

В. Н. Майстренко, Н. А. Ключев

# ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ



БИНОМ

В. Н. Майстренко, Н. А. Ключев

# **ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

2-е издание (электронное)

*Допущено Советом по химии УМО  
по классическому университетскому образованию  
в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности 011000 – Химия*



Москва  
БИНОМ. Лаборатория знаний  
2012

УДК 502  
ББК 20.18я73  
М12

*Серия основана в 2003 г.*

Рецензенты:

доктор химических наук, проф. Ю. С. Другов,  
кафедра аналитической химии  
Московского государственного университета

**Майстренко В. Н.**

М12 Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей [Электронный ресурс] / В. Н. Майстренко, Н. А. Клюев. — 2-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 323 с. : ил. — (Методы в химии).

ISBN 978-5-9963-0769-2

В учебном пособии обобщены данные по организации и проведению эколого-аналитического мониторинга стойких органических загрязнителей (СОЗ) — полихлорированных диоксинов, дибензофуранов, бифенилов, хлорсодержащих пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, хлорфенолов, фталатов, хлорбензолов, органических соединений ртути, олова и свинца в природных средах и живых организмах, а также применению методов аналитической химии для определения этих веществ в различных объектах. Рассмотрены особенности распространения СОЗ в природных средах, их свойства, классификация. Большое внимание уделено методам пробоотбора, пробоподготовки и определения СОЗ в природных матрицах.

Для студентов и преподавателей химических, биологических и медицинских вузов, а также специалистов в области охраны природы и аналитической химии.

УДК 502  
ББК 20.18я73

**По вопросам приобретения обращаться:**  
**«БИНОМ. Лаборатория знаний»**

**Телефон: (499) 157-5272**

**e-mail: [binom@Lbz.ru](mailto:binom@Lbz.ru), <http://www.Lbz.ru>**

ISBN 978-5-9963-0769-2

© БИНОМ. Лаборатория знаний,  
2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Введение .....	9
Литература.....	12
<b>Глава 1. Основы эколого-аналитического мониторинга загрязнителей .....</b>	<b>13</b>
1.1. Экологическое нормирование .....	13
1.2. Определение следов органических загрязнителей.....	21
1.2.1. Выбор метода анализа и приборное обеспечение.....	24
1.2.2. Контроль качества измерений .....	31
Литература.....	42
<b>Глава 2. Приоритетные загрязнители.....</b>	<b>44</b>
2.1. Классификация приоритетных органических загрязнителей	45
2.2. Физико-химические свойства приоритетных загрязнителей. Содержание в природных средах и живых организмах .....	53
2.2.1. Хлорорганические пестициды .....	53
2.2.2. Полициклические ароматические углеводороды .....	64
2.2.3. Полихлорированные бифенилы .....	72
2.2.4. Полихлорированные диоксины и дибензофураны .....	78
2.2.5. Фенолы и их производные .....	94
2.2.6. Фталаты .....	98
2.2.7. Органические соединения олова, свинца и ртути.....	102
2.2.8. Хлорбензолы, хлорпарафины, бромбифенилы .....	111
Литература.....	116
<b>Глава 3. Источники стойких органических загрязнителей .....</b>	<b>121</b>
3.1. Химическая промышленность .....	122
3.2. Производство черных и цветных металлов .....	125
3.3. Целлюлозно-бумажная промышленность .....	128
3.4. Производство продукции из минерального сырья .....	129
3.5. Производство электрической и тепловой энергии .....	130
3.6. Сжигание промышленных и бытовых отходов .....	131
3.7. Транспорт.....	134
3.8. Промышленные изделия и потребительские товары .....	136
3.9. Последствия чрезвычайных ситуаций .....	139
3.10. Захоронения и свалки отходов.....	140
Литература .....	141
<b>Глава 4. Особенности эколого-аналитического мониторинга стойких органических загрязнителей .....</b>	<b>144</b>
4.1. Атмосферные загрязнители. Мониторинг трансграничных загрязнителей .....	144
4.2. Поверхностные воды и донные отложения .....	151
4.3. Грунты и почвы .....	156
4.4. Растительные материалы .....	160
4.5. Биосреды .....	162
4.6. Пищевые продукты.....	164
Литература .....	166

<b>Глава 5. Методы отбора проб</b> .....	169
5.1. Отбор проб воздуха .....	170
5.2. Отбор проб воды и атмосферных осадков .....	183
5.3. Отбор проб почв, донных отложений и растительных материалов .....	190
5.4. Отбор проб биотканей и пищевых продуктов .....	194
Литература .....	196
<b>Глава 6. Методы подготовки проб</b> .....	200
6.1. Требования к методам подготовки проб .....	201
6.2. Хранение и предварительная подготовка проб .....	206
6.3. Упаривание, дистилляция и сублимация .....	212
6.4. Жидкостная экстракция .....	214
6.5. Твердофазная экстракция .....	219
6.6. Сверхкритическая флюидная экстракция .....	224
6.7. Газовая экстракция. Статический и динамический парофазный анализ .....	228
6.8. Хроматографические методы .....	231
6.9. Разделение с помощью мембран .....	238
6.10. Дериватизация .....	239
6.11. Микроволновое излучение .....	242
Литература .....	243
<b>Глава 7. Методы анализа природных объектов и биосред</b> .....	247
7.1. Методы оптической спектроскопии и люминесценции .....	247
7.2. Газовая хроматография .....	256
7.3. Хромато-масс-спектрометрия .....	263
7.4. Высокоэффективная жидкостная хроматография .....	270
7.5. Капиллярный зонный электрофорез .....	274
7.6. Инверсионная вольтамперометрия .....	278
7.7. Ферментативные и иммунохимические методы .....	284
7.8. Методы скрининга стойких органических загрязнителей .....	293
Литература .....	295
<b>Глава 8. Современные методы определения стойких     органических загрязнителей в различных объектах</b> .....	298
8.1. Фенолы и их производные .....	298
8.2. Фталаты .....	301
8.3. Полициклические ароматические углеводороды .....	303
8.4. Хлорбензолы и хлорпарафины .....	307
8.5. Хлорорганические пестициды .....	310
8.6. Полихлорированные бифенилы .....	312
8.7. Полихлорированные диоксины и дибензофураны .....	316
8.8. Органические соединения олова, свинца и ртути .....	319
Литература .....	322

## Предисловие

С началом научно-технической революции результаты деятельности человека по своему влиянию на экосистему Земли стали сопоставимы по масштабам с природными катаклизмами, а порой и превосходят последние. Уменьшение запасов пресной воды, исчезновение многих видов растений и животных, загрязнение атмосферы, рост числа онкологических заболеваний и другие последствия вызывают тревогу ученых. К опасностям, угрожающим развитию цивилизации, XX век добавил еще одну – общепланетное загрязнение среды обитания чужеродными для живых организмов веществами. Химики описали уже более 18 млн. химических соединений, из них почти 100 000 используются в промышленности.

В биосфере циркулирует огромное число ксенобиотиков антропогенного происхождения; многие из них имеют исключительно высокую токсичность, способны накапливаться в трофических цепях и устойчивы в окружающей среде. Прежде всего это стойкие органические загрязнители (СОЗ) – органические соединения природного или антропогенного происхождения, которые трудно подвергаются фотолитическому, химическому и биологическому разложению, характеризуются низкой растворимостью в воде и хорошей растворимостью в жирах, что приводит к их накоплению в тканях живых организмов, достигая концентраций, в 70 000 раз превышающих фоновые уровни. Стойкие органические загрязнители переносятся по воздуху, с пресными и морскими водами, с дымовыми газами и с пылью, что позволяет им преодолевать в атмосфере большие расстояния и рассеиваться в окружающей среде. Многие из этих соединений способствовали интенсификации производства продуктов питания и сыграли положительную роль в деле защиты здоровья людей. Но за достижения цивилизации заплачена большая цена: в организме каждого из нас содержится приблизительно 500 химических веществ – потенциальных ядов, не существовавших до начала XX века. В долгосрочной перспективе для человечества это может иметь самые серьезные последствия.

Для стойких органических загрязнителей определяющими показателями токсичности являются канцерогенность, мутагенность, влияние на репродуктивность, эндокринный статус, нервно-психическое развитие. Многие СОЗ вызывают тяжелые заболевания человека и животных, являются причиной врожденных уродств. Особенно подвержены воздействию стойких органических загрязнителей новорожденные, получающие эти вещества с молоком матери или через плаценту. Поэтому в программе «Повестка дня на XXI век», принятой в 1992 г. в Рио-де-Жанейро на Конференции ООН по окружающей среде и развитию, с целью обеспече-

ния безопасности жизнедеятельности человека выделены как главные задачи прекращение и запрет применения химических веществ повышенной опасности, отличающихся токсичностью, стойкостью, способностью к накоплению, при условии, что их поступление невозможно надежно контролировать. Учитывая тот факт, что СОЗ могут длительное время оставаться в окружающей среде, имеется только один способ защитить себя и будущее поколение – свернуть производство и использование СОЗ, а также остановить те промышленные процессы, которые ведут к их появлению. Этого можно достигнуть лишь усилиями всего мирового сообщества.

В мае 2001 г. в Стокгольме под эгидой ООН была проведена конференция по стойким органическим загрязнителям. Заключительный акт этого форума, известный как Стокгольмская конвенция, подписали 110 стран. 18 мая 2002 г. было принято Постановление Правительства РФ № 320, согласно которому Россия стала полноправным членом «клуба» стран, подписавших Стокгольмскую конвенцию.

В соответствии со Стокгольмской конвенцией подписавшее ее государство:

- запрещает и/или принимает правовые и административные меры для ликвидации производства и применения химических веществ, являющихся стойкими органическими загрязнителями;
- обязуется не производить новые пестициды или промышленные химические вещества, которые могут быть отнесены к стойким органическим загрязнителям;
- разрабатывает национальный план действий по выявлению запасов химических веществ, отходов производства, а также продуктов и изделий, содержащих стойкие органические загрязнители, и принимает меры по их экологически безопасному хранению и удалению;
- осуществляет разработку и ведение кадастров и мониторинг источников (образования и поступления) стойких органических загрязнителей в окружающую среду.

Стокгольмская конвенция предложила мировому сообществу план целенаправленных действий по уменьшению поступления стойких органических загрязнителей в окружающую среду. Проблема актуальна и для нашей страны. Многие СОЗ по-прежнему попадают в окружающую среду из-за несовершенных технологий, а также применения в промышленности и сельском хозяйстве различных (как нам кажется, полезных) веществ, например фенолов, фталатов, хлорсодержащих пестицидов и др. Следует признать, что до настоящего времени в России отсутствует система мониторинга стойких органических загрязнителей и вряд ли в ближайшее время она будет задействована.

Какие требования к системе мониторинга СОЗ? Прежде всего – регулярность и периодичность наблюдений. Для организации эколого-аналитического мониторинга СОЗ и контроля за содержанием этих соединений в окружающей среде, пищевых продуктах и биотканях должна быть создана сеть постоянных полигонов, отвечающих разнообразию промышленных и сельскохозяйственных зон. Даже если считать, что действующие региональные природоохранные аналитические лаборатории примерно одинаково оснащены (что не соответствует действительности) и работают по единым методикам с использованием одних и тех же методов анализа, то определение СОЗ в большинстве этих лабораторий трудно выполнимо из-за отсутствия стандартов, современных приборов и оборудования, квалифицированных химиков-аналитиков и др.

В предлагаемом читателю учебном пособии обсуждаются проблемы экологии и аналитической химии стойких органических загрязнителей, в том числе мониторинг СОЗ и методы аналитического контроля, соответствующие современным требованиям, сравнительная оценка мирового опыта в решении проблемы СОЗ. Конечно, подбор материала и его освещение во многом отражают позицию авторов. Многие разделы написаны после долгих дискуссий и споров. Возможно, иногда изложение перегружено фактическим материалом. Тем не менее, мы сочли нужным привести не только аналитические данные, но и отразить общие проблемы загрязнения окружающей среды СОЗ, а также требования к нормативно-техническому и правовому обеспечению эколого-аналитического мониторинга.

К моей большой скорби во время подготовки книги к печати ушел из жизни Николай Алексеевич Ключев – один из ведущих специалистов России в области аналитической химии диоксинов и родственных соединений. Он был человеком прекрасной души, верным товарищем. Хочется надеяться, что книга поможет сохранить память о нем среди аналитиков и экологов.

Надеюсь, что пособие будет востребовано преподавателями, аспирантами и студентами высших учебных заведений, научными работниками и специалистами в области аналитической химии и экологии. Определенную пользу из этой книги могут извлечь специалисты из других областей науки, интересующиеся вопросами охраны окружающей среды. Мы считали, что наш читатель уже знаком с основами экологии и с современными методами аналитической химии, поэтому основное внимание было акцентировано на особенностях эколого-аналитического мониторинга следов стойких органических загрязнителей. Все замечания и предложения читателей будут внимательно рассмотрены.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую признательность рецензентам – коллективу кафедры аналитической хи-

мии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова во главе с академиком РАН Ю.А. Золотовым и доктору химических наук Ю.С. Другову, чьи обстоятельные замечания и советы облегчили работу над рукописью и способствовали ее улучшению.

*В.Н. Майстренко*

## Введение

*Мониторинг окружающей среды* означает «систему непрерывных наблюдений, измерений и оценки состояния окружающей среды в соответствии с заранее подготовленной научно обоснованной программой» 1 . *Эколого-аналитический мониторинг загрязнителей* (ЭАМЗ) включает выявление, оценку и наблюдение за источниками и уровнями загрязнений природных объектов вредными веществами в результате антропогенного воздействия (прямого, косвенного или катастрофического) на окружающую среду, являясь частью *эколого-аналитического контроля* (ЭАК) 2 . Полученная информация позволяет принять решения по обеспечению экологической безопасности.

