

O. ROOTS

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТРАНСФОРМАЦИИ И ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ ПРИ ХРАНЕНИИ ПРОБ ВОДЫ

O. ROOTS. POLUKLOREERITUD BIFENÜULIDE JA KLOORORGAANILISTE PESTITSIIDIDE LAGU-  
NEMISE KINEETIKA JA SORPTSIOONIPROTSESSID VEEPROOVIDES

O. ROOTS. STUDY OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND CHLORORGANIC PESTICIDES  
DECOMPOSITION AND SORPTION PROCESSES IN WATER SAMPLES

(Представил О. Эйзен)

Разложение загрязняющих веществ в естественной среде в основном происходит либо с участием микроорганизмов, либо путем физико-химического окисления [1].

Исследование кинетики трансформации хлорорганических углеводородов проводили путем лабораторного моделирования. Остановились при этом на трех температурных режимах — 0—1°, 6—8° и 20—22 °С — как наиболее соответствующих климатическим особенностям Балтийского моря. Среднегодовая температура поверхностных вод в Балтике убывает с юга на север: у Готланда она равна 7,9°, в Финском заливе 7,3—7,6°. Поверхностные воды максимально прогреваются в прибрежных районах обычно в июле, а в открытых — в августе. Так, в августе средняя температура воды в Центральной Балтике 13—17°, в Рижском заливе 17—20°, в Финском заливе 16—18,5° [2].

В качестве токсических загрязнителей мы выбрали четыре наиболее распространенных в морской воде вещества — три пестицида (п,п'ДДЕ, п,п'ДДД и п,п'ДДТ) и один бифенил (хлофен А-50). Эти хлорорганические углеводороды добавляли в свежие пробы морской воды. За начальные концентрации принимали п,п'ДДЕ — 0,9, п,п'ДДД — 0,5, п,п'ДДТ — 0,8 и ПХБ — 0,6 мкг/л и определяли их количества через 7, 14, 30 и 105 сут после начала опыта.

Пробы воды (500 мл) дважды экстрагировали *n*-гексаном (100 мл), а экстракт очищали концентрированной серной кислотой. Разделение взвеси не проводили из тех соображений, что растворимые, а также адсорбируемые взвесью хлорорганические соединения способствуют загрязнению живых морских организмов.

Анализ проводили на хроматографе модели 3920В с детектором электронного захвата фирмы «Перкин-Эльмер». Твердым носителем служил газ — хром Q с неподвижной фазой ДС-200+QF-1. Температура в испарителе, детекторе и колонке поддерживалась равной 220, 325 и 190° соответственно [3].

Анализ выделенных из воды хлорорганических углеводородов сопряжен с определенными трудностями, так как ПХБ представляет собой смесь веществ с различной степенью хлорирования. На газовой хро-

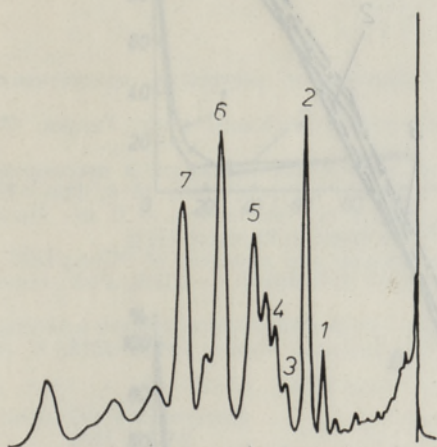


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора ПХБ (хлофена А-50) в морской воде. Концентрацию ПХБ определяли суммированием пиков 1—7.

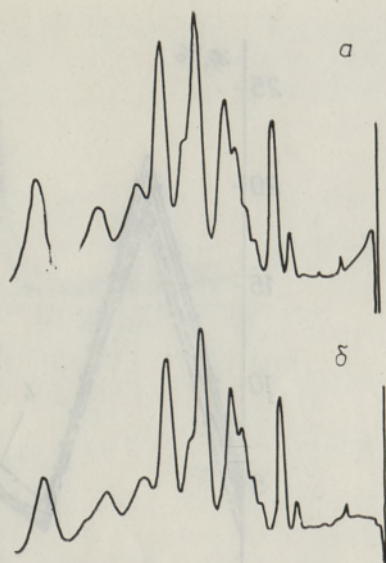


Рис. 2. Хроматограммы ПХБ через 1 (а) и 105 сут (б) хранения проб.

