



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59415 (13) U
(51) МПК (2011.01)
G01N 30/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТИЛТРЕТБУТИЛОВОГО ЕФІРУ В РОСЛИНАХ

1

2

(21) u201014010

(22) 24.11.2010

(24) 10.05.2011

(46) 10.05.2011, Бюл. № 9, 2011 р.

(72) ГАРКАВИЙ СЕРГІЙ СЕРГІЙОВИЧ, БРЮЗГІНА
ТЕТЯНА СЕМЕНІВНА, БАРДОВ ВАСИЛЬ ГАВРИ-
ЛОВИЧ, ГАРКАВИЙ СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ, ОМЕЛЬ-
ЧУК СЕРГІЙ ТИХОНОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМ. О.О. БОГОМОЛЬЦЯ

(57) Спосіб визначення метилтретбутилового ефіру у рослинах, що включає проведення концентрування та хроматографування, який **відрізняється** тим, що концентрування проводять у бутиловому спирті об'ємом 1 мл при температурі 45 °С протягом 20-30 хвилин, відбирають 1,0 мл повітряної

фази і вводять в випарник хроматографу, вимірюють і обчислюють середнє значення висоти піків та розраховують пошукову концентрацію за формулою:

$$C_x = C^{st} \times H_x / H^{st} \times 10^3 \text{ мг/л, де}$$

C^{st} - (мкг/мл), концентрація стандартного розчину метилтретбутилового ефіру,

H^{st} - висота піка на хроматограмі стандартного розчину метилтретбутилового ефіру,

H_x - висота піка на хроматограмі пошукової концентрації метилтретбутилового ефіру у рослинах,

C_x - (мкг/мл), пошукова концентрація метилтретбутилового ефіру у рослинах.

Корисна модель, що заявляється, відноситься до медицини, а саме до охорони здоров'я, і може використовуватися з метою профілактики патології у населення.

На сьогоднішній день метилтретбутиловий ефір (МТБЕ) став одним із найрозповсюдженіших забруднювачів довкілля. Основним джерелом надходження метилтретбутиловий ефір МТБЕ до об'єктів навколишнього середовища є протікання підземних бензосховищ, розливи під час виробництва, транспортування та заправки автомобілів, автомобільні вихлопи, промислові виділення та водний транспорт.

Агентством з охорони навколишнього середовища США (US EPA) було підраховано, що кожного року із усього обсягу надходження МТБЕ у об'єкти довкілля приблизно 97,3 % надходить у повітря, 2,44 % у поверхневі води, 0,25 % потрапляє до підземних водних джерел та 0,01 % до ґрунтів [1, 2].

На теперішній час дані, стосовно накопичення МТБЕ у ґрунті є обмеженими. Будучи водорозчинною молекулою [3], МТБЕ, майже не утворює зв'язків із ґрунтовими частками, а швидко і без перешкод надходить до поверхневих та підземних вод. Маючи низький поріг визначення та достатньо високу резистентність до розпаду під впливом хімічних та мікробіологічних чинників у водному сере-

довищі [4] МТБЕ здатен до тривалої персистентності у воді, особливо ґрунтовій та артезіанській [5, 6]. Загальноприйняті методи очистки води є малоефективними для звільнення МТБЕ із водного середовища [7, 8].

Одним із перспективних методів очистки ґрунтів та підземних вод від МТБЕ є фіторемедіація. Фіторемедіація - це комплекс методів очистки об'єктів навколишнього середовища із використанням зелених насаджень. Фіторемедіація є альтернативою багатьом більш ресурсоємним та менш ефективним методам очистки із використанням хімічних реактивів або фізичних процесів.

