

УДК 543.064:543.544:543.51

М.М. Скринник, М.В. Милокин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В БИОТЕ БАССЕЙНА ДНЕПРА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Определены концентрации хлорорганических пестицидов (ДДЕ, ДДД и ДДТ) и полихлорированных бифенилов в образцах биоты бассейна Днепра методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

Хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются загрязняющими веществами антропогенного происхождения. Их отличительные свойства — высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов — обуславливают интерес к определению этих соединений в объектах окружающей среды и продуктах питания. ХОП и ПХБ представляют угрозу для водных экосистем, в которых они способны накапливаться в донных отложениях и тканях гидробионтов. В организм человека ХОП и ПХБ попадают, в основном, с питьевой водой и продуктами питания.

За последние 15 лет проведен систематический мониторинг этих соединений в природных и питьевых водах Днепра [1—4]. Для более полной оценки угрозы для человека и водных экосистем, которую представляют ХОП и ПХБ, было проведено данное исследование и получены надежные результаты о содержании этих соединений.

Цель работы — идентификация и определение концентраций ХОП и ПХБ в биоте бассейна Днепра. В качестве объекта исследования выбрана биота бассейна (сентябрь—октябрь 2003 г.).

В навески биоты (10 г) вводили внутренний стандарт — 2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенил (Ultra Scientific RPC-055S) в объеме 100 мкл раствора в ацетоне с концентрацией 2 мг/дм³ и экстрагировали методом ускоренной жидкофазной экстракции (УЖЭ). Экстракты очищали от балластных соединений минерализацией концентрированной серной кислотой и/или олеумом и/или 5 %-м раствором КМnO₄. При необходимости проводили дополнительную очистку методом обращенно-фазной ВЭЖХ в аналитическом масштабе. Полученные пробы концентрировали до 0.1 см³ и ана-

лизировали на газовом хроматографе с масс-селективным детектором. В качестве калибровочных растворов использовали смесь ХОП (Supelco N 4-8858) в концентрациях 1.0 и 0.1 мг/дм³ и смесь ПХБ, состоящую из 3,4,4',5-тетра- (RPC-096S), 2,3,3',4,4'-пента- (RPC-098S), 2,3,3',4,4',5-гекса- (RPC-164S) и 2,3,3',4,4',5,5'-гептахлорбифенила (RPC-137S) (номера по каталогу Ultra Scientific) в концентрациях 1.0 и 0.02 мг/дм³ каждого соединения в смеси. Для идентификации ПХБ использовали смесь Aroclor 1221, 1242, 1254 (Supelco N 48862) с общей концентрацией ПХБ 6 мг/дм³.

Для УЖЭ органических соединений из указанных образцов использовали систему, состоящую из насоса (Waters 515) (1), колонок из нержавеющей стали размером 21.2x70 (2) и 6.0x40 мм (3), водяной или глицериновой бани (4), сосуда с холодной водой объемом 2 дм³ (5), соединительных трубок (внутренний диаметр — 0.8 мм) с фитингами (6) и колбы с коническим дном для сбора экстракта (7) (рис. 1).

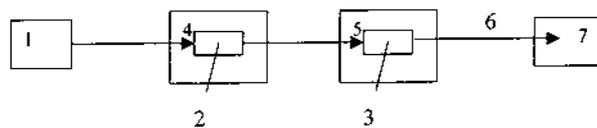


Рис. 1. Схематическое изображение системы для УЖЭ.

В колонку 2 помещали образец, приготовленный для экстракции, и плотно его упаковывали. Мертвый объем наполняли избыточным количеством безводного CuSO₄. Колонку герметично закрывали. Колонку 3 плотно наполняли безводным CuSO₄. Насос 1, колонки 2 и 3 и колбу 7 соединяли трубками 6. Колонку 2 помещали в водяную или глицериновую баню 4 при необходимой тем-

пературе, а колонку 3 — в сосуд с холодной водой. Растворитель подавали при помощи насоса. Пробы тестовых образцов биоты экстрагировали при 80 °С и скорости подачи растворителя 10 см³/мин с трехкратной сменой растворителя на последующий растворитель (или смесь растворителей) — диэтиловый эфир, метиленхлорид, бензол : метанол в соотношении 9:1.

