов других городов (таблица 2). Исключение составляет дождевая вода в Великобритании (1980 г.) [22], где концентрация бензола составила 82,7 нг/г, что в 5-20 раз выше, чем в анализированных в данной работе образцах. Средние концентрации толуола и о-ксилола в исследованных образцах близки к их концентрациям в образцах ливневых стоков, отобранных в штате Северная Каролина, США.

#### 4. Заключение

Скрининг бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах г. Алматы показал наличие БТЭК во всех 29 образцах, отобранных в различных локациях города, в том числе, возле АЗС и крупных автомагистралей.

С использованием ТФМЭ-ГХ-МС и метода добавок определены концентрации БТЭК в 6 наиболее загрязненных образцах, отобранных по результатам скрининга, а также в 3 образцах почвы, отобранных в г. Астана. В образцах почв, отобранных в городах Алматы и Астана, концентрации бензола составили от 25,7 до 455 нг/г, толуола - от 9,9 до 375 нг/г, этилбензола - от 1,8 до 386 нг/г, о-ксилола - от 2,4 до 217 нг/г.

Максимальные концентрации бензола в образцах почвы, отобранных г. Алматы, в среднем в 2 раза выше, чем в почвах, отобранных в г. Астана. Максимальные концентрации толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах г. Алматы

выше в 5, 35 и 30 раз, соответственно.

Концентрации БТЭК в образцах атмосферных осадков, отобранных в г. Алматы и Астана, варьировались в диапазоне 8,2-21,2 нг/г для бензола; 0,8-5,1 нг/г для толуола; 0,1-1,1 нг/г для этилбензола; и 0,2-0,5 нг/г для о-ксилола.

Содержание БТЭК в почвах общественных мест и территорий вблизи автозаправочных станций в городах Алматы и Астана в среднем в десятки раз выше концентраций, обнаруженных другими исследователями в крупных европейских городах.

Использованная в работе методика определения БТЭК в почвах на основе ТФМЭ и метода добавок показала свою эффективность. Однако она имеет существенный недостаток, вызванный необходимостью анализировать каждый образец не менее 5 раз с различными добавками аналита. Уменьшение количества необходимых анализов может быть достигнуто улучшением прецизионности методики, а также снижением вероятности промахов.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан 3661/ГФ4 «Разработка и внедрение «зеленых» методик определения органических токсикантов в почвах».