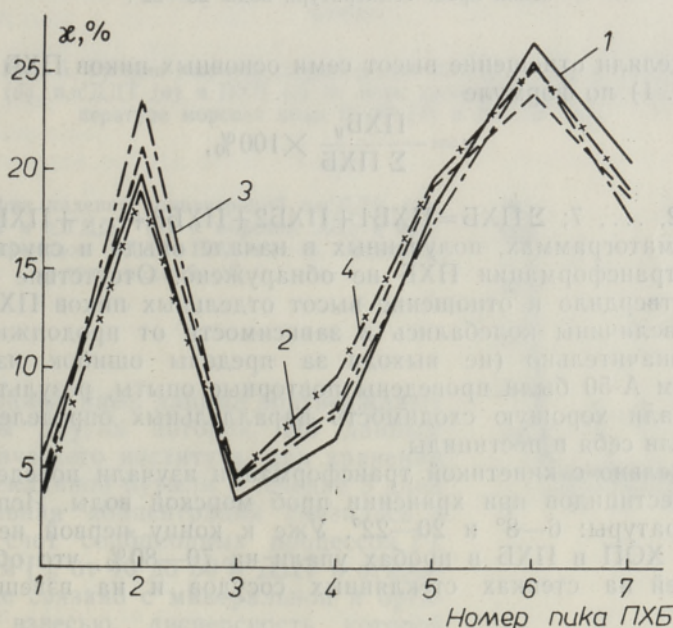


Рис. 3. Отношение высот семи основных пиков ПХБ через 1 (1), 2—7 (2), 3—14 (3) и 4—105 сут (4) хранения проб. Температура воды 6—8°.

матограмме ПХБ обычно наблюдается большое число пиков, из которых лишь часть совпадает с пиками пестицидов. Поэтому для разложения пестицидов пробу обрабатывали сначала 10%-ным раствором едкого калия в метаноле, а затем хромовой кислотой.

При изучении кинетики трансформации ПХБ в морской воде Бал-



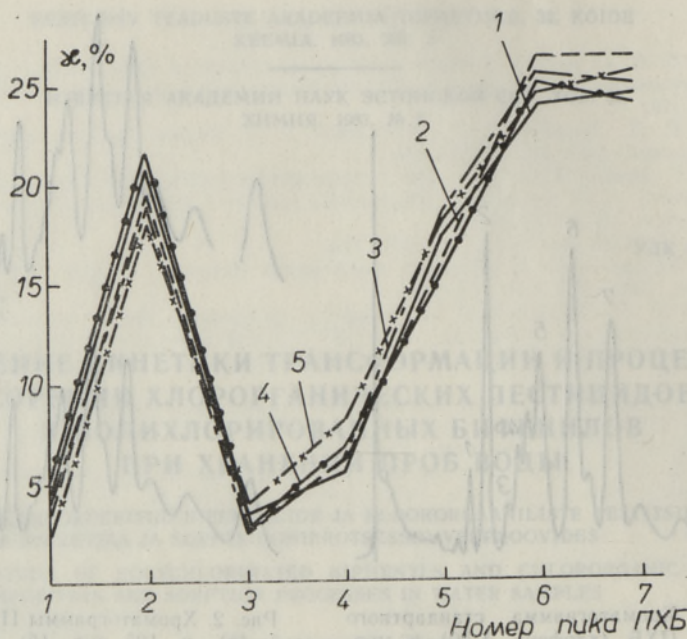


Рис. 4. Отношение высот семи основных пиков ПХБ через 1 (1), 2—7 (2), 3—14 (3), 4—30 (4) и 5—105 сут (5) хранения проб. Температура воды 20—22°.

тики определяли отношение высот семи основных пиков ПХБ (хлорфена А-50) (рис. 1) по формуле

$$\alpha = \frac{\text{ПХБ}_y}{\sum \text{ПХБ}} \times 100\%,$$

где  $y=1, 2, \dots, 7$ ;  $\sum \text{ПХБ} = \text{ПХБ}_1 + \text{ПХБ}_2 + \text{ПХБ}_3 + \dots + \text{ПХБ}_7$ .

На хроматограммах, полученных в начале опыта и спустя 105 сут (рис. 2), трансформации ПХБ не обнаружено. Отсутствие трансформации подтвердило и отношение высот отдельных пиков ПХБ (рис. 3 и 4): их величины колебались в зависимости от продолжительности опыта незначительно (не выходя за пределы ошибок измерения). С хлорфеном А-50 были проведены повторные опыты, результаты которых показали хорошую сходимость параллельных определений. Аналогично вели себя и пестициды.

Параллельно с кинетикой трансформации изучали поведение бифенилов и пестицидов при хранении проб морской воды. Использовали две температуры: 6—8° и 20—22°. Уже к концу первой недели концентрации ХОП и ПХБ в пробах упали на 70—80%, что объясняется их сорбцией на стенках стеклянных сосудов и на взвешенных веществах.

Результаты определения скорости сорбции четырех образцов хлорорганических углеводородов в природной морской воде представлены на рис. 5. Как видно, с повышением температуры от 6 до 20° ускорение сорбции происходит только в начальной стадии эксперимента.