Для идентификации и определения ХОП и ПХБ в пробах биоты использовали газовый хроматограф Hewlett-Packard 5890 Series II с масс-селективным детектором 5972 MSD. Колонка — Supelco SE-30, внутренний диаметр — 0.25 мм, длина — 30 м, степень покрытия — 0.25 мкм; газ-носитель — He, 1 см³/мин при температурной коррекции расхода газа-носителя; температурный режим — изократический период при 60 °С — 1 мин, градиент температуры 60 → 300 °С со скоростью 6 °С/мин и 20 мин — изократический период при 300 °С; объем вводимой пробы — 1 мкл без деления потока, через 1 мин — деление потока 1:50; параметры детектора — режим SIM при детектировании ионов с m/z 181, 183, 219, 235, 237, 246, 248, 318 (ХОП) и 256, 258, 260, 290, 292, 294, 324, 326, 328, 358, 360, 362, 392, 394, 396, 426, 428, 430 (ПХБ) при ионизации электронным ударом (70 эВ). ХОП и ПХБ идентифицировали по временам удерживания и по характеристическим ионам с использованием электронной библиотеки масс-спектров Wiley 275, а для ПХБ — также по соответствию соотношений интенсивностей ионов $M^{+•}$, $[M+2]^{+•}$, $[M+4]^{+•}$ полученных масс-спектров [2, 3] теоретически рассчитанным соотношениям [5]. Концентрации целевых соединений определяли по соотношениям интенсивностей характеристических ионов этих соединений на хроматограммах калибровочных растворов к их интенсивностям на хроматограммах испытуемых растворов. Рассчитывали концентрации ХОП и ПХБ как средние значения, полученные по нескольким ионам.

Во всех исследованных пробах биоты идентифицированы ХОП и ПХБ, определены их концентрации и изомерно-специфический состав ПХБ.

На рис. 2 представлены реконструированные хроматограммы (экстракты из полного ионного

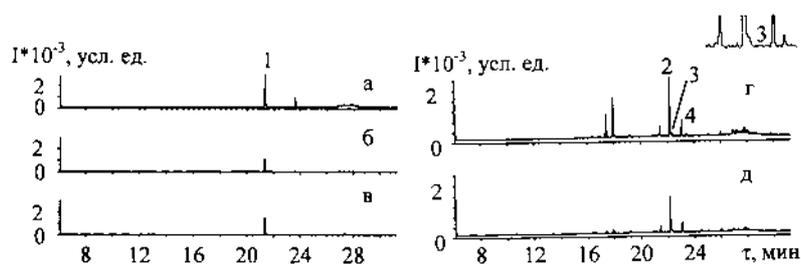


Рис. 2. Реконструированные хроматограммы (экстракты из ТИС, режим SIM) образца из биоты по характеристическим ионам со следующими m/z : 246 (а), 248 (б) и 318 (в) для ДДЕ (пик 1); 235 (г) и 237 (д) — для *o,p'*-ДДД (пик 2); *p,p'*-ДДД (пик 3) и ДДТ (пик 4).

