

Анне ТАЛВАРИ, Х. ЯНКОВСКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В МОРСКИХ ОРГАНИЗМАХ

Anne TALVARI, H. JANKOVSKI. KLOORORGAANILISTE PESTITSIIDIDE JA POLUKLOOR-BIFENOOLIDE MÄÄRAMINE MEREORGANISMIDES

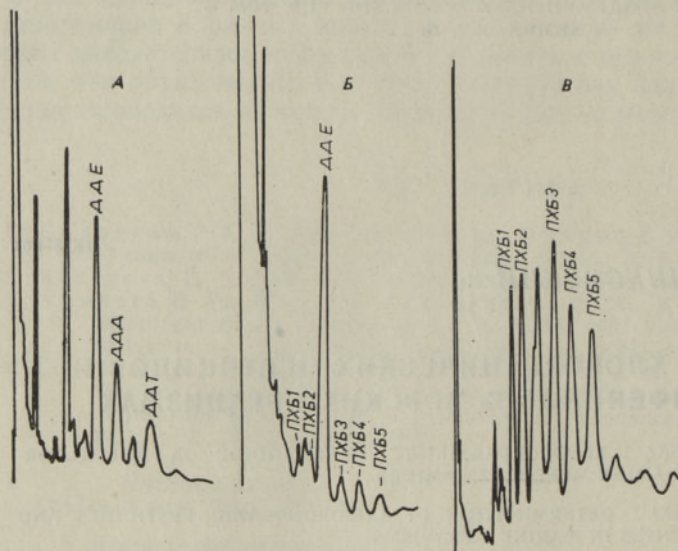
Anne TALVARI, H. YANKOVSKI. DETERMINATION OF CHLOROORGANIC PESTICIDES AND POLYCHLOROBIPHENYLS IN MARINE ORGANISMS

Хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорбифенилы (ПХБ) — вещества, распространение которых в биосфере носит глобальный характер. Они обладают высокой химической и биохимической устойчивостью и способностью к биоаккумуляции и концентрации в пищевой цепи, поэтому требуется постоянный контроль за их уровнем в окружающей среде. Так как физико-химические (в частности, хроматографические) свойства соединений этих двух групп близки, они часто, с точки зрения аналитического определения, рассматриваются вместе.

Основным методом, применяемым при анализе ХОП и ПХБ, является газовая хроматография. Наличие в их молекуле атома хлора допускает использование детектора электронного захвата, что вполне соответствует требованию высокой чувствительности вследствие низких содержаний ХОП и ПХБ в природе. Реже применяются спектрофотометрические методы. Например, метод масс-спектрометрии, с помощью которого в 1966 г. С. Йенсену удалось идентифицировать ПХБ в виде неизвестных пиков на газохроматограммах экстрактов морских организмов [1], сейчас нашел применение при определении изомерного состава гомологов ПХБ [2, 3, 4].

Трудности, возникающие при анализе ХОП и ПХБ, совместно присутствующих в пробе, связаны с неизбежным наложением их пиков на газохроматограммах, что в течение многих лет приводило к завышенным результатам при определении ХОП. Это обусловило поиски методов их раздельного определения. Были предложены методы химического модифицирования пробы (в том числе, хлорирование и гидрирование) [5], а также предварительное разделение на группы с помощью колоночной хроматографии [6, 7]. Однако до сих пор нет общепринятой стандартной методики определения ХОП в присутствии ПХБ.

Представляемая в данной работе методика определения ПХБ и ХОП при совместном их присутствии в пробе ткани рыб и бентоса заключается в экстракции измельченной ткани *n*-гексаном, с последующей очисткой концентрированной H_2SO_4 и обработкой алкогольным раствором КОН с целью дегидрохлорирования ДДТ и ДДД в ДДЕ. Количественный анализ хлорорганических соединений проводится с помощью газовой хроматографии.



Газохроматограммы:
 А — экстракта мышечной ткани салаки Балтийского моря, Б — экстракта после обработки КОН, В — стандартного раствора хлорфена А50.