Термин *мониторинг* появился незадолго до конференции ООН по окружающей среде, проходившей в Стокгольме в 1972 г. Первые предложения были сформулированы экспертами Научного комитета по проблемам окружающей среды ( ) в 1971 г. Упоминание об этом можно найти в рекомендациях конференции, а основные определения даны в работе 3 . В 1975 г. появилась статья Герасимова о научных основах мониторинга окружающей среды. В то время дискуссия в основном велась вокруг мониторинга загрязнителей, основная задача которого была сформулирована как «наблюдение за источниками и уровнями загрязнений окружающей среды на фоне естественных флуктуаций». Заметим, что эколого-аналитический мониторинг загрязнителей является частью существующей в России системы наблюдений и контроля за состоянием природной среды.

Система мониторинга включает подсистемы отраслевого и регионального характера и элементы этих подсистем. Она охватывает как отдельные объекты и районы (*локальный мониторинг*), так и страну в целом (*национальный мониторинг*), и входит в систему *глобального мониторинга*. Национальный мониторинг отличается от глобального не только масштабами, но и тем, что его основной задачей является получение информации и оценка загрязнения окружающей среды в национальных интересах. Иногда применяют термин *трансграничный мониторинг* – для оценки переноса загрязнителей из одного региона в другой или из одной страны в другую.

Поскольку оценка фактического и прогнозируемого состояний природной среды является составной частью мониторинга загрязнителей, зачастую к нему относят и элементы управления состоянием окружающей среды (см. рис.). Наблюдение и прогноз состояния связаны между собой, так как прогноз состояния окружающей среды невозможен без наличия достаточной информации об ее загрязнении и источниках поступления загрязняющих веществ. Для

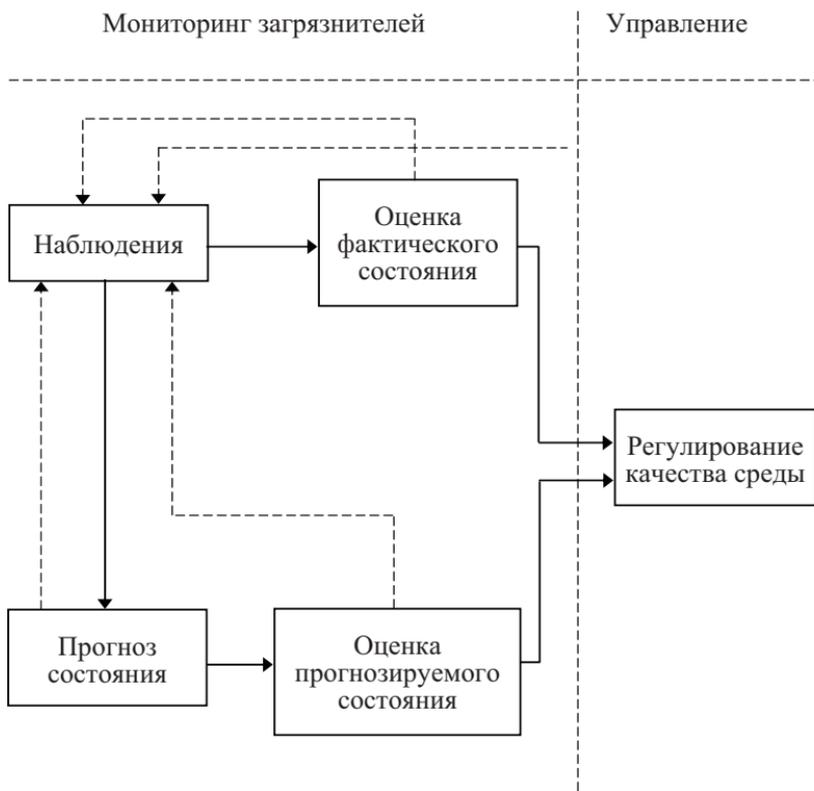


Рис. Блок-схема мониторинга загрязнителей

определения основных источников загрязнителей необходимы также анализ результатов наблюдений и данные об уровнях загрязнения природной среды в других регионах. Кроме того, как бы ни различались подходы ученых и специалистов к проблеме мониторинга загрязнителей, она не может в полном объеме решаться без проведения научных исследований.

Цели мониторинга загрязнителей:

- определение уровней загрязнителей в различных средах, их распространение в пространстве и изменение во времени;
- определение величин и скоростей распространения потоков загрязнителей и продуктов их превращения;
- сравнение уровней загрязнителей и методов их определения в различных странах, включая развивающиеся страны, с целью получения сопоставимых результатов, а также обмен инфор-

мацией, получаемой с помощью различных систем мониторинга;

- обеспечение пользователей в глобальном, национальном и региональном масштабах информацией, необходимой для принятия решений по устранению загрязнителей.

В России проведены мероприятия по организации системы наблюдений за загрязнением окружающей среды и оценке антропогенного воздействия на нее. В 1993 г. принято постановление Правительства Российской Федерации «О создании Единой государственной системы экологического мониторинга (ЕГСЭМ)», в котором предусмотрены включение в сферу наблюдений новых видов и типов загрязнителей и оценка их влияния на окружающую среду, увеличение числа задач, решаемых с помощью оценок и прогнозов, расширение географии мониторинга за счет новых территорий и источников загрязнителей. Однако ведомственный принцип построения системы не позволил реализовать в полной мере все возможности существующих в различных ведомствах систем мониторинга биосферы, антропогенного воздействия, состояния биоты и экосистем, среды обитания человека и животных. Во многом Единая государственная система экологического мониторинга так и осталась на бумаге.

Говоря об эколого-аналитическом мониторинге загрязнителей окружающей среды, прежде всего, следует указать на трудности в составлении перечня *приоритетных веществ*. Из многих тысяч химических соединений, выбрасываемых в окружающую среду, необходимо выбрать те, которые представляют наибольшую опасность для человека. Для этого используют такие критерии, как концентрация, распространенность, устойчивость и способность к трансформации в более опасные соединения, токсичность, воздействие на природные системы, способность к миграции и накоплению в живых организмах. При этом получаемая информация должна быть сопоставимой, т.е. должны использоваться унифицированные методики анализа, прошедшие аттестацию на международном или национальном уровне. Зачастую речь идет о концентрациях более низких (особенно в случае фоновых мониторингов), чем те, с которыми мы сталкиваемся в повседневной деятельности. Система эколого-аналитического мониторинга должна предусматривать также проведение наиболее ответственных анализов в различных лабораториях.

С практической точки зрения важна классификация эколого-аналитического мониторинга по факторам и источникам воздействия. Различают мониторинг загрязнителей (*ингредиентный мониторинг*) и мониторинг источников загрязнителей: *точечных стационарных* (заводские трубы, котельные и т.п.), *точечных подвижных* (транспорт) и *площадных* (города, свалки бытового мусора,

загрязненные территории и др.) источников. Иногда целесообразно создание специализированных систем мониторинга для наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в живых организмах, за антропогенным загрязнением океана, полярных областей, водных объектов, атмосферы, почвы и пр.

Аналитические измерения классифицируют по физическим, химическим и биологическим показателям, а также по результатам, полученным дистанционными методами и с помощью искусственных спутников Земли.

Таким образом, практическая организация эколого-аналитического мониторинга загрязнителей представляет собой исключительно сложную и многоплановую задачу. Несмотря на ряд попыток 1,5,6 на сегодняшний день достаточно полная и эффективно работающая система мониторинга загрязнителей в нашей стране не создана. В ряде регионов России ведутся работы по поиску организационных форм территориальных систем информационного обеспечения управления экологической безопасностью и их взаимодействия. Во многих областях создаются единые системы информационного обеспечения управления природопользованием и экологической безопасностью, в которых предусмотрена интеграция различных информационных систем, действующих на данной территории. Функционирование таких систем невозможно без инвентаризации и паспортизации источников поступления загрязнителей в атмосферу, водные объекты и другие среды.

### Литература

1. *Израэль Ю.А.* Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеиздат, 198 . 560 с.
2. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Кимстач В.А. и др.* //Журн. Российского хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1993. Т. 37, № . С. 8-20.
3. *Munn R.* . ( ).  
I. . 3, . 1973. 130 .  
. *Герасимов И.П.* //Изв. АН СССР. Сер. геогр. 1975. № 3. С. 13-25.
5. *Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А.* //Системы эколого-аналитического контроля в действии. М.: Фолиум, 199 . 6 с.
6. *Израэль Ю.А., Гасилина Н.К., Ровинский Ф.Я., Филиппова Л.М.* Осуществление в СССР системы мониторинга загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1978. 118 с.

# Глава 1

## Основы эколого-аналитического мониторинга загрязнителей

### 1.1. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ

Природоохранное законодательство как юридическая база для обоснования требований по данным эколого-аналитического мониторинга базируется на санитарно-гигиенических показателях качества среды обитания человека и животных. Концентрация поступающих *экотоксикантов* не должна превышать *предельно допустимую концентрацию* (ПДК), т.е. не представлять опасности для здоровья человека. Цель экологического нормирования – ограничение поступления загрязнителей антропогенного характера в окружающую среду.

Предложены следующие подходы к ограничению загрязнения природной среды 1 :

- соблюдение санитарно-гигиенических требований;
- установление норм для предельных выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду;
- соблюдение экономического оптимума при анализе затрат и ущерба;
- всесторонний контроль природной среды.

Очевидно, что наилучшим подходом является последний. Однако он связан с большими затратами и требует проведения многоплановых научных исследований. Поэтому в настоящее время решения принимаются, как правило, на основе двух первых подходов.

Соблюдение санитарно-гигиенических требований – основной критерий в большинстве стран мира, включая Россию 2 , который отвечает принципу «нулевого ущерба». Однако при регулировании качества природной среды только на основе ПДК возможно поступление значительных количеств ксенобиотиков, что может привести к опасным нагрузкам на экосистемы. Спорны и сами величины ПДК, так как при расширении наших знаний о воздействии химических веществ на человека, совершенствовании техники аналитических измерений допустимый порог такого воздействия смещается. Тем не менее, ПДК – важнейший стандарт качества природной среды, обеспечения здоровья населения и регламентирования выбросов и сбросов загрязнителей.

Понятие ПДК базируется на том принципе, что для любого вещества, вызывающего те или иные неблагоприятные изменения в

организме, могут быть найдены концентрации, при которых эти изменения минимальны. Считается, что при более низких концентрациях вещество не оказывает вредного воздействия и его присутствие не несет опасности. Таким образом, *ПДК — это максимальная концентрация вещества, которая не влияет прямо или косвенно на состояние здоровья настоящего и последующего поколений при воздействии на организм человека и не ухудшает гигиенических условий.*

Однако из санитарно-гигиенических данных невозможно извлечь информацию об источниках загрязнителей и их интенсивности. В этом плане более интересен подход, связанный с ограничением выбросов и сбросов в природную среду. Расчеты *предельно допустимых выбросов (ПДВ)* и *предельно допустимых сбросов (ПДС)* основаны на санитарно-гигиенических нормативах с учетом конкретных климатических и гидрологических условий и экологической нагрузки в данном регионе. Во многих случаях достижение допустимых нагрузок возможно путем установления значений *временно согласованных выбросов (ВСВ)* и *временно согласованных сбросов (ВСС)* с постепенным их снижением до нормы. Более сложно нормировать загрязнители, если не определен порог вредного воздействия. В этом случае оправдан запрет на выбросы и сбросы таких веществ.

При осуществлении эколого-аналитического мониторинга и нормировании загрязнителей следует учитывать, что многие загрязняющие вещества могут накапливаться в отдельных объектах природной среды и живых организмах, превращаться в новые, более токсичные формы. Поэтому необходимо изучать их превращения и продукты метаболизма. Так, в свое время полной неожиданностью было обнаружение в рыбах ртути в виде метилртути  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Каким бы путем ртуть ни попадала в воду, микроорганизмы метилируют ее, и при этом всегда образуется метилртуть (рис. 1.1). В водной пищевой цепи концентрация ртути увеличивается от звена к звену. Особенно страдают от ртути хищные рыбы и морские млекопитающие.

Несмотря на то, что существуют некоторые различия в критериях оценки вреда загрязнителей для природных сред (воды, воздуха, почвы), при экологическом нормировании исходят из четырех основных принципов :

- любой химический загрязнитель имеет порог действия, а дозы загрязнителей на уровне подпороговых концентраций безвредны;
- величина ПДК должна гарантировать защиту от неблагоприятного воздействия загрязнителя для каждого члена общества (а не «среднего» человека), причем нормирование ведется в расчете на наиболее ранимые группы населения, к которым от-

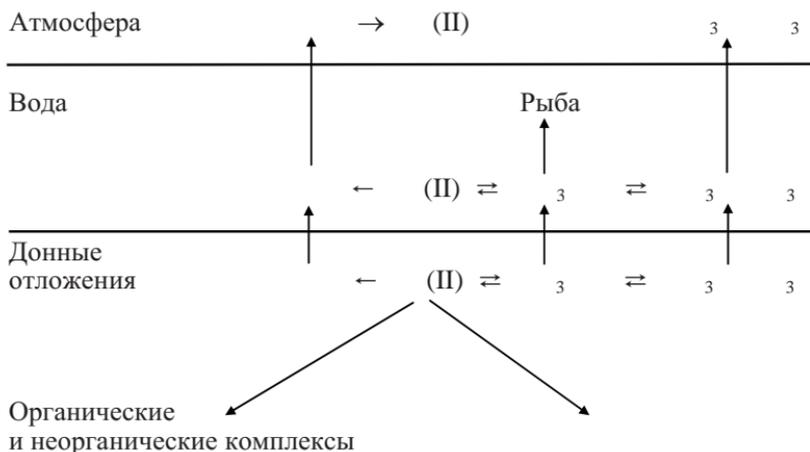


Рис. 1.1. Биохимический цикл ртути в водоемах 5

носят детей, лиц старшего возраста или ослабленных болезнями;

- санитарно-гигиенические нормативы для загрязнителей должны быть основаны на натуральных наблюдениях за населением или животными, причем среднесуточная ПДК должна соответствовать подпороговому уровню в 3–10 раз ниже пороговой концентрации;
- при оценке порогового уровня учитывают функциональные неспецифические изменения в организме и отдаленные последствия, а не только очевидные патологические изменения.