Процессы сорбции хлорорганических углеводородов исследовали и при совместном присутствии в воде ХОП и ПХБ. Обнаружено, что сорбция пестицидов совершается быстрее при наличии в воде ПХБ (рис. 6). В сорбции ПХБ такого различия не прослеживалось. Полученные результаты носят предварительный характер и требуют дальнейшего многостороннего изучения.

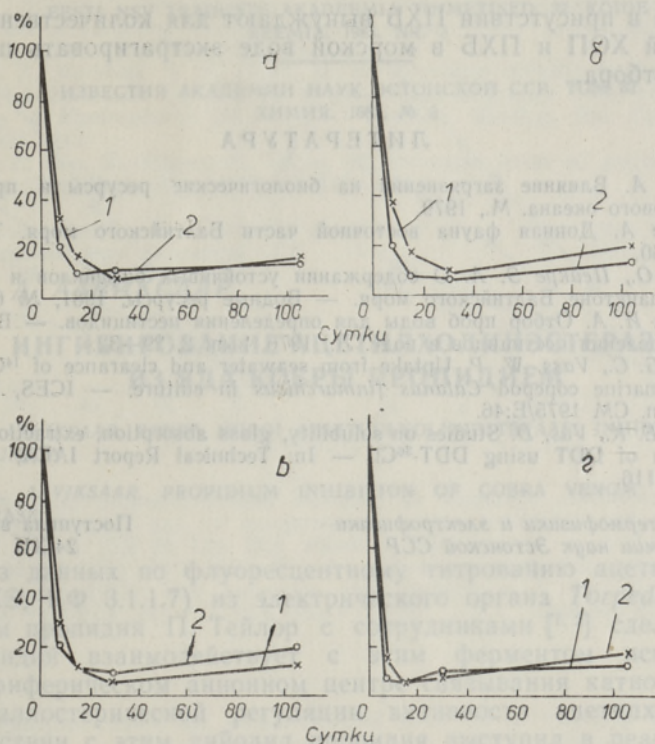
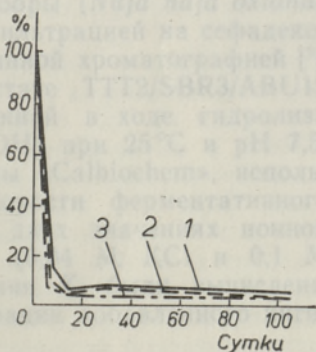


Рис. 5. График падения концентраций п,п'ДДД (а), п,п'ДДЕ (б), п,п'ДДТ (в) и ПХБ (г) по мере хранения проб при температуре морской воды 6–8° (1) и 20–22° (2).

Рис. 6. График падения концентраций п,п'ДДЕ (1), п,п'ДДД (2) и п,п'ДДТ (3) в морской воде в присутствии бифенилов (ДДТ:ПХБ ≈ 1:1). Температура воды 6–8°.



Полученные нами данные подтверждают результаты других авторов. По данным Гидрохимического института, при хранении ДДТ в стеклянной бутылке в течение 5 дней его начальная концентрация снизилась в 5 раз за счет сорбционных процессов [4]. По данным [5], от 10 до 50% ДДТ в открытом океане связано с минеральной и органической взвесью, дисперсность которой превышает 0,2 мкм. В [6] показано, что через 20 сут после добавления в сосуды с морской водой около 0,8 мкг/л ДДТ значительная часть его (40–80%) адсорбируется на стенках.

### Выводы

Общая тенденция убывания содержания хлорорганических веществ в пробах воды (из-за сорбционных процессов) в ряду п,п'ДДЕ → п,п'ДДД → п,п'ДДТ → ПХБ (хлофен А-50) и ускорение сорбции



пестицидов в присутствии ПХБ вынуждают для количественной оценки содержаний ХОП и ПХБ в морской воде экстрагировать пробу сразу же после отбора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патин С. А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. М., 1979.
2. Ярвекюльг А. Донная фауна восточной части Балтийского моря. Таллин, 1979, 27—60.
3. Роотс О. О., Пейкре Э. А. О содержании устойчивых бифенилов и пестицидов в зоопланктоне Балтийского моря. — Водные ресурсы, 1981, № 6, 182—186.
4. Гончарова И. А. Отбор проб воды для определения пестицидов. — В кн.: Методы определения пестицидов в воде. Л., 1976, вып. 2, 29—32.
5. Harding, G. C., Vass, W. P. Uptake from seawater and clearance of  $^{14}\text{Cl-p}$  DDT by the marine copepod *Calanus finmarchicus* in culture. — ICES, Fish. Improv. Comm. CM 1975/E:46.
6. Duursma, E. K., Vas, D. Studies on solubility, glass absorption, extraction and evaporation of DDT using DDT- $^{36}\text{Cl}$ . — In: Technical Report IAEA, 1974, N 163, 114—116.

Институт термofизики и электрофизики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
24/XII 1982