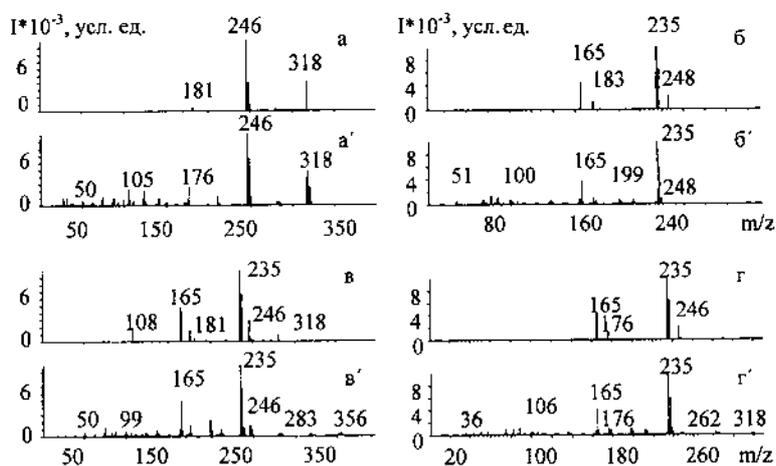


Рис. 3. Масс-спектры соединений из реальных смесей: ДДЕ (а), *o,p'*-ДДД (б), *p,p'*-ДДД (в), и ДДТ (г) из хроматограмм образцов биоты (режим SIM) и масс-спектры этих же соединений из библиотеки Wiley 275 соответственно а', б', в' и г'. Степень соответствия: ДДЕ — 27, *o,p'*-ДДД — 87, *p,p'*-ДДД — 60 и ДДТ — 90 %.

тока (ТИС), режим SIM) образцов биоты по характеристическим для ДДЕ ионам с m/z 246 (а), 248 (б) и 318 (в) и по характеристическим для ДДД и ДДТ ионам с m/z 235 (г) и 237 (д).

На рис. 3 показаны масс-спектры соединений ДДЕ, *o,p'*-ДДД, *p,p'*-ДДД и ДДТ из хроматограмм образцов биоты и результаты библиотечного поиска по библиотеке Wiley 275.

На рис. 4 представлены реконструированные хроматограммы (экстракты из ТИС, режим SIM) образцов биоты по характеристическим для ПХБ ионам $M^{+•}$, $[M+2]^{+•}$, $[M+4]^{+•}$.

На рис. 5 представлены масс-спектры ПХБ из хроматограмм образцов биоты и результаты библиотечного поиска по библиотеке Wiley 275.

ХОП и ПХБ идентифицированы в образцах биоты по временам удерживания их пиков на масс-хроматограммах (реконструированных хро-

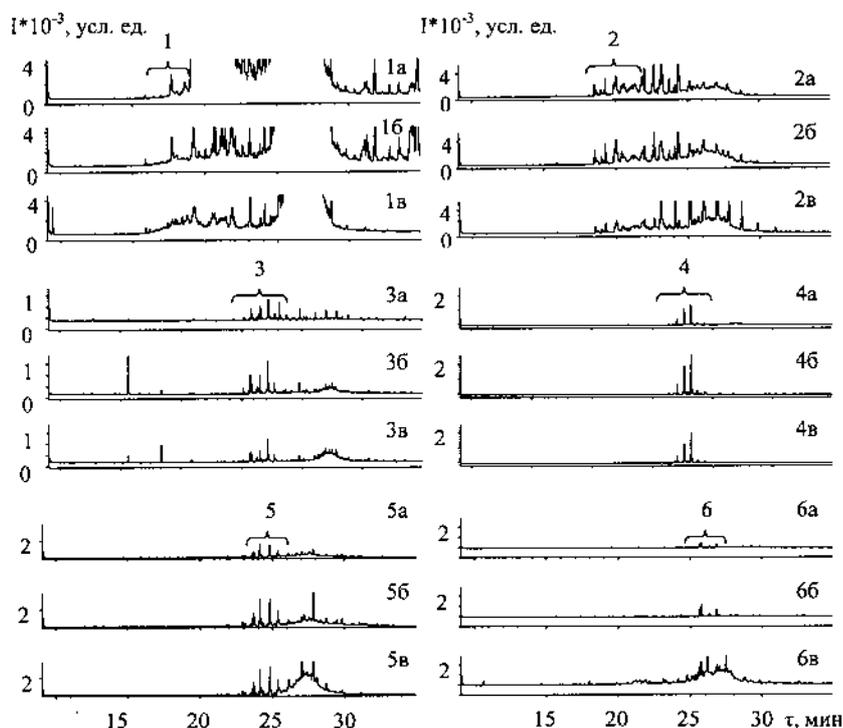
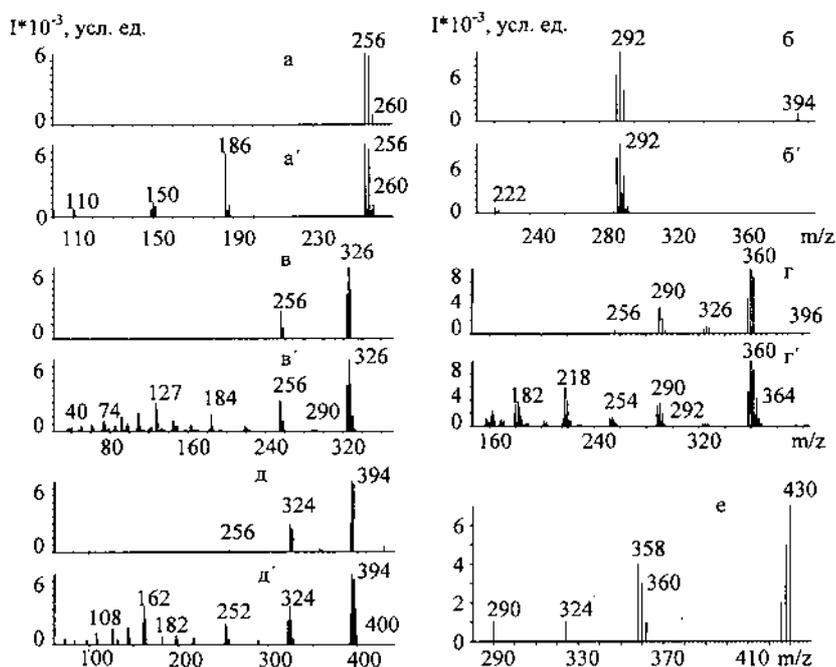