Установление санитарно-гигиенических нормативов для загрязнителей требует огромных затрат, так как при этом необходимо установить ПДК для многих веществ в разных природных матрицах (воде, воздухе, пище, биоте и т.д.). В настоящее время перечень определяемых показателей включает более 1300 наименований для питьевой воды, около 2000 соединений в воздухе населенных мест и около 3000 веществ в воздухе рабочей зоны предприятий 6. Однако этот перечень следует расширить, так как промышленность производит до 100 000 различных химических веществ. Особую тревогу вызывает плохая оснащенность российских лабораторий, что не позволяет проводить определение соединений, требующих токсикологической оценки.

Одним из путей решения указанной проблемы является использование *ориентировочно безопасных уровней воздействия*

(ОБУВ), которые обосновываются с помощью ускоренных стандартных методов. Такие нормативы обычно рассчитывают по сумме показателей токсичности с учетом ряда биологических констант и применяют в качестве санитарно-гигиенических нормативов для рабочей зоны. Следует заметить, что ориентация на нормативы толкает производителей к ухищрениям. Так, для уменьшения концентрации нормируемого загрязнителя и соответствия ее ПДК проводят рассеивание загрязняющих веществ путем увеличения высоты дымовых труб и разбавления стоков чистой водой.

Установленные токсикологами значения ПДК охватывают узкий круг ксенобиотиков, поступающих в окружающую среду, не учитывающие возможное влияние ненормируемых веществ, а также синергизм, существенно изменяющей общую токсичность веществ, присутствующих в матрице 7 :

$$\sum^n C = \sum^n (C_i) + C_{\phi} \leq \text{ПДК},$$

где  $\Sigma C$  – общая концентрация нормируемого вещества;  $C_i$  – коэффициент перехода от выброса  $i$ -го источника к концентрации нормируемого вещества;  $C_i$  – выброс нормируемого вещества;  $C_{\phi}$  – фоновая концентрация нормируемого вещества.

Эта формула верна лишь при выбросе одного компонента. В реальности существует различное число комбинаций источников выбросов и нормируемых веществ и условие  $\Sigma C \leq \text{ПДК}$  вряд ли корректно. Кроме того, нередко нормируются одни формы веществ, а в процессах метаболизма образуются другие, с иными ПДК. Наконец, токсичность многих загрязнителей зависит от конкретных климатических и гидрохимических условий, на фоне которых она проявляется. Неопределенности такого рода присущи всем нормировочным параметрам.

Другой фактор, не учитываемый обычно при установлении ПДК, связан с биоаккумуляцией и персистентностью загрязнителей. Он стал очевиден в конце 60-х годов прошлого века, когда накопились данные о канцерогенном, мутагенном и эмбриотоксическом действии многих соединений. Дело в том, что пороговые дозы, вызывающие эти эффекты, нередко ниже пороговых (минимально действующих) доз токсичности веществ. Следовательно, отдаленные патологические последствия и реакции живых организмов на воздействие таких соединений должны обязательно учитываться при оценке их опасности.

Например, тот факт, что концентрация полихлорированных dibenzодоксинов (ПХДД) и полихлорированных dibензофуранов

---

Синергизм – способность вещества повышать биологическую активность (токсичность) в присутствии другого вещества или смеси веществ.

(ПХДФ) в воздухе, выраженная через эквиваленты токсичности (ЭТ), не превышает ПДК, совсем не означает, что не будет превышения допустимой концентрации в грудном молоке женщин. Так, в г. Суздале Владимирской области были получены следующие данные по содержанию диоксинов: атмосферный воздух – 0,02 пг/м<sup>3</sup> (ПДК 0,5 пг/м<sup>3</sup>); почва – 0,026 нг/кг (ПДК 0,33 нг/кг); грудное молоко – 13, 6 нг/кг (ПДК 5,2 нг/кг) <sup>7</sup>. Приведенный пример свидетельствует о том, что экотоксиканты могут накапливаться в биоте, проявляя кумулятивные свойства и вызывая отдаленные последствия.

Возможно ли уменьшение влияния загрязнителей на окружающую среду путем «ужесточения» норм ПДК? Вряд ли, так как токсикологи вынуждены ориентироваться на уровень развития материальной (приборной) базы в каждой стране. Например, первые нормы по содержанию диоксинов в питьевой воде в СССР были установлены на уровне 30 нг/л (СанПин № 630–88 от 0.07.88 г.), тогда как в США эта норма составляла 0,013 пг/л, в Италии – 0,05 пг/л и в Германии – 0,01 пг/л. Выполнить измерения на таком уровне в нашей стране в то время было нереально. Даже сейчас, при наличии современных аналитических приборов, определение диоксинов на этом уровне могут выполнить не более 3– лабораторий, хотя существующая норма ПДК для питьевой воды составляет 20 пг/л.

Экспериментальные попытки установления пороговых доз загрязнителей вызывают повышенный интерес ученых и специалистов. В частности, аналогичный подход («ожидаемая доза») применяется при расчете дозовых нагрузок радиоактивных элементов. Однако его следует использовать с осторожностью, поскольку некоторые вещества могут вызывать генетические изменения популяции. Хотя в настоящее время признано недопустимым присутствие таких веществ в продуктах питания, питьевой воде и атмосферном воздухе населенных пунктов, избежать этого при циркулировании в биосфере больших количеств указанных веществ, а также при использовании технологий, поставляющих эти вещества в окружающую среду, практически невозможно. Поэтому остро стоит проблема уменьшения риска поражения человека и природы указанными загрязнителями, для чего устанавливаются нормы их допустимого поступления в среду обитания и организм человека, а также нормы допустимых техногенных выбросов.

Сформированы два подхода к определению допустимых доз поступления таких токсикантов в организм человека. Первый подход основан на предположении, что для них пороговые значения отсутствуют. Так, в США допустимую дозу рассчитывают на осно-

**ТАБЛИЦА 1.1. Предельно-допустимые концентрации или уровни некоторых токсикантов в природных средах**

Вещество	Вода , мг/л	Воздух, мг/м <sup>3</sup>	Почва, мг/кг	
			подвижная форма	валовая форма
Диоксины (ЭТ)	2·10 <sup>-8</sup>	5·10 <sup>-10</sup>	-	-
Бенз(а)пирен	5·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-6</sup>	-	0,02
Альдрин	0,002	0,001	-	0,1
Гептахлор	0,05	0,001	-	0,1
ДДТ	0,1	0,001	-	0,1
Трихлорбифенилы	0,001	-	-	0,03
Пентахлорбифенилы	0,001	-	-	0,1
Ртуть	5·10 <sup>-7</sup>	3·10 <sup>-7</sup>	-	2,1
Кадмий	0,001	3·10 <sup>-7</sup>	3,0	-
Свинец	0,03	3·10 <sup>-7</sup>	6,0	32,0

Санитарно-бытовая.  
Максимально-разовая.

ве статистической математической модели при уровне риска – один дополнительный случай заболевания на 1 млн. человек. По данным официальных органов США, опирающихся на беспороговую концепцию, для диоксинов доза суточного поступления не должна превышать 0,1 пг/кг массы человека.

Второй подход применяется в странах с традиционными представлениями о существовании порога воздействия токсикантов (в их числе и Россия). При этом допустимые суточные дозы заметно выше. В основу расчетов заложены дозы, считающиеся не действующими по канцерогенному и тератогенному эффектам на животных при хроническом воздействии. Принято считать, что если «допустимые» дозы для четырех типов лабораторных животных (обычно мыши, крысы, морские свинки, кролики) различаются незначительно ( 3 раз), то существует большая вероятность ( 70 ) того, что для человека эти дозы будут такими же. После экстраполяции данных на человека с учетом коэффициента запаса определяются нормативы суточного поступления токсикантов в течение всей жизни. В табл. 1.1. приведены значения ПДК для некоторых веществ в различных средах.

Учитывая, что при испытании токсичных веществ нельзя преднамеренно использовать людей, тестирование животных – единственный разумный подход. Однако возникает вопрос – можно ли считать, что такие тесты обеспечивают надежную оценку реак-

ции человеческого организма на присутствие высокотоксичных веществ? Например, 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*p*-диоксин является исключительно сильным ядом для морских свинок. Летальная доза <sup>50</sup> составляет для них 0,6 мг/кг, тогда как для хомяков она в 1000 раз выше. Для человека не зафиксировано ни одного смертельного исхода, связанного с отравлением диоксинами. В большинстве случаев единственным прямым следствием воздействия диоксинов было сильное поражение кожи 8 .

Следует заметить, что первоначально ПДК не предназначались для оценки экологического состояния природной среды. Их задача состояла в обеспечении безопасных условий проживания человека. С появлением высокотоксичных загрязняющих веществ, в том числе стойких органических загрязнителей, стало очевидным, что требования к качеству природных объектов, особенно водных, могут существенно различаться. Это привело к установлению ПДК для рыбохозяйственных водоемов. При этом тест-объектами являются не только животные и люди, но и представители водных экосистем (бактерии, водоросли, моллюски, ракообразные, рыбы и пр.). За ПДК для рыбохозяйственных водоемов принимают наибольшую допустимую недействующую концентрацию токсичного вещества для наиболее слабо чувствительного звена среди всех водных тест-объектов. Это связано с тем, что водные организмы поглощают токсичные вещества из воды и аккумулируют их в своих тканях. Питаясь этими организмами, животные следующего трофического уровня получают более высокие дозы и, следовательно, накапливают более высокие концентрации. В результате на вершине пищевой цепи содержание токсичных веществ в организмах может быть в  $10 - 10^6$  раз выше, чем в воде (рис. 1.2). В частности, высокие значения имеют коэффициенты биоаккумуляции для полихлорированных бифенилов, которые накапливаются в донных отложениях и включаются в круговороты. Соответствующие значения коэффициентов для водных беспозвоночных и рыб могут достигать  $7 \cdot 10^4$ , а для рыбоядных птиц  $10^8 - 10^9$  9,10 .

Если в природную среду поступает несколько токсичных веществ одного класса, для которых наблюдается эффект суммации, допустимую концентрацию каждого вещества  $C$  рассчитывают таким образом, чтобы сумма их отношений к ПДК не превышала единицы 11 :

$$C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + \dots + C_n/\text{ПДК}_n \leq 1.$$

Заметим, что ПДК многих веществ для производственных помещений в десятки и сотни раз превышают их среднесуточные и максимальные разовые дозы для населенных мест. Тем самым по сути дела предопределяется неизбежность профессионального риска для рабочих в условиях производственной деятельности.

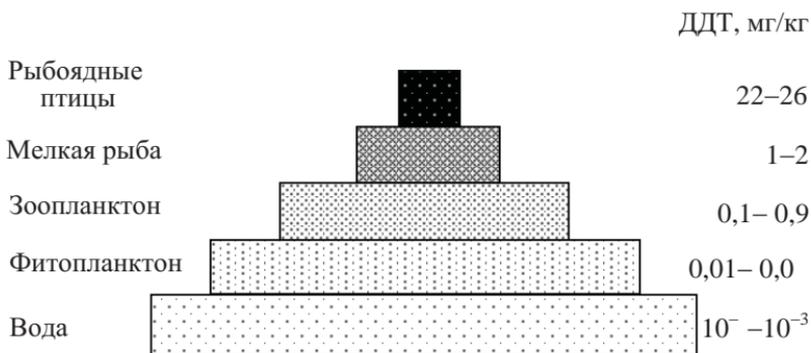


Рис. 1.2. Концентрирование ДДТ в пищевой цепи

Нередко обнаруживается существенная разница в данных по токсичности веществ, полученных различными исследовательскими группами (особенно по исследованию мутагенного, канцерогенного и эмбриотоксического действия). Например, противоречивы данные в отношении канцерогенного действия полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, вследствие чего наблюдается неоправданное дублирование весьма трудоемких и дорогостоящих анализов. Кроме того, гигиеническое нормирование в разных странах имеет принципиальные различия, что создает трудности при разработке единых международных нормативов содержания токсичных веществ в окружающей среде. В основе этих расхождений лежат, в первую очередь, различия в основных понятиях и терминах или следование концепции «общественно-допустимого риска». Существуют различия и в условиях экспериментов.

Несмотря на перечисленные трудности проводится работа по унификации гигиенических и других природоохранных нормативов в международном масштабе. Необходимость единых стандартов стала особенно очевидной в последнее время в связи с вступлением России в ВТО. В последние годы появились публикации и руководства по контролю объектов окружающей среды и выявлению воздействия на человека токсичных веществ, оценке их тератогенного, мутагенного и канцерогенного действия [12–21]. Проводится унификация основных терминов и понятий, классификаций токсичности и опасности химических веществ, а также требований к методикам анализа и качеству измерений. Выработка общих позиций методологического и методического плана служит надежной базой для обоснования безопасных уровней воздействия токсикантов и методов их уничтожения [22,23].

## 1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Физико-химический анализ объектов окружающей среды, проводимый с целью обнаружения в них токсичных веществ, является составной частью эколого-аналитического мониторинга, призванного дать оценку состояния окружающей среды. Эффективность аналитических измерений зависит от оптимальной организации системы контроля, методического и нормативного обеспечения, средств измерения, стандартов, реактивов, а также от контроля качества анализа на всех его этапах. Правильность результатов аналитических измерений гарантирует корректность выводов и оценки воздействия загрязнителей на здоровье населения, позволяет выявить причину их поступления и границы распространения в окружающей среде.