Навеска ткани (мышцы, печень и т. д.) в количестве 1—5 г измельчается в фарфоровой ступке в присутствии безводного Na_2SO_4 или песка. Измельченная проба дважды экстрагируется *n*-гексаном. Аликвотная часть экстракта выпаривается досуха для определения жира. Экстракт очищается от липидов концентрированной H_2SO_4 . Очищенный экстракт выпаривается в вакуумно-ротационном испарителе почти досуха, и остаток растворяется в определенном объеме *n*-гексана (обычно 5 мл), после чего проба готова для газохроматографического анализа. Используется газовый хроматограф модель 3920 фирмы «Перкин-Эльмер» с детектором электронного захвата, радиоактивным источником которого является ^{63}Ni . В качестве газохроматографической колонки взята стеклянная трубка с внутренним диаметром 2 мм и длиной 2 м. Неподвижной фазой служило силиконовое масло ДС-200, 5% от носителя (хромосорба Q), 80—100 меш. Температура испарителя — 210°, колонки — 190°, детектора — 250°. Газ-носитель — азот особой чистоты, скорость 55 мл/мин. Газохроматограмма экстракта мышечной ткани салаки Балтийского моря представлена на рисунке (А).

Для определения ПХБ проба обрабатывается равным объемом 10%-ного раствора КОН в метаноле. В результате такой обработки изомеры ДДД и ДДТ дегидрохлорируются с образованием ДДЕ.

При количественной интерпретации хроматограмм используется метод внешней калибровки. γ -Изомер гексахлорциклогексана и pp' -ДДЕ определяются с исходной хроматограммы (рисунок, А). Содержание pp' -ДДД и pp' -ДДТ рассчитывается из разниц высот пиков на исходной хроматограмме и на хроматограмме экстракта после щелочной обработки (рисунок, Б).

ПХБ определяются сравнением суммы высот пяти основных пиков (рисунок, Б) с суммой высот тех же пиков на хроматограмме стандартного вещества — хлорфена А50 (рисунок, В). Результаты анализов искусственно составленных из исследуемых веществ смесей показали, что ошибка определения ПХБ по приведенной методике не превышает 20%.

Представленная методика применяется для контроля уровня хлорорганических соединений в рыбах и бентосе Балтийского моря.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jensen, S. Report of a new chemical hazard. — *New Scientist*, 1970, v. 32, N 525, p. 612.
2. Krupčik, J., Leclero, P., Simova, A., Suchanek, P., Collak, M., Hrivnák, J. Possibilities and limitations of capillary gas chromatography and mass spectrometry in the analysis of polychlorobiphenyls. — *J. Chromatogr.*, 1976, v. 119, p. 271—283.
3. Weil, L., Frimmel, F., Quentin, K.-E. Kombinierte Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie — eine hochempfindliche und spezifische Identifizierungsmethode. — *Z. anal. Chem.*, 1974, Bd. 268, N 2, S. 97—101.
4. Jansson, B., Jensen, S., Olsson, M., Renberg, L., Sundström, G., Vaz, R. Identification by gas chromatography — mass spectrometry of phenolic metabolites of PCB and pp'DDE isolated from Baltic guillemot and seal. — *Ambio*, 1975, v. 4, N 2, p. 93—97.
5. Beroza, M., Sarmiento, R. Apparatus for reaction gas chromatography instantaneous hydrogenation on unsaturated esters, alcohols, ethers, ketones and other compound types and determination of their separation factors. — *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, p. 1042—1045.
6. Armour, J., Burke, J. Method for separation polychlorinated biphenyls from DDT and its analogs. — *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1970, v. 53, N 4, p. 761—768.
7. Leoni, V. The separation of fifty pesticides and related compounds and polychlorobiphenyls into four groups by silicagel microcolumn chromatography. — *J. Chromatogr.*, 1971, v. 62, p. 63—71.

Институт термофизики и электрофизики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/IX 1977