## Список литературы

- 1 Durmusoglu E., Taspinar F., Karademir A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol.176, Is.1-3. - P. 870-877.
- 2 Bolden A.L., Kwiatkowski C.F., Colborn T. New look at BTEX: are ambient levels a problem? // *Environmental Science & Technology*. – 2015. – Vol.49, Is.9. – P.5261-5276.
- 3 James K.J., Stack M. The determination of volatile organic compounds in soils using solid phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1996. – Vol.19. – P.515-519.
- 4 Gaujac A., Emidio E.S., Navickiene S., Ferreira S.L.C., Dórea H.S. Multivariate optimization of a solid phase microextraction-headspace procedure for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in effluent samples from a waste treatment plant // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol.1203, Is.1. – P.99-104.
- 5 Zhou Y.-Y., Yu J.-F., Yan Z.-G., Zhang C.-Y., Xie Y.-B., Ma L.-Q., Gu Q.-B., Li F.-S. Application of portable gas chromatography-photoionization detector combined with headspace sampling for field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in soils // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2013. – Vol.185, Is.4. – P.3037-3048.
- 6 Wang Z., Li K., Fingas M., Sigouin L., Ménard L. Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol.971, Is.1-2. – P.173-184.
- 7 Интернет ресурс РГП Казгидромет. Мониторинг окружающей среды. URL: [http://www.kazhydromet.kz/ru/mon\\_oksreda](http://www.kazhydromet.kz/ru/mon_oksreda) (23.03.2016).
- 8 Carlsen L., Kenessov B.N., Baimatova N.K., Kenessova O.A. Assessment of the air quality of Almaty. Focussing on the traffic component // *International Journal of Biology and Chemistry*. – 2013. – Vol.49. – P.49-69.
- 9 Baimatova N., Kenessov B., Koziel J.A., Carlsen L., Bektassov M., Demyanenko O.P. Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS // *Talanta*. – 2016. – Vol.154. – P.46-52.
- 10 Yegemova S.S., Derbissalin M., Kenessov B.N., Koziel J.A. Quantification of phenol in soil using solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry and standard addition // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2015. – Is.4. – P.4-12.
- 11 Оразбаева Д.С., Каратаева Ұ.Ә., Кенесов Б.Н., Бейсембаева К.А., Мейрамкулова К.С. Карта отбора проб почвы и снега в г. Алматы и Астана [Electronic resource]2016. - URL: <https://www.google.com/maps/d/edit?hl=ru&authuser=0&mid=1ETCKGSnSMLv nBR-edRqim17NCh4> (accessed: 30.04.2016).
- 12 Hewitt A., Lukash N. Estimating the Total Concentration of Volatile Organic Compounds in Soil: A Decision Tool for Sample Handling. – 1997. – 35 p.
- 13 Kenessov B., Koziel J.A., Bakaikina N., Orazbayeva D. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. - 2016. – In press.
- 14 Llompert M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta*. – 1999. – Vol.48, Is.2. – P.451-459.
- 15 Yegemova S., Bakaikina N.V., Kenessov B., Koziel J.A., Naurzybayev M. Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solid-phase microextraction, isotope dilution and gas chromatography-mass spectrometry // *Talanta*. – 2015. – Vol.143. – P.226-233.
- 16 Souza-Silva É., Jiang R., Rodríguez-Lafuente A., Gionfriddo E., Pawliszyn J. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol.71. – P.224-235.
- 17 ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. – Введен 2006-04-01.
- 18 Esteve-Turrillas F., Armenta S., Garrigues S., Pastor A., de la Guardia M. Headspace-mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – Vol.587, Is.1. – P.89-96.
- 19 Rosell M., Lacorte S., Barceló D. Simultaneous determination of methyl tert-butyl ether, its degradation products and other gasoline additives in soil samples by closed-system purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol.1132, Is.1-2. – P.28-38.
- 20 Zygmunt B., Namiesnik J. Solid-phase microextraction-gas chromatographic determination of volatile monoaromatic hydrocarbons in soil // *Fresenius' Journal of Analytical chemistry*. – 2001. – Vol.370, Is.8. – P.1096-1099.
- 21 Zhang Z., Pawliszyn J. Quantitative extraction using an internally cooled solid phase microextraction Device // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol.67, Is.1. – P.34-43.
- 22 Toxicological profile for benzene. – Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2006. – 289 p.
- 23 Toxicological profile for ethylbenzene – Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2003. - 242 p.
- 24 Toxicological profile for toluene – Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2007. – 334 p.
- 25 Toxicological profile for xylene – Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005. – 258 p.
- 26 Farhadi K., Mamaghanian M., Maleki R. A sol-gel based solid phase microextraction fiber for analysis of aromatic hydrocarbons // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol.152, Is.2. – P.677-682.

- 27 Colenutt B.A., Thorburn S. Gas chromatographic analysis of trace hydrocarbon pollutants in water samples // *International Journal of Environmental Studies*. – 1980. – Vol.15, Is.1. – P.25-32.
- 28 Sieg K., Fries E., Püttmann W. Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and n-aldehydes in melted snow water via solid-phase dynamic extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol.1178, Is.1-2. – P.178-186.
- 29 Borden R.C., Black D.C., McBlief K. V. MTBE and aromatic hydrocarbons in North Carolina stormwater runoff // *Environmental Pollution*. – 2002. – Vol.118, Is.1. – P.141-152.
- 30 Moinfar S., Khayatian G., Milani-Hosseini M.-R. Continuous sample drop flow-based microextraction method as a microextraction technique for determination of organic compounds in water sample // *Talanta*. – 2014. – Vol. 129. – P. 309-314.
- 31 Hosseinzadeh R., Tahmasebi R., Farhadi K., Moosavi-Movahedi A.A., Jouyban A., Badraghi J. Novel cationic surfactant ion pair based solid phase microextraction fiber for nano-level analysis of BTEX // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2011. – Vol.84, Is. – P.13-17.
- 32 Kim H., Kim S., Lee S. Use of flat-sheet membrane extraction with a sorbent interface for solvent-free determination of BTEX in water // *Talanta*. – 2012. – Vol.97. – P.432-437.
- 33 Bianchin J.N., Nardini G., Merib J., Dias A.N., Martendal E., Carasek E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextra // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol.1233. – P.22-2