Природные матрицы являются одними из наиболее сложных (в том числе и по количеству определяемых компонентов) объектов аналитической химии, особенно в тех случаях, когда необходимо определение загрязнителей, присутствующих в *следовых количествах*. Кроме того, зачастую анализ не ограничивается решением традиционной аналитической задачи *чего и сколько*, а требуется ответить на не менее важные вопросы об источниках и путях попадания загрязнителей в окружающую среду, т.е. ответить на вопрос – *откуда и как?* Ответ на этот вопрос необходимо получить при решении задач санитарии и охраны труда, при контроле качества пищевых продуктов и фармацевтических препаратов, объектов промышленности, оценке здоровья населения [2–27]. Все большее значение приобретает контроль следовых количеств загрязнителей на уровне нано- и пикограммов. Следовые компоненты могут быть органическими (пестициды, полициклические ароматические углеводороды, диоксины и др.), неорганическими (тяжелые металлы, радионуклиды) или иметь смешанный состав (металлоорганические соединения, комплексы металлов с органическими лигандами, белками и др.). В качестве примера в табл. 1.2 приведены данные по содержанию органических загрязнителей в реке Уфа и в скважинах Южного водозабора г. Уфы. Хотя концентрации этих веществ не превышают нормативных значений, их совместное присутствие в воде может вызвать нежелательные последствия для здоровья людей.

Однако большинство руководств по своей сути мало отличаются от обычных методик определения примесей на уровне микро- и ультрамикрочемических концентраций и не учитывают специфики определения следов загрязнителей. В настоящее время на основе достижений физических и физико-химических методов анализа, прежде всего хроматографии и масс-спектрометрии, сформировалась самостоятельная область аналитической химии – определение следов

**ТАБЛИЦА 1.2. Содержание некоторых органических загрязнителей в водных объектах г. Уфы**

Вещество	ПДК, мкг/л (по СанПин)	Концентрация, мкг/л	
		р. Уфа	вода из скважин Южного водозабора
Толуол	500	0,002	0,001
Перхлорэтилен	20	-	0,0016
Хлорбензол	20	-	0,01
Этилбензол	10	0,0007	0,02
Ксилолы	50	0,0	0,003
1,1',2,2'-Тетрахлорэтан	200	0,008	0,007
Изопропилбензол	100	0,	0,9
Пропилбензол	200	0,0008	0,01
Кислоты C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub>	100	1,86	1,2
2-Этил-1-гексанол	50	0,001	-
Алкилбензолы	100	0,007	0,1
Ацетофенон	100	-	0,001
2, -Дихлорфенол	2	0,006	0,002
Бензойная кислота	600	0,002	0,001
Нафталин	10	0,0026	0,003
Бензотиазол	250	0,0017	0,009
Бифенилы	1	0,002	0,002
Метафос	20	0,008	0,002
Бензилбензоат	00	0,01	0,001
Дибутилфталаты	300	1,1	0,7
Диоктилфталаты	300	1,2	0,8
Нефтепродукты C <sub>9</sub> -C <sub>32</sub>	100	1,8	0,9

загрязнителей 28 . Развитие этой области влияет и на другие дисциплины, в частности, на биохимию, клиническую химию и медицину, для которых проблема определения токсичных веществ на следовом уровне является весьма актуальной.

В литературе не существует единого мнения относительно уровня концентраций, при которых становится оправданным применение термина «следовые количества». Несколько десятилетий назад таковым считалось содержание определяемого компонента 0,1 и менее. С повышением требований к чувствительности аналитических методов нижняя граница определяемых концентраций заметно снизилась. В общем случае за следовые количества прини-

**ТАБЛИЦА 1.3. Сокращенные обозначения концентраций и единицы измерения следовых количеств веществ**

Массовая доля		Отношение масс
$10^{-6}$ ( )	$10^{-7}$	мкг/г (мг/кг)
$10^{-9}$ ( )	$10^{-7}$	нг/г (мкг/кг)
$10^{-12}$ ( )	$10^{-10}$	пг/г (нг/кг)
$10^{-15}$ ( )	$10^{-13}$	фг/г (пг/кг)

мг – миллиграмм ( $10^{-3}$  г); мкг – микрограмм ( $10^{-6}$  г); нг – нанограмм ( $10^{-9}$  г); пг – пикограмм ( $10^{-12}$  г); фг – фемтограмм ( $10^{-15}$  г).

мают концентрации веществ в диапазоне от миллионных долей ( $10^{-6}$ ) и ниже. В табл. 1.3. приведены сокращенные обозначения концентраций и единицы их измерения, наиболее часто встречающиеся при определении следов загрязнителей.

Признанием необходимости широкого внедрения стандартных методов определения следов загрязнителей явилось принятие нормативно-технических документов, регламентирующих требования к организации и проведению мониторинга СОЗ 2,7. Введение этих документов в действие в конечном итоге базируется на умении химиков-аналитиков точно идентифицировать и определять токсичные вещества на уровне следов в самых различных матрицах. Взаимосвязь определения следов веществ с требованиями практики прослеживается в судебной химии, а также при контроле качества фармацевтических препаратов и пищевых продуктов. При этом приходится определять содержание различных веществ на уровне нанограммов и ниже в 1 мл плазмы крови или мочи.

Основные трудности при определении следов органических загрязнителей связаны с тем, что для большинства из них практически отсутствуют типовые схемы, аналогичные схемам разделения и концентрирования, применяемые при определении неорганических загрязнителей. В лучшем случае можно применять типовые схемы их разделения на группы. Классическим примером может служить схема разделения хлорорганических соединений (ХОС) методом колоночной хроматографии 18,29. Однако добиться полного группового разделения, как правило, не удастся. Полнота разделения зависит от характеристик сорбента, способа модификации поверхности, условий сорбции и т.д.

Другой проблемой является отсутствие методов, в одинаковой мере специфичных и чувствительных для различных соединений. Зачастую выбор метода анализа играет определяющую роль в получении информации. Ряд веществ (ПХДД, ПХДФ, ПХБ и др.) удастся идентифицировать только благодаря применению взаимно дополняющих методов, например газовой хроматографии и масс-

спектрометрии (ГЖХ-МС), высокоэффективной жидкостной хроматографии и фурье-спектроскопии в инфракрасной области (ВЭЖХ-ИК-ФС). Так, с помощью хромато-масс-спектрометрии можно определить молекулярную массу вещества и получить данные о его структуре, но метод мало информативен при идентификации функциональных групп. В то же время такую информацию легко можно получить методом ВЭЖХ-ИК-ФС.

В последнее десятилетие достигнут прогресс в совершенствовании инструментальных методов анализа и приборного обеспечения. Однако до сих пор не разработаны методы (за исключением иммунохимических), которые позволили бы определять следы органических загрязнителей непосредственно в матрице без их предварительного разделения и концентрирования.

Из-за высокой токсичности многих соединений даже небольшие отклонения результатов анализа от действительных недопустимы. Поэтому при определении уровней загрязнения природных объектов и пищевых продуктов такими веществами необходимо располагать объективными критериями оценки правильности результатов аналитических измерений. Такие критерии подробно описаны в литературе 30. С учетом того, что обеспечение достоверности химико-аналитической информации о содержании высокотоксичных веществ имеет особое значение, заметно повышаются требования к квалификации аналитиков, которые должны владеть знаниями и методами не только аналитической химии, но и математической статистики, без чего невозможны минимизация и предупреждение погрешностей, выявление причин, вызывающих ошибочные результаты измерений, планирование качества химического анализа.

### 1.2.1. ВЫБОР МЕТОДА АНАЛИЗА И ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Выбор метода анализа зачастую играет определяющую роль в получении экоаналитической информации. С учетом накопленных за многие годы данных, полученных при анализе различных природных матриц, источников образования загрязнителей и их воздействия на окружающую среду, существенной становится методология системного подхода к выбору метода и методики анализа при решении конкретной проблемы для конкретного объекта или источника загрязнения. По нашему мнению, выбор метода анализа в экологических исследованиях должен начинаться с нахождения и оптимизации взаимосвязи между двумя массивами данных: информации об объекте анализа и возможности применения того или иного метода детектирования. Результатом такого подхода должна быть методика (или методики) анализа, позволяющая получить необходимую и достаточную информацию при решении конкретной задачи. Иными словами, два независимых информационных

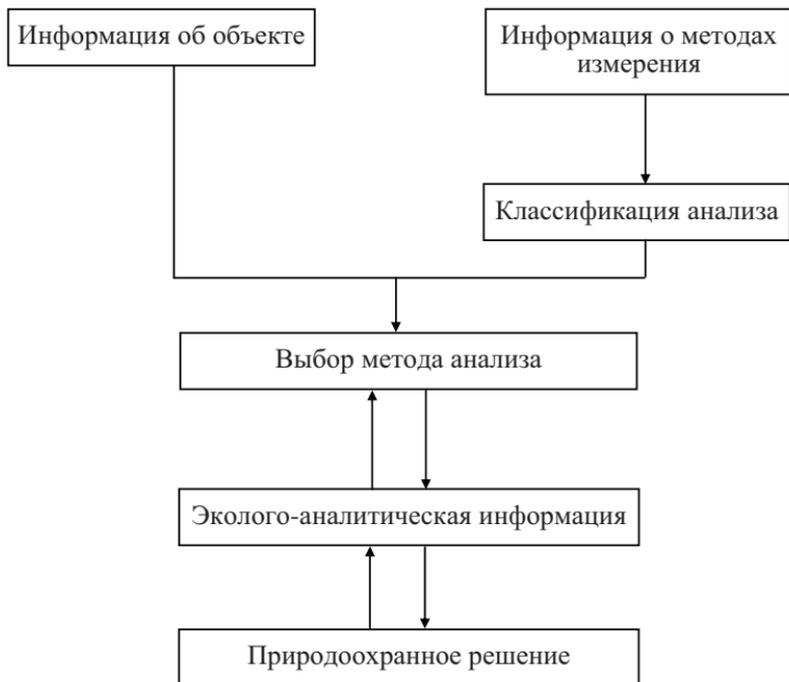


Рис. 1.3. Схема выбора метода анализа

потока должны способствовать рождению третьего, дающего точный ответ на поставленные вопросы (рис. 1.3).

Информация об объекте должна включать сведения, касающиеся медицинских аспектов (характер и спектр воздействия на человека и биологические системы – молекулярный, клеточный, тканевый, смертность и т.п., число и вид заболеваний населения, наблюдаемые патологии и многое другое). Необходимы также сведения о предприятиях и объектах – возможных источниках загрязнения, их расположении на местности с учетом рельефа, «розы ветров», времени года, климатических условий, почвенного покрова, транспортной сети и т.д.

Выбор метода определения концентраций загрязнителей обусловлен принадлежностью экотоксиканта к определенному классу химических веществ и его токсичностью. Если различные методы дают противоречивые результаты, то отдают предпочтение более селективному и чувствительному методу. Различия могут быть связаны и с «залповыми» выбросами загрязнителей, которые безус-

ловно необходимо учитывать, однако сама возможность возникновения таких ситуаций заставляет обратить внимание на следующие моменты.

Во-первых, учитывая массовость анализов и возможность снижения достоверности результатов вследствие субъективных факторов, все операции (пробоотбор, пробоподготовка, измерение аналитического сигнала и др.) должны быть максимально стандартизированы (лучше автоматизированы), как, например, при применении автоматических иммуноферментных анализаторов.

Во-вторых, наиболее «опасными» являются данные по содержанию загрязнителей, полученные с помощью методов *скрининга*. основополагающим условием для объективной оценки загрязнения окружающей среды является получение сопоставимых аналитических данных различными методами или в различных лабораториях. При этом качество информации определяется не числом проанализированных образцов, а тем, насколько эффективны, точны и сравнимы между собой методы отбора проб, подготовки образцов и измерения аналитического сигнала.

Третий аспект проблемы тесно связан с планированием тех или иных анализов и в еще большей степени – с характером оценки и использования полученных данных. Вполне реальна ситуация, когда вследствие разделения функций отдельных специалистов, осуществляющих исследования, их результаты остаются неизвестными конкретным исполнителям, что может привести к ошибочным выводам. При всей необходимости дифференциации, контроль за правильным выполнением анализов и достоверностью полученных данных должен быть возложен на химиков-аналитиков.

Учитывая, что стойкие органические загрязнители содержатся в природных объектах и биотканях в широком диапазоне концентраций –  $10^{-7} \div 10^{-13}$ , первое требование к методам их определения – низкие пределы обнаружения, позволяющие определять указанные экотоксиканты с пределом обнаружения хотя бы на один порядок ниже ПДК. При этом важно четко различать термины предел обнаружения, предел определения и чувствительность. В литературе для характеристики этих терминов приведено множество математических выражений и определений.

*Предел обнаружения* характеризуют как концентрацию, ниже которой трудно обнаружить присутствие компонента в пробе. Математически эта величина выражается зависимостью:

$$0 \quad \sigma_0,$$

---

Методология скрининга допускает неправильные положительные результаты, но полностью исключает неправильные отрицательные результаты.

где  $\sigma_0$  – предел обнаружения;  $\sigma_0$  – поправка холостого опыта (среднее значение);  $k$  – фактор, зависящий от распределения погрешности измерения;  $\sigma_0$  – стандартное отклонение результатов холостого опыта.

При отклике, превышающем  $\sigma_0$ , считают, что определяемое вещество обнаружено. Если оно присутствует в следовых количествах, то стандартное отклонение  $\sigma_0$  отклика холостого опыта обычно неизвестно. При этом  $\sigma_0$  заменяют на  $\sigma_0/\sqrt{n}$  ( $\sigma_0$  – выборочное стандартное отклонение холостого опыта, вычисленное из  $n$  измерений), а предел обнаружения рассчитывают по формуле:

$$\sigma_0 = k \cdot \sigma_0 / \sqrt{n},$$

где  $k$  – критическое значение  $t$ -распределения для заданного уровня вероятности при  $n-1$  степенях свободы.