Рис. 4. Реконструированные хроматограммы (экстракты из ТИС, режим SIM) образцов биоты по характеристическим ионам M^+ , $[M+2]^+$, $[M+4]^+$ для изомеров ПХБ с m/z : трихлорбифенилов — 256 (1а), 258 (1б), 260 (1в); тетрахлорбифенилов — 290 (2а), 292 (2б), 294 (2в); пентахлорбифенилов — 324 (3а), 326 (3б), 328 (3в); гексахлорбифенилов — 358 (4а), 360 (4б), 362 (4в); гептахлорбифенилов — 392 (5а), 394 (5б), 396 (5в); октахлорбифенилов — 426 (6а), 428 (6б), 430 (6в). 1–6 — временные окна, в которых идентифицированы соответственно три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, и октахлорбифенилы в калибровочных смесях ПХБ.



матограммах) по характеристическим ионам, а также по масс-спектрам в режиме SIM. Для всех соединений, кроме октахлорбифенилов, получены совпадающие с высокой вероятностью (74–95 %) результаты поиска по библиотеке масс-спектров Wiley 275. Соотношения ионов M^+ : $[M+2]^+$: $[M+4]^+$ масс-спектров ПХБ из хроматограмм реальных проб соответствуют теоретически рассчитанным [5] для всех гомологов, включая октахлорбифенилы.

Концентрации ХОП и ПХБ в образцах биоты бассейна Днепра (табл. 1), определены без пересчета на сухой вес. Концентрация ДДД рассчитана как сумма *o,p'*-ДДД и *p,p'*-ДДД, ДДЕ и ДДТ — соответственно как *p,p'*-ДДЕ и *p,p'*-ДДТ.

Установлен изомерно-специфический состав ПХБ биоты бассейна Днепра. Данные о концентрациях ПХБ с разным количеством атомов хлора в молекуле представлены в табл. 2.

Определение изомерно-специфического состава дает дополнительную информацию о токсичности ПХБ. Наиболее токсичными для млекопитающих являются тетра-, пента- и гексахлорбифенилы [6].

Из представленного материала по установлению изомерно-специфического состава ПХБ видно, что в наибольших концентрациях во всех пробах биоты содержатся ПХБ с числом атомов

Рис. 5. Масс-спектры изомеров ПХБ из хроматограмм биоты (режим SIM): а — три-, б — тетра-, в — пента-, г — гекса-, д — гепта-, е — октахлорбифенилы и масс-спектры этих же соединений из библиотеки Wiley 275 соответственно а', б', в', г' и д'. Степень соответствия: три- — 74, тетра- — 93, пента- — 93, гекса- — 91 и гепта- — 95 %. Для октахлорбифенилов соответствующие спектры в библиотеке Wiley 275 не найдены.