Основними перевагами фіторемедіації є:

- Можливість проведення ремедіації in situ

- Відносно низька собівартість

- Метод безпечний для навколишнього середовища

- Теоретична можливість екстракції цінних речовин із зеленої маси рослин (Ni, Au, Cu)

- Можливість моніторингу процесу очистки

- Ефективність очистки не поступається традиційним методам

Відомо декілька досліджень із використанням фіторемедіації для очищення забруднених ділянок ґрунтів МТБЕ. Так, автори у дослідженнях показали ефективність використання люцерни (*Medicago sativa*), соняшнику (*Helianthus annuus*), дерев топо-

(13) U

(11) 59415

(19) UA

лю (*Populus deltoids*), евкаліпту (*Eucalyptus globules*) та інших [9, 10].

В Україні проблема забруднення метилтретбутиловим ефіром об'єктів навколишнього середовища є досить мало вивченою. Дослідженнями встановлено, що метилтретбутиловому ефіру притаманний цілий спектр несприятливої дії на організм людини. Зокрема під впливом цієї речовини може вражатися центральна нервова система, печінка, нирки та інші органи і системи. Є припущення, що метилтретбутиловому ефіру властивий також канцерогенний ефект.

Одним із пріоритетних напрямків попередження негативної дії метилтретбутилового ефіру на організм людини є суворий контроль даної речовини в атмосферному повітрі та у водному середовищі.

Вміст метилтретбутилового ефіру на сьогодні не контролюється внаслідок як недостатньої інформованості СЕС та служби екобезпеки, так і відсутності високочутливого специфічного методу визначення метилтретбутилового ефіру в об'єктах довкілля.

У зв'язку з цим виправданий інтерес до визначення метилтретбутилового ефіру в рослинах з метою профілактики виникнення патологій у населення.

Існують технічні умови на ефір метилтретбутиловий (МТБЕ) [11]. Проте вони призначені для контролю якості високооктанового компоненту автомобільних бензинів та поставки його на експорт.

Найбільш близьким за технічним рішенням аналогом - прототипом до способу, що заявляється, є спосіб визначення метилтретбутилового ефіру в повітрі [12]. Цим способом концентрування метилтретбутилового ефіру проводять у дистильованій воді в великих об'ємах (100, 200 мл), об'єм парової фази накопичення до 500 мл, але чутливість способу складає 20 мг/л.

В той же час, цей спосіб має недоліки. Він потребує тривалого часу на виконання, незручний у використанні. Даний спосіб не дозволяє здійснювати визначення метилтретбутилового ефіру в рослинах з більш високою чутливістю.

Задача, яка вирішується корисною моделлю, що заявляється, полягає у визначенні метилтретбутилового ефіру у рослинах з метою розробки заходів профілактики несприятливої дії даної речовини на здоров'я населення.

Досягнутий технічний результат від використання корисної моделі полягає у своєчасній розробці цільових програм, спрямованих на попередження негативної дії метилтретбутилового ефіру

на організм, програм оздоровлення атмосферного повітря, води, ґрунту.

Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі, що включає проведення концентрування та хроматографування, згідно корисній моделі концентрування проводять у бутиловому спирті об'ємом 1 мл при температурі 45 °С протягом 20-30 хвилин, відбирають 1,0 мл повітряної фази і вводять в випарник хроматографу, вимірюють і обчислюють середнє значення висоти піків та розраховують пошукову концентрацію за формулою:

$$C_x = C^{st} \times H_x / H^{st} \times 10^3 \text{ мг/л, де}$$

C^{st} - (мкг/мл), концентрація стандартного розчину метилтретбутилового ефіру,

H^{st} - висота піка на хроматограмі стандартного розчину метилтретбутилового ефіру,

H_x - висота піка на хроматограмі пошукової концентрації метилтретбутилового ефіру у рослинах,

C_x - (мкг/мл), пошукова концентрація метилтретбутилового ефіру у рослинах.

Переваги цього способу: чутливість газорідної хроматографії 10^{-12} А, висока інформативність, швидкість аналізу, зручність у використанні, що дозволяє створити високочутливий спосіб визначення вмісту метилтретбутилового ефіру у рослинах.