Заметим, что до недавнего времени предел обнаружения называли чувствительностью. Что касается числа измерений, необходимых для нахождения  $\sigma_0$ , как правило, приемлемым считается значение  $n$  между 3 и 15.

*Предел определения* аналогичен пределу обнаружения. Однако эта величина соответствует более надежной оценке. Поскольку при определении следов СОЗ результат должен быть максимально близким к действительному, выборочное стандартное отклонение должно быть во много раз меньше этого значения. При этом предел определения находят как низшее значение определяемой концентрации загрязнителя, для которого относительное стандартное отклонение не превышает 10%. Обычная практика состоит в том, что для известного  $\sigma_0$  принимают равным 10.

*Чувствительность* – это способность метода реагировать на изменение содержания определяемого компонента, если между откликом прибора и концентрацией определяемого вещества существует зависимость, называемая градуировочной функцией:

$$y = a + bx,$$

где  $y$  – сигнал детектора;  $x$  –  $i$ -й параметр  $i$ -го компонента.

При линейности градуировочной функции чувствительность метода определяется ее наклоном:

$$\Delta y / \Delta x.$$

Для оценки эффективности методов анализа кроме перечисленных используют и другие термины, которые отражают особенность поставленной задачи. Так, в практическом анализе широко применяют качественные понятия *селективность* и *специфичность*. Они характеризуют степень мешающего влияния матрицы на определение исследуемого вещества. При этом специфичность рассматривают как предельную селективность, понимая под этим

**ТАБЛИЦА 1.4. Сравнительная оценка целевого и обзорного анализов**

Характеристика	Вид анализа	
	целевой	обзорный
Задачи анализа	Детектирование, идентификация (подтверждение структуры)	Классификация загрязнителей, групповая и индивидуальная идентификация токсикантов
Требования к анализу	Чувствительность, селективность, специфичность	Информативность
Методы	Селективные и специфичные методы с селективным детектированием	Методы с исчерпывающей информацией
Требования к пробоподготовке	Селективность выделения с «жесткой» очисткой	Неселективное выделение без очистки
Техника определения	Внутренние и внешние стандарты, метод изотопного разбавления	Внутренние и внешние стандарты для групповых определений

отсутствие каких-либо мешающих влияний. Поскольку многие СОЗ представлены отдельными изомерами (конгенерами), различающимися по токсичности в  $10^3 - 10^6$  раз, то селективность метода играет не меньшую роль, чем предел обнаружения. Таким образом, селективность – второе важное требование к выбору метода анализа, причем зачастую метод должен быть специфичным, т.е. с его помощью можно определять только те соединения, для которых он предназначен.

Большинство выполняемых анализов объектов окружающей среды можно классифицировать в зависимости от конкретной задачи на два вида: целевой и обзорный (разведочный) анализ. Эти два вида анализа заметно различаются по методологии выполнения и методам обработки данных (табл. 1. ).

*Целевой анализ* – определение содержания известных соединений (в нашем случае нормируемых веществ) в природных матрицах в диапазоне доверительного интервала, предусмотренного нормативными документами. Как правило, его проводят с использованием модельных соединений (суррогатов), стандартов и эталонов, для которых заранее известны основные аналитические характеристики (параметры удерживания, коэффициенты чувствительности и т.п.). Основное требование к нему – достоверная интерпретация результатов, высокая чувствительность измерений и точность определений, небольшой доверительный интервал, селективная пробоподготовка, обеспечивающая тщательную очистку пробы

и контроль степени выделения определяемого вещества из матрицы. Используемая методика должна быть официально проверена, выполнение всех стадий анализа должно строго соответствовать утвержденным требованиям, а стандарты должны соответствовать Государственным стандартным образцам (ГСО), причем методика анализа должна быть аттестована Госстандартом РФ, а отбор проб должен соответствовать критериям Международной организации стандартов (ИСО). Только при надежной идентификации заранее известных или предполагаемых загрязнителей возможен целевой контроль их содержания в природных средах. Отсутствие такой информации переводит задачу из сферы целевого анализа в ранг обзорного анализа. Более подробно эта проблема рассмотрена в работе 31.

*Обзорный анализ* – получение общей картины состава загрязнения в заданном районе или объекте, т.е. определение отдельных веществ, классов загрязнителей и их количественная оценка. Его применяют для предварительной оценки степени загрязнения объекта. Основанием для проведения обзорного анализа обычно бывают сведения по медицинской статистике заболеваний в данном районе, области и т.д., чрезвычайные ситуации и аварии, связанные с выбросом или сбросом загрязнителей. Цель обзорного анализа – «разведать» и идентифицировать как можно больше соединений, входящих в состав пробы и выделить из них наиболее опасные для экосистемы, которые требуют специального определения. В этом случае задача аналитика заключается в обеспечении наиболее полного выделения из матрицы по возможности всех веществ. Обзорный анализ, как правило, предшествует целевому и основан на групповых характеристиках определенных классов соединений.

Приборы, используемые для определения стойких органических загрязнителей, условно можно разделить на две группы: переносные приборы для подвижных эколого-аналитических комплексов и приборы для стационарных лабораторий. Приборы первой группы должны иметь минимальную массу, компактность, независимое электропитание (электрические батареи, аккумуляторы, генераторы электрического тока), быть простыми и надежными в эксплуатации. Это, как правило, специализированные приборы на основе тест-систем и сенсоров. Приборы для стационарных исследований не связаны жестко со спецификой анализируемого объекта и могут использоваться для решения любой аналитической задачи в пределах технических возможностей прибора (спектрофотометра, хроматографа, масс-спектрометра и т.п.).

---

Сенсоры – устройства, дающие прямую (без фиксированного объема пробы и ее подготовки) информацию о составе окружающей среды в непрерывном режиме и с малым временем отклика.

Как было отмечено выше, большое разнообразие СОЗ требует использования комбинированных методов, что может быть осуществлено только в стационарных условиях. Сравнение характеристик наиболее «популярных» моделей приборов приведено в 7,21,25,28,32–39. К сожалению, отечественные приборы, отвечающие международным стандартам и способные обеспечить аналитические измерения на должном уровне, нашей промышленностью серийно практически не выпускаются. Это прежде всего относится к комплексам ГЖХ-МС и жидкостным хроматографам. Несколько лучше положение с приборами для ГЖХ (приборы серий «Кристалл», «Цвет» и некоторые другие), однако они не комплектуются капиллярными колонками типа -2330, - I XI, способными выдерживать температуру до 250–280 °С и осуществлять разделение изомеров ПХДД/ПХДФ и ПХБ. Отсутствуют также неподвижные фазы для разделения ПАУ в условиях ВЭЖХ. Критическое положение в области следового анализа органических соединений в странах СНГ рассмотрено в обзорах 33,3.

Для идентификации и надежного определения ПХДД/ПХДФ, ПХБ и ПАУ обычно применяют метод хромато-масс-спектрометрии. При этом используют приборы низкого и высокого разрешения. Контроль содержания полициклических ароматических углеводородов осуществляют также методами ВЭЖХ и ГЖХ, используя флуоресцентный и пламенно-ионизационный детекторы соответственно. Для определения ПХБ и ХОС применяют ГЖХ с детектором электронного захвата. Рынок хроматографов и хромато-масс-спектрометров в России представлен следующими фирмами:

- фирма «Финниган-МАТ» (США-Германия) – одна из немногих, которая выпускает надежные хромато-масс-спектрометры высокого разрешения (МАТ 90, 95, 900 и серия приборов 95 X, 95 X, 900 X) с различной комплектацией (ГЖХ, ВЭЖХ, тандем МС-МС) и квадрупольные приборы низкого разрешения (-7000, и др.);
- фирма «Вариан» (США-Швейцария) выпускает дешевые и надежные приборы «» типа «ионной ловушки» (модели 3, - и 2000);
- фирма, ныне «Микромасс» (Великобритания) – еще одна фирма, выпускающая хромато-масс-спектрометры высокого разрешения (70-250 /, 70-( ), (-), -2 (2), -250, и др.), которая наряду с «Финниган-МАТ» является лидером в мире по выпуску приборов данного класса;
- фирма «» (ранее была представлена фирмой «Хьюлетт-Пакард») на российском рынке работает под

названием «I » и специализируется на продаже квадрупольных хромато-масс-спектрометров низкого разрешения (модели 5970, 5971, 5972A, 5988, 5973), а также газовых и жидкостных хроматографов для определения ПАУ ( 1090 серии 11/M, 9010, 9050, 9100).

Малогабаритные масс-спектрометры, детектирующие положительные и отрицательные ионы, входят в состав передвижных лабораторий. В основном они предназначены для контроля за содержанием высокотоксичных соединений в воздухе рабочей зоны и отравляющих веществ.

Единой политики в оснащении современными приборами лабораторий, специализирующихся в области эколого-аналитического мониторинга СОЗ, у природоохранных органов нет. Поэтому, наряду с указанными выше, в таких лабораториях можно встретить приборы фирм «Перкин-Элмер», «Шимадзу» и др., что затрудняет обмен информацией между пользователями и снижает возможности сервисного обслуживания.

#### 1.2.2. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

В основе любого заключения о сложившейся экологической ситуации и тенденции ее изменения (улучшения или ухудшения) лежит информация, источником которой являются результаты эколого-аналитического контроля. Его концепция была разработана учеными России в 1993–199 годах 2 ,25,35,36 . Применительно к СОЗ основные функции эколого-аналитического контроля заключаются в следующем:

- получение первичной информации о содержании и распределении изомеров (конгенеров) СОЗ в природных матрицах и принятие на ее основе решений по предотвращению их дальнейшего поступления в окружающую среду и очистке загрязненных объектов;
- формирование исходных данных для принятия решений правового, экономического, социального и экологического характера по отношению к природопользователям в районах со сложной экологической обстановкой;
- получение информации об эффективности предложенных мероприятий по улучшению экологической ситуации.

Схема организации эколого-аналитического контроля представлена на рис. 1. .

Получаемая информация должна быть достоверной как в качественном, так и в количественном аспектах, т.е. адекватно отражать содержание контролируемого вещества в объекте анализа. Неправильная информация недопустима для веществ, присутствие



Рис. 1. . Схема организации эколого-аналитического контроля

которых даже на следовом уровне должно быть сведено к минимуму. Информация об источниках поступления СОЗ также должна быть достоверной и обоснованной [30]. Рассмотрим некоторые из этих требований, поскольку они должны учитываться специалистами в области аналитической химии СОЗ.

Как уже отмечалось выше, результаты аналитических измерений обычно дают ответ на вопрос, превышает ли найденная концентрация загрязнителя предельно допустимую или же она отвечает нормативному значению. При этом информация выдается в виде

интервальной оценки  $C \pm \Delta$  содержания определяемого вещества  $x$ , где  $C = \Sigma(C/n)$  – среднее арифметическое совокупности  $C$ ;  $\Delta$  – доверительный интервал. Значение  $\Delta$ , характеризующее степень достоверности результатов определения, есть сумма погрешностей на всех стадиях анализа (рис. 1.5). В связи с этим возникает необходимость выявления стадий, вносящих наибольший вклад в суммарную погрешность. В природоохранном анализе регламентируются следующие стадии:

- пробоотбор, консервация и транспортировка проб;
- подготовка образцов к аналитическим измерениям;
- последовательность выполнения операций при аналитических измерениях;
- обработка полученной информации с последующей ее выдачей по требуемой форме;
- сопоставление полученных данных с нормативными значениями (ПДК, ОБУВ и др.), а также с фоновыми концентрациями исследуемых веществ.

К сожалению, в России существующее отраслевое и межведомственное разобщение отражается на нормативно-правовой базе, когда одни документы действуют в системе Министерства природных ресурсов, другие – в Госкомсанэпиднадзоре Министерства здравоохранения, третьи – в Госкомгидромете. Отсутствие единой нормативно-технической политики отрицательно сказывается на выработке единых принципов осуществления эколого-аналитического контроля. Кроме того, это является причиной несвоевременного обновления нормативной документации, что приводит к существованию обязательных для исполнения безнадежно устаревших регламентирующих документов. Имеется множество документов по эколого-аналитическому контролю, зачастую дублирующих друг друга.

Внимание общественности к проблемам экологии в последнее десятилетие способствовало совершенствованию методов анализа, расширению числа применяемых методик, тестов, сенсоров и аналитических приборов. Применяемые на практике методики определения веществ-загрязнителей, как правило, официально аттестованы службами Госстандарта РФ. Однако это не означает, что они лишены недостатков и всегда позволяют получить достоверные результаты измерений. Расширение рынка аналитических приборов и разработанных для них методик можно было бы только приветствовать, но в наших условиях это привело к возникновению специфических проблем, связанных с некомпетентностью служб, ответственных за контроль за состоянием экологической и санитарно-гигиенической обстановки в стране. Эти службы в своем большинстве не готовы к использованию новейших приборов и методов анализа, их персонал не обладает достаточной квалификацией и

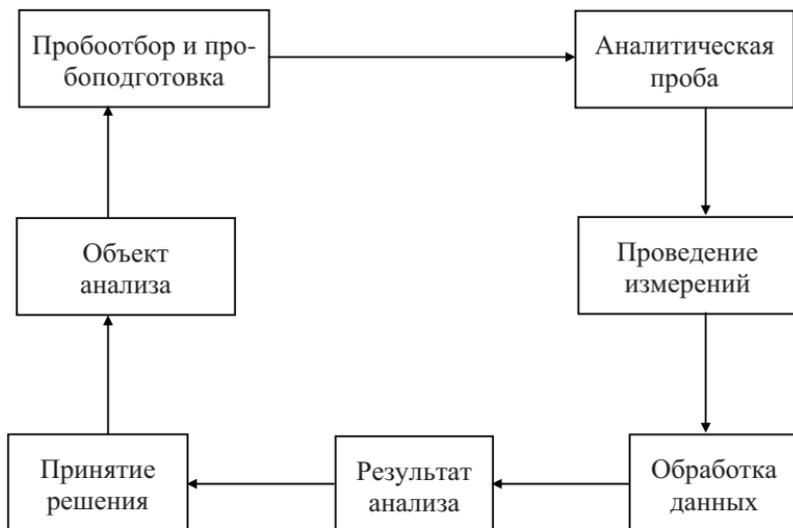


Рис. 1.5. Информационная аналитическая система

знаниями. Строгое «гостирование» методик анализа в сочетании с «жесткой» стандартизацией тормозит прогресс, не позволяет отслеживать и быстро вводить в практику новейшие достижения аналитической химии. Так, в большинстве лабораторий мира группу из 16 приоритетных ПАУ анализируют методами ВЭЖХ или ХМС, тогда как в подразделениях Госкомгидромета продолжают использовать эффект Шпольского, применимый в основном для определения бенз(а)пирена. При определении содержания тяжелых металлов в лабораториях Госкомсанэпиднадзора и в контроле качества пищевых продуктов широко применяют электрохимические методы (инверсионная вольтамперометрия, кулонометрия и др.), которые явно уступают методам атомной эмиссии и атомной абсорбции или масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Метод ХМС также не получил широкого распространения в системе Госкомсанэпиднадзора. А ведь именно он наиболее универсален для определения стойких органических загрязнителей. В мировой практике 75–80% всех анализов в экологии выполняют методом ГЖХ, 20–25% – ХМС и 1–5% – ВЭЖХ.