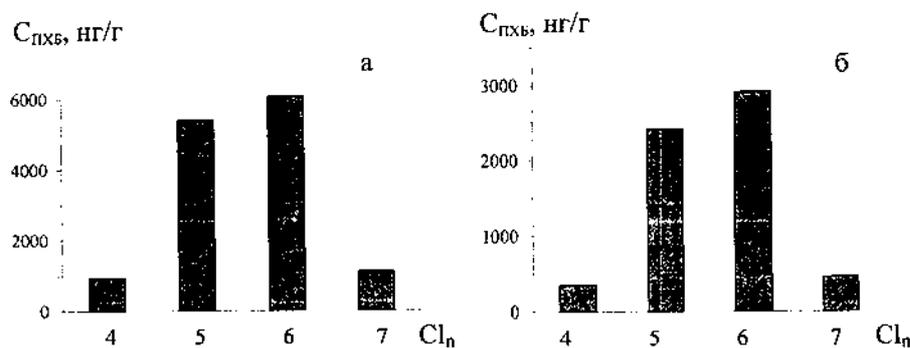
Т а б л и ц а 1

Концентрация ХОП и ПХБ в образцах биоты

Проба	Концентрация ХОП и ПХБ, нг/г			
	ДДЕ	ДДД	ДДТ	ПХБ
1	528	736	228	2300
2	145	171	176	1520
3	64	59	57	961
4	134	421	349	5482
5	50	71	51	355
6	65	87	84	434
7	203	245	201	4812
8	296	289	204	3752
9	200	240	118	2336
10	445	461	358	1373
11	1595	2410	1160	13486
12	93	68	56	1443
13	0	0	0	0
14	196	213	178	1304
15	1260	1489	274	6109
16	238	73	0	960

хлора $Cl_n=5-6$. Для проб 11 и 15 построены диаграммы концентраций ПХБ с $Cl_n=4-7$ (рис. 6).

Тетра- и гептахлорбифенилы находятся в меньших концентрациях, чем пента- и гексахлорбифенилы (около 6 и 8 % от общей суммы ПХБ соответственно). Низкие концентрации три- и октахлорбифенилов по сравнению с остальными ПХБ идентифицированы только в пробах с высокими концентрациями ПХБ. Концентрации этих соединений не устанавливали. Данные по определению изомерно-специфического состава ПХБ, представленные в работе [7], также свидетельствуют о преобладании в биоте пента- и гексахлорбифенилов.

Рис. 6. Изомерно-специфический состав ПХБ с $Cl_n=4-7$ для проб 11 (а) и 15 (б).

Т а б л и ц а 2

Изомерно-специфический состав ПХБ в биоте

Проба	Концентрация изомеров ПХБ, нг/г			
	Тетрахлор-	Пентахлор-	Гексахлор-	Гептахлор-
1	135	948	1012	205
2	121	618	657	124
3	38	465	405	53
4	412	2601	2998	471
5	46	160	149	0
6	52	184	198	0
7	202	1683	2152	775
8	166	1387	1813	386
9*	234	1011	987	104
10	186	797	343	47
11**	914	5389	6072	1111
12	69	601	647	126
13	0	0	0	0
14	111	538	564	91
15*	348	2409	2898	454
16	38	465	404	53

* В пробе идентифицированы: трихлор- и ** октахлорбифенилы.

Исследования степени извлечения аналитов из проб показали, что использовавшимся методом УЖЭ извлечено 85—115 % целевых соединений по сравнению с классическим методом экстракции в аппарате Сокслета. Нижний предел обнаружения суммы ПХБ составил 100 нг/г; пестицидов — 10 нг/г мокрого веса биоты.