### References

- 1 Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A (2010) *J Hazard Mater* 176:870-877. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.117>
- 2 Bolden AL, Kwiatkowski CF, Colborn T (2015) *Environ Sci Technol* 49:5261-5276. <http://dx.doi.org/10.1021/es505316f>
- 3 James KJ, Stack M a (1996) *J High Resolut Chromatogr* 19:515-519. <http://dx.doi.org/10.1002/jhrc.1240190908>
- 4 Gaujac A, Emídio ES, Navickiene S, Ferreira SLC, Dórea HS (2008) *J Chromatogr A* 1203:99-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.06.022>
- 5 Zhou Y-Y, Yu J-F, Yan Z-G, Zhang C-Y, Xie Y-B, Ma L-Q, et al. (2013) *Environ Monit Assess* 185:3037-3048. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-2771-1>
- 6 Wang Z, Li K, Fingas M, Sigouin L, Ménard L (2002) *J Chromatogr A* 971:173-184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01003-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01003-8)
- 7 RSE Kazhydromet. Environmental monitoring (2016) [http://www.kazhydromet.kz/ru/mon\\_oksreda](http://www.kazhydromet.kz/ru/mon_oksreda). Accessed 23 Mar 2016. (In Russian)
- 8 Carlsen L, Kenessov BN, Baimatova NK, Kenessova OA (2013) *Int J Biol Chem* 49:49-69.
- 9 Baimatova N, Kenessov B, Koziel JA, Carlsen L, Bektassov M, Demyanenko OP (2016) *Talanta* 154:46-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.050>
- 10 Yegemova SS, Derbissalin M, Kenessov BN, Koziel JA (2015) *Chem Bull Kazakh Natl Univ* 4-12. <http://dx.doi.org/10.15328/cb672>
- 11 Orazbayeva DC, Karatayeva UA Kenessov BN, Beissembayeva KA, Meyramkwlova KS (2016) <https://www.google.com/maps/d/edit?hl=ru&authuser=0&mid=1ETCKGSnSMLvnBR-edRqim17NCh4>. Accessed 30 Apr 2016. (In Russian)
- 12 Hewitt A, Lukash N (1997) Special Report 97-12. Estimating the total concentration of volatile organic compounds in soil: a decision tool for sample handling. US Army Corps of Engineers®, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, USA.
- 13 Kenessov B, Koziel JA, Bakaikina N, Orazbayeva D (2016) *TrAC Trends Anal Chem*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.007>
- 14 Llompарт M, Li K, Fingas M (1999) *Talanta* 48:451-459. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00263-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00263-X)
- 15 Yegemova S, Bakaikina NV, Kenessov B, Koziel JA, Naurzybayev M (2015) *Talanta* 143:226-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.045>
- 16 Souza-Silva É, Jiang R, Rodríguez-Lafuente A, Gionfriddo E, Pawliszyn J (2015) *TrAC Trends Anal Chem*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.016>
- 17 (2006) FH 2.1.7.2041-06. Maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in the soil [Predel'no dopustimyye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve]. (In Russian)
- 18 Esteve-Turrillas F, Armenta S, Garrigues S, Pastor A, de la Guardia M (2007) *Anal Chim Acta* 587:89-96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.036>
- 19 Rosell M, Lacorte S, Barceló D (2006) *J Chromatogr A* 1132:28-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.060>
- 20 Zygmunt B, Namiesnik J (2001) *Fresenius J Anal Chem* 370:1096-9. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160100918>
- 21 Zhang Z, Pawliszyn J (1995) *Anal Chem* 67:34-43. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00097a007>
- 22 ATSDR (2006). Toxicological profile for benzene. Atlanta, USA. P.1-289.
- 23 ATSDR (2003). Toxicological profile for ethylbenzene. Atlanta, USA. P.1-242.

- 24 ATSDR (2007). Toxicological profile for toluene. Atlanta, USA. P.1-334.
- 25 ATSDR (2005). Toxicological profile for xylene. Atlanta, USA. P.1-258.
- 26 Farhadi K, Mamaghanian M, Maleki R (2008) J Hazard Mater 152:677-682. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.057>
- 27 Colenutt BA, Thorburn S (1980) Int J Environ Stud 15:25-32. <http://dx.doi.org/10.1080/00207238008737420>
- 28 Sieg K, Fries E, Püttmann W (2008) J Chromatogr A 1178:178-186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.025>
- 29 Borden RC, Black DC, McBlief K V. (2002) Environ Pollut 118:141-152. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00204-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00204-4)
- 30 Moinfar S, Khayatian G, Milani-Hosseini M-R (2014) Talanta 129:309-314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.058>
- 31 Hosseinzadeh R, Tahmasebi R, Farhadi K, Moosavi-Movahedi AA, Jouyban A, Badraghi J (2011) Colloids Surfaces B Biointerfaces 84:13-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.11.036>
- 32 Kim H, Kim S, Lee S (2012) Talanta 97:432-437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.058>
- 33 Bianchin JN, Nardini G, Merib J, Dias AN, Martendal E, Carasek E (2012) J Chromatogr A 1233:22-29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.022>