Очевидно, что суммарная погрешность при определении токсикантов содержит случайную, градуировочную и систематическую составляющие. Эти погрешности при выполнении анализа стремятся учесть и минимизировать за счет дополнительных про-

цедур (использование метода добавки, стандартных образцов и др.). Гораздо труднее учесть погрешности, возникающие при пробоотборе (неравномерность пробы, ее малая представительность) и пробоподготовке. Изучение большого массива данных показывает 27, что основным фактором, влияющим на достоверность аналитической информации, вне зависимости от фазового состояния среды является пробоотбор. При этом погрешность может достигать 100 и более, что делает результаты измерений бессмысленными. В лучшем случае такой результат будет характеризовать лишь средние концентрации токсиканта за время пробоотбора, тогда как локальные вариации его концентрации могут отличаться на несколько порядков.

Трудности пробоотбора вызваны тем, что объекты окружающей среды, как правило, неравновесны, неоднородны и различаются по фазовому состоянию. Кроме того, они изменяют состав во времени. Поэтому основная проблема заключается в отборе такой пробы, которая бы точно отражала свойства объекта. На состав пробы могут влиять глубина и расположение места пробоотбора, температура, характер воздушных или водных потоков и многие другие параметры, которые необходимо учитывать. Даже питьевая вода, казалось бы, довольно чистая, относится к неравновесным и неоднородным объектам. Пример – московская питьевая вода. Уже через несколько часов после отбора пробы появляется муть, а спустя несколько суток образуются коллоидные частицы и, более того, образуется осадок. По мнению специалистов при определении СО<sub>2</sub> на следовом уровне только 10 суммарной погрешности анализа приходится на стадию измерения сигнала, 30 – на пробоподготовку и 60 – на пробоотбор.

Следовательно, снижение уровня погрешности при пробоотборе – главная предпосылка для получения надежных аналитических данных. Оценка адекватности отобранной пробы контролируемому объекту настолько сложна, что в подавляющем большинстве методик при оценке погрешности анализа предполагается правильность пробоотбора. Суммарную ошибку связывают только с процедурами пробоподготовки и измерения величины аналитического сигнала.

Очевидно, что информацию о качестве аналитической системы (рис. 1.5) можно получить путем проверки каждой ее стадии. Для этой цели прежде всего проверяют правильность измерения. Затем изучают стадию, предшествующую измерению, и так поступают до тех пор, пока не будет проверен весь ход анализа. Такой подход весьма трудоемок, требует от специалистов специальных навыков и широкой научной эрудиции. Поэтому при определении стойких органических загрязнителей наблюдается тенденция к применению ограниченного числа тщательно проверенных методик, например,

стандартных методик ЕРА США или Международной организации стандартов I .

Другое важное требование к аналитической информации – ее сопоставимость. Это требование напрямую связано с необходимостью использования данных, полученных в различных лабораториях, причем их сопоставимость также зависит от погрешности анализа. Если точность определений не одинакова, то сопоставлять их (а тем более делать выводы) весьма опасно. Так, в 1990 г. при оценке загрязнения источников водоснабжения г. Уфы диоксидами были сопоставлены данные анализов шести лабораторий. Выяснилось, что результаты определений сопоставимы только на качественном уровне, поскольку методики пробоотбора, используемые приборы, стандарты не были аттестованы и не имели метрологически установленных значений погрешности. Именно поэтому данные анализов различных лабораторий различались на несколько порядков.

Надежность аналитической информации напрямую зависит также от применения средств обеспечения качества результатов химического анализа. В частности, если случайные погрешности рассчитывают по результатам анализов образцов с неизвестной концентрацией определяемого вещества методами математической статистики, то для оценки систематических погрешностей, как правило, необходимы образцы известного состава. Однако трудность состоит в том, что для многих СОЗ нет стандартных образцов состава в матрицах природного происхождения (либо трудно гарантировать их стабильность) или они очень дороги 28 . Кроме того, *стандартный эталонный материал* определяют как материал, к которому для обеспечения точности и правильности результатов анализа должны быть применены, по крайней мере, три метода измерения. В случае следовых количеств веществ адекватные методы анализа зачастую отсутствуют. Поэтому приходится ограничиваться стандартными (эталонными) веществами необходимой чистоты, которые применяются для градуировки аппаратуры или проверки метода измерения (*образец-добавка*). Процесс измерения контролируют, добавляя известное количество вещества-добавки к пробе (*метод внутреннего стандарта* . Однако в этом случае возможно появление неопределенностей 30 .

Первая из них заключается в отсутствии гарантии идентичности зависимости величины аналитического сигнала от концентрации вещества, присутствующего в исходной матрице, и добавки, а вторая связана с возможной зависимостью погрешности результатов определения от концентрации вещества. При использовании образцов-добавок для получения надежных результатов необходимы серьезные химические и методические исследования. Образец-добавку можно заменить *суррогатом* – веществом, которое в про-

цессе измерения ведет себя так же, как определяемое вещество или очень похоже. Выбор суррогатов требует тщательной методической проработки. Наиболее распространены среди них меченые изотопами соединения, например ПХДД, ПХДФ, ПХБ и ПАУ на основе  $^{13}\text{C}$ , применяемые в хромато-масс-спектрометрии.

Оценка результатов, полученных при использовании образцов-добавок и суррогатов, не всегда достоверна, поскольку экстраполяция выводов на неисследованный диапазон содержаний невозможна. Измерения действительны только в интервале концентраций добавок. Не надо забывать, что для стандартных образцов состава смещение результатов определений отсутствует только при работе в заданном диапазоне концентраций.

Очень часто при выполнении анализов возникает необходимость в градуировочных стандартах различной концентрации. Их готовят сами исследователи из эталонных материалов или веществ. Они не предназначены для использования в других лабораториях. Обычно такие стандарты готовят из концентрированных растворов разбавлением до требуемой концентрации. Однако эта операция становится проблематичной, если необходим раствор определяемого вещества в следовых концентрациях. Аналогичная ситуация характерна, например, для многих хлорсодержащих пестицидов, которые плохо растворяются в воде. В таких случаях исследуемое вещество осаждают на носителе, например силикагеле, путем испарения растворителя, помещают в колонку и пропускают через нее воду. Благодаря большой удельной поверхности носителя вода быстро насыщается этим веществом. Такой метод используют для приготовления стандартных растворов ПАУ и ПХБ.

Следует учитывать также изменение концентрации стандартных растворов во времени. Исследования показали, что концентрация растворов некоторых пестицидов в гексане, толуоле или ацетоне даже в запаянных ампулах при температуре от  $-20$  до  $20$  °C уменьшается в течение двух лет на 0,9–3,6 от исходной 28.

Иногда возникает необходимость в твердых стандартных образцах, содержащих следовой компонент в известной концентрации, например, при анализе почв. Для приготовления твердых стандартных образцов досуха упаривают раствор, содержащий гомогенизованную в нем матрицу и определяемое вещество, и сухой остаток измельчают. Можно также прибавить раствор следового компонента к сухой матрице, высушить ее и диспергировать. Однако во всех случаях необходимо контролировать процесс приготовления твердых стандартов, поскольку не исключена опасность гидролиза и окисления определяемого вещества, возрастающая по мере увеличения степени гомогенизации. Кроме того, при анализе природных объектов существует проблема достаточно чистых матриц, не содержащих следовых компонентов. Поэтому при опреде-

лении следов СОЗ в объектах окружающей среды чаще всего применяют метод внутреннего стандарта.

Обычно используют три методики. По первой методике к анализируемому образцу добавляют известное количество определяемого вещества (метод *введено-найдено*). Исходный образец и образец с добавкой анализируют по одной и той же методике. Если она выбрана правильно, то все добавленное количество вещества будет извлечено из матрицы и определено. Если же извлечение неполное, то метод в принципе позволяет учесть потери. Однако его воспроизводимость не очень высока, поскольку концентрацию вещества определяют по разности двух измерений, для каждого из которых характерна та или иная погрешность.

Вторую методику применяют главным образом для контроля потерь на стадии пробоподготовки. Для этого к анализируемому образцу добавляют изотопно-меченый стандарт определяемого вещества ( $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  и др.). Особенно широко эту методику используют в масс-спектрометрии, хотя при большом количестве тяжелых атомов в молекуле возможно неполное разделение масс-спектров меченых и немеченых соединений.

По третьей методике к анализируемому образцу добавляют известное количество суррогата. Эту методику применяют, например, при определении пестицидов. Ее успех зависит от сходства свойств следового компонента и суррогата, которое должно быть по возможности максимальным.

При обеспечении качества результатов анализа на уровне следовых количеств особая роль принадлежит межлабораторным экспериментам. Если учесть, что для некоторых СОЗ нет и одного достаточно надежного метода анализа, их определение в нескольких лабораториях становится необходимым условием, предшествующим принятию решения. Такой анализ проводят также в тех случаях, когда необходимо определить реальную воспроизводимость методики или изучить изменчивость результатов определений. Зачастую межлабораторный эксперимент осуществляют на добровольной основе для выяснения уровня химико-аналитической компетентности лабораторий. В частности, периодически проводят международный межлабораторный эксперимент с участием ведущих лабораторий мира по определению диоксинов и родственных соединений. В нашей стране это делают редко. В последнее время межлабораторный эксперимент заменяют процедурой аккредитации аналитических лабораторий.

Для подтверждения компетентности лаборатории и ее аккредитации необходимы 0 :

- помещения и условия для анализа;
- соответствующее оборудование и реактивы;
- квалифицированный персонал;

- стандарты, методики и другая документация;
- стандартные образцы;
- руководство по качеству с изложением системы обеспечения качества анализа;
- положительные результаты при экспериментальной проверке компетентности лаборатории.

Остановимся несколько подробнее на организации работы по обеспечению качества результатов анализа (*образцовая лабораторная практика*). В это понятие входят все факторы, влияющие на качество работы лаборатории. Руководство по обеспечению качества должно распространяться на все структуры лаборатории и применяться во всех методиках анализа. Составной частью образцовой лабораторной практики является систематическая проверка и корректировка документации по обеспечению качества на основании опыта ее использования, а также новых достижений науки и техники. При следовании принципам образцовой лабораторной практики существенно облегчается внутрилабораторный и межлабораторный контроль, поскольку устанавливаются единые правила анализа и регистрации данных. Тем самым обеспечивается такая же надежность измерений, как и при аттестации методик. Конечно, в документах не обязательно фиксировать мелкие детали, но оптимальный вариант наиболее важных операций должен быть записан подробно. В частности, должны иметься инструкции по работе со стандартными веществами, предусматривающие регистрацию данных об их свойствах, методах получения, дате изготовления, способах обращения и хранения. С учетом высокой токсичности многих СОЗ следует иметь также инструкции по условиям хранения стандартных и исследуемых веществ и способам их захоронения или утилизации, чтобы не допустить вредного воздействия на человека и среду обитания.

При необходимости смешения, разведения, суспендирования или растворения анализируемых или эталонных веществ должны быть разработаны инструкции, предусматривающие проверку однородности растворов и стабильности веществ в различных матрицах, а также по периодической проверке их концентрации.

Так как при определении СОЗ приходится работать как с обычными концентрациями, так и с ультрамикроразбавлениями веществ, в лаборатории должны быть предусмотрены рабочие помещения четырех типов. Помещение первого типа предназначено для подготовки и первичной обработки образцов: измельчения, гомогенизации и т.д. В помещении второго типа выполняют работы по обогащению определяемого вещества в образце: экстракции, колоночной хроматографии, сорбционной очистке и др. В помещении третьего типа размещают точное и чувствительное оборудование, в том числе аналитические весы, электронные и оптические

приборы. Помещение четвертого типа предназначено для хранения анализируемых образцов при пониженной температуре (до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

В самом общем виде контроль качества результатов химического анализа должен обеспечивать:

- контроль случайных погрешностей (воспроизводимости);
- контроль систематических погрешностей (достоверности);
- контроль матричного эффекта в отношении воспроизводимости, достоверности и специфичности;
- контроль отклонений в пределах одной серии;
- установление причин отклонений и их устранение.