Из представленного материала по определению концентраций ХОП и ПХБ можно сделать вывод, что самыми загрязненными участками бассейна Днепра являются Киевское, Каневское и Кременчугское водохранилища. В образцах биоты из притоков Днепра концентрации ХОП и ПХБ ниже, чем в Днепре. Такая ситуация, по-видимому, объясняется большой промышленной нагрузкой на водоемы в Киеве и его окрестностях. Кроме этого, образцы биоты из притоков в большинстве случаев имели меньший возраст и ХОП и ПХБ еще не накопились

в их тканях. В работе [7] концентрации ХОП и ПХБ в тканях биоты из бассейна Днепра определены в диапазоне 11.9—45.4 и 10.7—76.7 нг/г соответственно. Наибольшие концентрации этих соединений найдены в Каховском водохранилище. В работах [8, 9] обобщены данные о концентрациях ХОП и ПХБ в биоте из различных пресных водоемов мира. Высокие концентрации ПХБ зафиксированы в промышленно развитых странах — Германии, Швейцарии, Финляндии, США (2100, 575, 6850, 124000 нг/г мокрого веса соответственно). Наименьшие концентрации содержатся в биоте из водоемов Антарктики, Южной Африки, Исландии (менее 1 нг/г мокрого веса). Аналогичная картина наблюдается по распределению ХОП. Наибольшие концентрации ДДЕ обнаружены в США, Германии, Польше (2900, 230, 360 нг/г мокрого веса соответственно). Полученные данные о концентрациях ХОП и ПХБ в биоте бассейна Днепра свидетельствуют о повышенной степени угрозы для человека и водных экосистем. Экологическое состояние Днепра требует систематического мониторинга ХОП и ПХБ, а также мер, направленных на удаление этих соединений из пищевых цепей гидробионтов.

РЕЗЮМЕ. Визначені концентрації хлороорганічних пестицидів (ДДЕ, ДДД і ДДТ) та поліхлорованих бі-

фенілів у зразках біоти басейну Дніпра методом газової хроматографії/мас-спектрометрії.

SUMMARY. Concentrations of organochlorine pesticides (DDE, DDD and DDT) and polychlorinated biphenyls in the samples of biota from Dnieper river basin determined by means of gas chromatography/mass-spectrometry.

1. *Goncharuk V.V., Milyukin M.V.* // NATO ASI Ser. 2: Environment. -**64**. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 1999. -P. 35—56.
2. *Мілюкін М.В.* // Укр. хім. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 43—51.
3. *Milyukin M.V.* // NATO Science. Ser. IV. Earth and Environmental Sciences. -**24**. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 103—120.
4. *Мілюкін М.В.* // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 10. -С. 93—104.
5. *Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. -Л.: Химия, 1986.
6. *Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C.* // Environmental Health Perspectives. -1998. -**106**, № 12. -P. 775—792.
7. *Lockhart W.L., Muir D.C.G., Wilkinson P. et al.* // Water Quality Res. J. of Canada. -1998. -**33**, № 4. -P. 489—509.
8. *Buckland S.J., Jones P.D., Ellis H.K., Salter R.T.* // Report Ministry for the Environment. -Wellington, 1998. -P. 40—48.
9. *Scobie S., Buckland S.J., Ellis H.K., Salter R.T.* // Ibid. -Wellington, 1999. -P. 35—40.

Поступила 04.05.2006

ЗАО “Трудовой коллектив Киевского предприятия по производству бактериальных препаратов “Биофарма”, Киев
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

УДК 543.544414.7:543.068.52:543.422:546.48

Є.Є. Костенко

ВИЗНАЧЕННЯ Cd (II) ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТИЛТИМОЛОВОГО СИНЬОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Досліджено взаємодію Cd (II) з метилтимоловим синім у фазі полімерного аніонообмінника. Встановлено оптимальні умови реакції і склад утворюваного на поверхні комплексу, запропоновано схему взаємодії на межі розділу фаз. Розроблено методику твердофазного спектрофотометричного визначення Cd (II) з межею виявлення 0.22 мкг/см³.

Висока токсичність йонів кадмію (II) та його сполук, ГДК яких становить 0.01—1.0 мг/кг для різних харчових продуктів [1], зумовлює необхідність розробки високочутливих, селективних та експресних методів їх визначення в цих об'єктах.

Основними недоліками стандартних методів визначення мікрокількостей кадмію (II) в харчових продуктах є невисока чутливість, а також низька вибірковість (фотометричний) і складна пробопідготовка (атомно-абсорбційний, полярографі-

© Є.Є. Костенко, 2007