Спосіб здійснюється наступним чином:

0,5 г висушених, подрібнених листків та стеблів рослин, поміщають у ємність на 10-12 мл з притертою пробкою, заливають 2 мл нормального бутилового спирту, закривають та залишають на 1 годину при кімнатній температурі для екстракції, потім відбирають 1 мл розчину з метилтретбутиловим ефіром, і поміщають у посудину ємністю 10-12 мл, закривають щільною пробкою з кріпленням та залишають для термостатизування на 20-30 хв. при температурі 45 °С у шафі. Потім з ємності відбирають медичним шприцом 1 мл повітряної фази і вводять в випарник хроматографу.

Для кількісного визначення вихідної концентрації речовини у рослинах і по його вмісту в розчині використовують абсолютну калібровку. Калібровку по концентрації в бутиловому спирті проводять за спеціально виготовленим стандартним розчином з відомими концентраціями речовини та постійним, але необов'язково точно відомим співвідношенням об'ємів фаз у склянці для встановлення рівноваги і кількості проб, що вводять у хроматограф.

Результати порівняльних показників способів представлені у таблиці

| Показники | Спосіб-прототип | Запропонований спосіб |
|--|------------------|-----------------------|
| Об'єм концентруємого розчину, мл | 100-200 | 1-2 |
| Об'єм рівноважної парової фази, мл | 500 | 10-12 |
| Концентрація метилтретбутилового ефіру, мг/л | 20,0 (у повітрі) | 0,5 (у рослинах) |

На базі Інституту проблем патології і кафедри гігієни та екології НМУ імені О. О. Богомольця за-

пропонованим способом були проведені дослідження вмісту метилтретбутилового ефіру у рос-

линах, чутливість склала до 0,5-0,3 мг/л.

Таким чином, даний метод досить точний для визначення вмісту метилтретбутилового ефіру у рослинах і може бути рекомендованим для впровадження в практику.

Джерела інформації:

1. U.S. (1993). Assessment of Potential Health Risks of Gasoline Oxygenated with Methyl Tertiary-Butyl Ether (MtBE)/ EPA/600/R-93/206. NTIS PB91-187583/XAB November. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.: U.S. EPA.

2. U.S. EPA (1995b). MTBE in Water. Draft. Draft by Evelyn Washington. August 1. Office of Ground Water and Drinking Water, U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.: U.S. EPA.

3. Squillace P. J., Pankow J. F., Korte N. E., Zogorski J. S. (1997a). Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether (MTBE). J. Environ. Toxicol. Chemistry 16(9): 1836-1844. September.

4. ATSDR (1996) Toxicological profile for methyl tert-butyl ether. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

5. Jeffrey D (1997). Physical-chemical properties of MTBE and preferred environmental fate and compartmentalization. Paper ENVR 209. In: Proceedings of the 213th American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Environmental Fate and Effects of Gasoline Oxygenates. April 13-17. San Francisco,

California. 37(1): 397-399.

6. Howard PH ed. (1993). Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Volume IV. pp. 71-75. Ann Arbor, Michigan: Lewis Publishers, Inc.

7. Gullick, R. W., LeChevalier, V. W., 2000. Occurrence of MTBE in drinking water sources. Journal of the American Water Works Association 92, 100e113.

8. Sacher, F., 2002. Vorkommen von MTBE in Grund- und Oberflächengewässern und seine Bedeutung für die Wasserversorgung. MTBE-Fachgespräch am 21.02.2002 in Karlsruhe: Germany, pp. 68e80. ISSN: 0949-0280.

9. CRTC (Chevron Research and Technology Company). 2001. Phytoremediation Technology Bulletin, Groundwater Application, Vers. 2.0.

10. Landmeyer, J. E., Vroblesky D. A., and Bradley, P. M. 2000. "MTBE and BTEX in Trees above Gasoline-Contaminated Ground Water", in Case Studies in the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, pp. 17-24, Columbus, Ohio: Battelle Press.

11. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. - М: Мед. - 1983. - Вып. XVIII. - С. 45-49.

12. ТУ38.103704-90 (Технические условия). Эфир метил-трет-бутиловый (МТБЭ). Гигиеническое заключение № 76.1.7.243.Т.2528.11.00 от 03.11.2000.