Таким образом, качество аналитической информации определяется тем, насколько эффективны, точны и сравнимы между собой методы отбора проб, пробоподготовки и измерения аналитического сигнала. Обнаружение статистических отклонений обычно сводится к выявлению этапов с максимальной погрешностью и разделению общей точности на отдельные составляющие. Если они известны, то не представляет труда выделить ту из них, которая в наибольшей степени влияет на общую точность. В этом случае задача заключается в улучшении метрологических характеристик метода, их сравнении с результатами других методов, т.е. она носит исследовательский характер.

Заметим, что способы оценки случайных погрешностей весьма разнообразны 30, 1– 3, хотя в основе большинства из них используют методы математической статистики. За норматив статистического контроля обычно принимают предельное значение контролируемого показателя для выборки контрольных измерений. Определяют численное значение этого показателя на основе всех результатов рассматриваемой выборки и в зависимости от полученной величины принимают решение о качестве анализа. При этом оценку среднего арифметического, стандартного отклонения генеральной совокупности и выборочного стандартного отклонения, как правило, выполняют при условии, что характер распределения результатов анализа подчиняется нормальному распределению Гаусса. Однако эта гипотеза выполняется не всегда. Причины отклонений могут быть:

- неизвестные источники погрешностей;
- нестабильность измерительной системы;
- источники погрешностей, не отвечающие нормальному распределению.

Последние характерны для современных приборов, сконструированных с применением цифровых технологий, в которых влияние случайных погрешностей сведено до минимального уровня, а доминируют погрешности, характерные для детектора. Так, фурье–спектрометры генерируют сигнал, подчиняющийся распре-

делению Пуассона 30. В таких приборах наиболее распространены так называемые «хвостовые распределения», которые в основной массе являются нормальными, но содержат «грязные» значения, отклоняющиеся от нормального распределения. Для их обработки применяют численные методы, *робастную* или непараметрическую оценку. В частности, моделирование вероятностных процессов позволяет осуществлять метод Монте-Карло. Однако численные методы пока не получили широкого распространения. Робастную же оценку, например методом итерационных повторно взвешенных наименьших квадратов, проводят так, чтобы она была эффективной, а допустимые отклонения от нормального распределения только в небольшой степени влияли на результаты анализа, т.е. они должны «сопротивляться» нарушениям классических предположений. Другими словами, контролируют те параметры, которые в разумных пределах следует поддерживать постоянными. Методика считается робастной, если среди возможных случайных причин ни одна не имеет значимо большего, чем остальные, влияния на результаты анализа. Следует заметить, что непараметрические методы во многих случаях проще классических и трудности с их внедрением связаны с традициями в образовании химиков-аналитиков.

Образцовая лабораторная практика включает также обязательное использование государственных стандартных образцов-эталонов и калибровочных смесей. К сожалению, отечественная промышленность не выпускает многих стандартных образцов, необходимых для проведения эколого-аналитического мониторинга СОЗ, прежде всего это касается ПХДД, ПХДФ, ПХБ и ПАУ. Особенно критическое положение сложилось с изотопно-мечеными стандартами для хромато-масс-спектрометрии. Такие стандарты можно закупить в фирмах (Канада),

Г. (Англия), и (Германия), Г. (США) и др. Обычные стандарты выпускаются ассоциацией «Эко-аналитика» (Москва), ООО «Экрос» (Санкт-Петербург), Уральским НИИ метрологии и др.

Как правило, стандартные образцы растворов СОЗ используют в качестве внутренних стандартов. Последние бывают двух видов: стандарты-имитаторы (суррогаты) и собственно внутренние стандарты. Стандарты-имитаторы применяют для установления концентраций определяемых веществ, моделируя их поведение в процессах пробоподготовки и измерения аналитического сигнала, и добавляют к образцу в процессе пробоподготовки. Собственно внутренние стандарты служат для контроля всех стадий анализа – от пробоподготовки до измерения, а также возможного изменения концентрации исследуемого вещества в ходе процесса. Например, если концентрации суррогата и собственно внутреннего стандарта

одинаковы, то они должны давать близкие по величине аналитические сигналы. Потеря определяемого вещества отражается на величине аналитического сигнала и в результате измерения вносится поправка.

### Литература

1. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеоиздат, 198 . 560 с.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
3. Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения). Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. 82 с.
4. Токсикометрия химических веществ, загрязняющих окружающую среду /Под ред. А.А. Каспарова, И.В. Саночкого. М: ГКНТ, 1986. 28 с.
5. n M.R., Ru . M. // . 1990. . 9. . 853-869.
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб: Теза, 1999. 623 с.
7. Клюев Н.А. Эколого-аналитический контроль стойких органических загрязнений в окружающей среде. М.: Джеймс, 2000. 8 с.
8. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992. 288 с.
9. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. М.: Центр экологических проблем, 1991. 370 с.
10. М и . // . 1972. . 178, 059. . 388- 80.
11. Оксенгендлер Г.И. Яды и организм. Проблемы химической опасности. СПб: Наука, 1991. 320 с.
12. Антонюк В.В. Оценка состояния здоровья населения с учетом влияния неблагоприятных факторов окружающей среды. Автореф. дисс. канд. мед. наук. М., 1995. 2 с.
13. Башарова Г.Р. Медико-биологические последствия воздействия диоксинов. Автореф. дисс. канд. мед. наук. М., 1996. 26 с.
14. Бритвин А.А. Состояние репродуктивной системы мужчин, длительно проживающих на загрязненной полихлорированными углеводородами территории. Автореф. дисс. канд. мед. наук. Самара, 2000. 23 с.
15. Никитина Т.Р. Иммунодиагностические критерии диоксиновой интоксикации. Автореф. дисс. канд. мед. наук. Самара, 1998. 2 с.
16. Попова А.Ю. Влияние загрязнения окружающей среды хлорированными бифенилами на неспецифическую резистентность и поствакцинальный иммунитет. Автореф. дисс. канд. мед. наук. М., 1997. 2 с.
17. Ревич Б.А. Последствия воздействия стойких органических загрязнений на здоровье населения. М.: Джеймс, 2000. 8 с.
18. Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д. и др. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. 270 с.

19. Румак В.С., Позняков С.П. и др. // Диоксины – суперэкоксиканты XXI века. Медико-биологические проблемы. Инф. вып. № . М.: ВИНТИ, 1998. 111 с.
20. Филатов Б.Н. и др. Диоксин: медико-экологические аспекты (тревоги сегодня, трагедии завтра). М: Джеймс, 1997. 131 с.
21. Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А. и др. Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001. 212 с.
22. Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов. Женева: ЮНЕП, 2001. 20 с.
23. ПХБ трансформаторы и конденсаторы: от эксплуатации и регламентирования до реклассификации и удаления. Женева: ЮНЕП, 2002. 68 с.
24. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Кимстач В.А. и др. //Журн. Российского хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1993. Т. 37, № . С. 8-20.
25. Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А. //Системы эколого-аналитического контроля в действии. М.: Фолиум, 199 . 6 с.
26. Нейман Е.Я. //Журн. эколог. химии. 1993. Т. 2, № 1. С. 59-67
27. Нейман Е.Е., Меркушев И.А., Сотсков Ю.П. // Там же. № . С. 351-358.
28. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. М.: Мир, 1987. 29 с.
29. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб: Анатолия, 2002. 755 с.
30. Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстнер Л. Обеспечение качества результатов химического анализа. М.: Наука, 1993. 167 с.
31. Зенкевич И.Г. // Журн. эколог. химии. 1993. Т. 2, № . С. 287-293.
32. Бродский Е.С., Клюев Н.А., Русинов В.Л., Уломский Е.Н. // Аналитика и контроль. 1999. № 3. С. 9-53.
33. Клюев Н.А. // Диоксины – суперэкоксиканты XXI века. Проблемы. Инф. вып. № 1. М.: ВИНТИ, 1997. С. 8 -101.
34. Клюев Н.А. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 2. С. 163-172.
35. Нейман Е.Я., Меркушев И.Я., Эман В.Е. // Там же. 199 . Т. 9, № 9. С. 937-9 0.
36. Панева В.И. // Аналитика и контроль. 1999. № 2. С. 55-59.
37. Петросян В.С. // Природа. 2000. № 2. С. 13-19.
38. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. // Там же. 1985. № 3. С. 3-15.
39. Худoley В.В. Токсикология диоксинов. М.: Джеймс, 2000. 39 с.
40. Система аккредитации аналитических лабораторий (центров) // Метрология. 1993. № 6. С. 1- 0.
41. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 199 . 268 с.
42. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 198 . 168 с.
43. Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1989. 200 с.

## Глава 2

### Приоритетные загрязнители

Опасность СОЗ в значительной мере предопределяется их способностью к кумуляции, поэтому различные заболевания могут развиваться спустя длительные сроки после воздействия на организм тех или иных веществ. Отдаленными последствиями такого воздействия являются пороки развития, уродства и наследственные болезни.

Обычно опасность химических соединений характеризуют величиной минимально действующей, или пороговой, дозы (концентрации) вещества, которая при однократном (остром) или многократном (хроническом) воздействии вызывает явные, но обратимые изменения в живых организмах. Ее обозначают соответственно  $Lim_{ac}$  и  $Lim_{ch}$  [1]. Летальные (смертельные) дозы, вызывающие гибель 50 % и 100 % подопытных животных, называют среднесмертельными и абсолютно смертельными дозами (концентрациями) –  $DL_{50}$  и  $DL_{100}$  ( $CL_{50}$  и  $CL_{100}$ ) соответственно. Применительно к высокоотоксичным веществам токсичность ( $T$ ) определяют по формуле Габера, которая не учитывает последствий метаболизма ксенобиотиков и кумулятивного эффекта:

$$T = CtV/g,$$

где  $C$  – концентрация, мг/л;  $t$  – продолжительность воздействия, мин;  $V$  – объем легочной вентиляции, л;  $g$  – масса тела, кг.

В качестве одной из форм выражения эффективной токсичности химических веществ применяют коэффициент возможного ингаляционного отравления (КВИО) – отношение максимально достижимой концентрации вещества в воздухе при 20 °С к средней смертельной концентрации для белых мышей при экспозиции 120 мин.

Опасность химических веществ характеризуют и величиной зоны острого токсического действия:  $CL_{50}/Lim_{ac}$ . Чем больше эта величина, тем безопаснее вещество. Другой показатель – зона хронического действия:  $Lim_{ac}/Lim_{ch}$ . Ее увеличение свидетельствует о возрастании опасности скрыто развивающейся хронической интоксикации при выраженных кумулятивных свойствах вещества.

В нашей стране, согласно ГОСТ 12.01.007-76, все вредные вещества по степени опасности разделены на 4 класса: I – чрезвычайно опасные, II – высоко опасные, III – умеренно опасные, IV – мало опасные (табл. 2.1) [2]. Наряду с классификацией веществ по степени опасности в воздухе рабочей зоны существуют их классификации по степени опасности в воде водоемов и экологогигиеническая [3].

**ТАБЛИЦА 2.1. Классы опасности веществ по степени воздействия на организм в воздухе рабочей зоны**

Показатель	Класс опасности			
	I	II	III	IV
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	< 0,1	0,1 – 1,0	1,1 – 10,0	> 10,0
DL <sub>50</sub> , мг/кг:				
при введении в желудок	< 15	15 – 150	151 – 5000	> 5000
при нанесении на кожу	< 100	100 – 500	501 – 2500	> 2500
CL <sub>50</sub> в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	< 500	500 – 5000	5001–50000	> 50000
Коэффициент возможного ингаляционного отравления	> 300	300 – 30	29 – 3	< 3
Зона острого действия	< 6,0	6,0 – 18,0	18,1 – 54,0	> 54,0
Зона хронического действия	> 10,0	10,0 – 5,0	4,9 – 2,5	< 2,5
Пороговая концентрация, мг/л:				
острого действия	< 0,01	0,01 – 0,1	0,11 – 1,0	> 1,0
хронического действия	> 10	10 – 5	4,9 – 2,5	< 2,5

Стойкие органические загрязнители не попадают ни под одну из этих классификаций, поскольку большинство из них уже в малых дозах обладают мощным токсическим эффектом и могут оказывать мутагенное, тератогенное и канцерогенное действие на человека и животных [4,5]. Для понимания механизма действия СОЗ на живые организмы, обеспечения профилактики интоксикаций и реабилитации населения необходимо знание их кумулятивных свойств.

### 2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

В окружающей среде присутствуют сотни различных химических соединений, но для любых, даже самых «чистых» регионов или стран, определяется перечень наиболее опасных именно для данного региона загрязняющих веществ (*приоритетных загрязнителей*) [6,7]. Для них характерны высокая токсичность, способность к накоплению в трофических цепях, устойчивость в окружающей среде. Среди показателей токсичности – определяющие: канцерогенность, мутагенность, репродуктивное здоровье и эндокринный статус человека, нервно-психическое развитие детей и др. Около 60 таких веществ вошли в различные списки, предусматривающие ограничение их распространения в соответствии со Сток-

гольмской конвенцией\*, перечнем к Соглашению Париж-Осло по защите морской окружающей среды и северо-восточной части Атлантики, Программой минимизации отходов Агентства США по охране окружающей среды и др. Если обобщить эти списки, то получится следующий перечень приоритетных химических загрязнителей:

- *пестициды* – альдрин, хлордан, ДДТ, дильдрин, эндрин, гепта-хлор, мирекс, хлордекон, эндосульфат, токсафен, гексахлорциклогексан, линдан, гептахлорэпоксид, атразин;
- *промышленные вещества* – полихлорированные бифенилы (ПХБ), гексабромбифенил, пентахлорфенол, октил- и нонил-фенолы, пентахлорнитробензол, фталаты, 1,2-, 1,3- и 1,4-дихлорбензолы, 1,2,4-трихлорбензол, 1,2,4,5-тетрахлорбензол, пента- и гексахлорбензолы, хлорированные насыщенные углеводороды (хлорпарафины);
- *побочные продукты* – полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- *органические соединения металлов* – ртути, свинца и олова.

С 2001 г. эксперты из различных стран на региональных рабочих совещаниях определяют приоритетные списки загрязняющих веществ для каждой страны, а также для 8 географических зон. В 2002–2003 годах сформирован новый список приоритетных загрязнителей. Российские эксперты такой список разрабатывают по трем из 12 регионов, на которые поделен земной шар, а именно, по европейскому, североазиатскому и арктическому.

Из приведенного списка приоритетных загрязнителей 12 веществ («грязная дюжина») входят в число *стойких органических загрязнителей* (СОЗ) – альдрин, дильдрин, эндрин, хлордан, мирекс, ДДТ, гексахлорбензол, токсафен, гептахлор, ПХБ, ПХДД, ПХДФ. При этом только ПХДД и ПХДФ не используют в промышленности и сельском хозяйстве; они образуются как примеси при производстве хлорсодержащей химической продукции, в процессах термического уничтожения промышленных и бытовых отходов, при производстве целлюлозы и др. Многие СОЗ имеют высокую токсичность, персистентность (устойчивость к внешним воздействиям), способность к биоаккумуляции и биоконцентрированию. В феврале 2003 г. ООН расширила список стойких органических загрязнителей до 28 наименований, включив в него гексабромбифенил, органические соединения свинца олова и ртути, полициклические ароматические углеводороды, хлордекон, эндосульфат, атразин, гексахлорциклогексан (ГХЦГ), пентахлорфенол,

---

\* СОЗ – стойкие органические загрязнители.

хлорированные насыщенные углеводороды (хлорпарафины), фталаты, октил- и нонилфенолы и др.

Большинство СОЗ запрещены к использованию. Так, полихлорированные бифенилы (ПХБ) запрещены в большинстве стран Европы, в США, Японии с 70-х годов прошлого века. Производство и применение ПХБ было запрещено и в СССР (с 1978 г.). Однако в мае 1995 г. при обсуждении проблемы СОЗ на Совете Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) делегация России заявила о том, что из-за большой территории наша страна нуждается в мощных трансформаторах и конденсаторах и пока не может заменить в них ПХБ на другие вещества. Несмотря на то, что использование многих СОЗ достаточно давно (порядка 10-15 лет) запрещено, их содержание в природных средах и биоте остается высоким и во многих случаях опасным для человека. Например, в почвах центральных областей России среднее содержание ДДТ составляет 0,2 – 0,9 мкг/кг, а ПХБ – 0,2 нг/кг. Вследствие трансграничных переносов СОЗ их присутствие можно ожидать в любых частях света, причем высокая персистентность этих соединений практически исключает возможность детоксикации за счет процессов метаболизма.

Наряду с СОЗ к приоритетным загрязнителям относят также некоторые вещества, имеющие неорганическую природу. Это так называемые *тяжелые металлы* (ТМ). Данный термин явно неправильный, так как в химии тяжелыми металлами называют те металлы, которые в определенных условиях образуют осадки при пропускании сероводорода через водные растворы их солей. Точнее было бы называть их *токсичными металлами*. К ним относят металлы, которые не являются жизненно необходимыми. Присутствие тяжелых металлов в живых организмах даже в малых дозах приводит к нарушению их функций. Почти 70 % тяжелых металлов попадают в организм человека с пищей. Поэтому во всем мире их содержание контролируется в пищевых продуктах (**Codex Alimentaris**). В России этот контроль осуществляют службы Госкомсанэпиднадзора. В число контролируемых металлов входят восемь токсичных элементов: ртуть, кадмий, мышьяк, медь, олово, свинец, цинк, железо. В нашей стране дополнительно контролируют еще семь элементов: сурьму, никель, селен, хром, алюминий, фтор, иод, для которых существуют гигиенические нормативы [8]. Их влияние на природу и человека описано во многих монографиях и статьях, например [4,9,10].

В список приоритетных экотоксикантов необходимо включить также вещества, которые при определенных условиях (температура, давление, действие света и т.п.) могут образовывать замещенные ПХДД, ПХДФ, ПХБ и ПАУ. Обычно такие соединения легко трансформируются в природной среде вследствие процессов гидро-

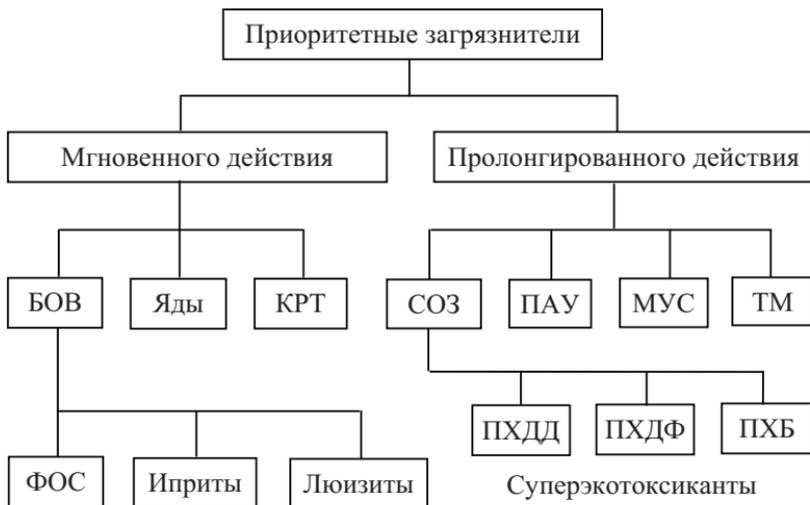


Рис. 2.1. Классификация приоритетных загрязнителей

лиза, реакций восстановления или окисления, фотохимических превращений. Их объединяют общим термином – *малоустойчивые органические соединения* (МУС). Они поступают в окружающую среду при производстве галогенированных фенолов, анилинов, полигалогенированных бензолов, нафталинов, бифенилов, хлоралифатических соединений, растворителей, полимеров, пестицидов (и при их применении в сельском хозяйстве), а также при использовании хлорсодержащих веществ в коммунальном хозяйстве и в производстве катализаторов и неорганических материалов. Все они относятся к экотоксикантам пролонгированного действия.

К приоритетным загрязнителям, оказывающим мгновенное действие на теплокровных, относят синтетические яды, боевые отравляющие вещества (БОВ) и компоненты ракетных топлив (КРТ). БОВ определены списками № 1, 2 и 3 Конвенции о запрещении химического оружия [11]. Многие компоненты ракетных топлив также имеют высокую острую токсичность и способны вызывать у человека и животных поражения за весьма ограниченное время воздействия (практически мгновенно).

Рассмотренный перечень приоритетных загрязнителей умышленно ограничен. В представленной на рис. 2.1 классификации приведены в основном те вещества, при идентификации и оценке содержания которых требуются специально разработанные методики, прецизионная научная аппаратура и специалисты–аналитики

высокого класса. Как правило, указанные требования не могут быть выполнены в большинстве лабораторий Инспекции государственного аналитического контроля Министерства природных ресурсов Российской Федерации и Госкомсанэпиднадзора. Имеющиеся в этих ведомствах методики и приборы позволяют определять в лучшем случае 40 % подлежащих контролю приоритетных загрязнителей [12].

В отдельную группу *суперэкоотоксикантов* выделяют соединения, которые имеют исключительно высокую токсичность и представляют наибольшую опасность для человека – ПХДД, ПХДФ, а также некоторые (копланарные и полупланарные)\* ПХБ. В число суперэкоотоксикантов входят не все конгенеры\*\*, а только высокотоксичные. К таким соединениям принадлежат 7 представителей ПХДД, 10 – ПХДФ и 11(12) – ПХБ. Каждый из представителей этой группы соединений имеет коэффициент токсичности (I-TEF или WHO-TEF), рассчитанный относительно 2,3,7,8-ТХДД. Сумма концентраций всех 28 (29) суперэкоотоксикантов, умноженных на свой коэффициент токсичности, позволяет рассчитать уровень загрязнения объекта этими веществами по сравнению с ПДК для данной матрицы (воздух, вода, почва и др.).

Выделение суперэкоотоксикантов в отдельную группу зачастую связано не столько с высокой токсичностью некоторых конгенов, сколько с условиями их аналитического определения, так как пределы обнаружения для них на 3–6 порядков ниже по сравнению с таковыми для других приоритетных СОЗ. В эту же группу необходимо включить 16 ПАУ, для которых также рассчитаны коэффициенты токсичности [13]. Отнесение отдельных СОЗ к суперэкоотоксикантам достаточно условное.

Для всех суперэкоотоксикантов характерны следующие особенности [4,5]:

- свержакумуляция в живых организмах, что не позволяет установить научно обоснованные значения их ПДК;
- токсичные дозы, соизмеримые с пределами обнаружения аналитическими методами;
- низкие концентрации, что затрудняет прогнозирование последствий их воздействия на окружающую среду и человека;
- трудности аналитического определения, поэтому в большинстве стран они не входят в списки наиболее опасных загрязнителей, подлежащих обязательному контролю.

---

\* Копланарность – расположение циклов в бис-системах с ароматическими ядрами в одной плоскости.

\*\* Конгенер – термин, близкий к понятию «изомер положения», который применяют для обозначения числа и расположения атомов галогенов в цикле для веществ ряда ПХБ, ПХДД, ПХДФ и др.

Совершенно ясно, что для суперэкоотоксикантов необходима своя классификация, которая позволила бы сравнить их воздействие на человека с воздействием других стойких органических загрязнителей. Однако мировая практика ориентируется в основном на изучение непосредственного биологического воздействия конкретных соединений с установлением для них ПДК по острой токсичности, что недостаточно для оценки кумулятивных свойств и отдаленных последствий воздействия суперэкоотоксикантов. Изучение ответных реакций живых организмов на воздействие суперэкоотоксикантов показало, что суммарный эффект такого воздействия адекватен эффекту комбинированного действия двух и более веществ, вызывающих мутагенное, канцерогенное, тератогенное воздействие, и приводит, как правило, к подавлению иммунитета, поражению внутренних органов и истощению организма.

Аналогичное воздействие могут оказывать и другие СОЗ, менее опасные по степени воздействия на организм, либо продукты их метаболизма. Некоторые исследователи относят к суперэкоотоксикантам вещества из класса «чрезвычайно опасных» с границами токсичности  $DL_{50} < 0,15$  мг/кг,  $CL_{50} < 5$  мг/м<sup>3</sup> и ПДК  $< 0,001$  мг/м<sup>3</sup> [3]. По мнению Кунцевича [14] к суперэкоотоксикантам следует отнести вещества, для которых характерны «парадоксальные» зависимости чувствительности живых существ к воздействию токсичных соединений, когда увеличение дозы приводит сначала к повышению, а затем к снижению токсического эффекта. В частности, в зависимости от дозы при поступлении в организм человека полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) оказывают индуцирующий или ингибирующий эффект на ферменты. Именно наличие таких зависимостей позволяет отнести то или иное соединение к суперэкоотоксикантам. На основании этой предпосылки была установлена зависимость «доза–эффект» для суперэкоотоксикантов (рис. 2.2), которая описывается выражениями

$$P = \frac{(D/X)^n \frac{1}{1+(D/Z)^k} + (D/Y)^m}{1+(D/X)^n \frac{1}{1+(D/Z)^k} + (D/Y)^m},$$

$$\lg Z = \lg X + \frac{3,1}{m/n+k} \lg(Y/X).$$

где  $D$  – доза вещества, мг/кг;  $X, Y$  – среднесмертельные дозы в первой и второй фазах;  $Z$  – среднеэффективная антидотная доза;  $n, m, k$  – коэффициенты интенсивности прироста эффекта.

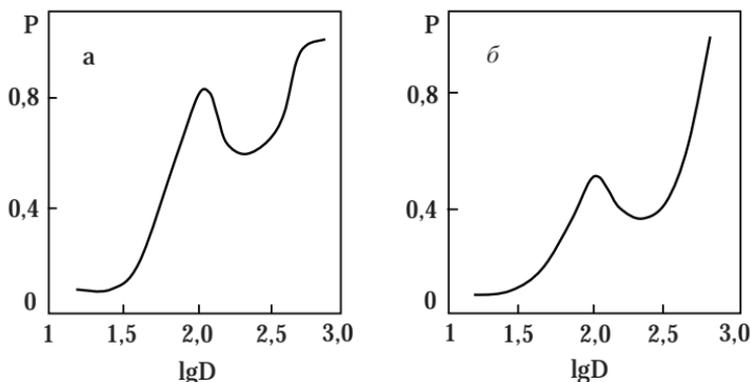


Рис. 2.2. Двухфазные дозовые зависимости (композиция на основе диметилбензантрацена) на 45-е сутки для крыс (а) и мышей (б)

В каждом конкретном случае значения коэффициентов  $n$ ,  $m$ ,  $k$ ,  $X$  и  $Y$ , а также среднеквадратичное отклонение рассчитывают методом множественной регрессии.

Существуют также классификации суперэкотоксикантов по их канцерогенному действию [15]. Как правило, к канцерогенам относят вещества, воздействие которых достоверно увеличивает частоту возникновения опухолей (доброкачественных и/или злокачественных) в популяциях человека и/или животных и/или сокращает период развития этих опухолей.

Обычно химические канцерогены классифицируют согласно их природе и структуре [16]:

- полициклические ароматические углеводороды и их гетероциклические соединения;
- ароматические азосоединения;
- нитрозамины и нитроамины;
- металлы, металлоиды и неорганические соли.

Недостатки этой классификации очевидны, поскольку не все вещества представленных групп обладают канцерогенностью. Не исключается и возможность того, что другие соединения могут вызывать возникновение и развитие опухолей.

Иногда химические канцерогены классифицируют в зависимости от характера их действия на организм:

- вещества местного действия, вызывающие опухоли на месте аппликации, например бенз(а)пирен;
- агенты селективного действия, вызывающие опухоли определенной локализации, например винилхлорид;

- вещества множественного действия, индуцирующие опухоли различной морфологической структуры в разных органах и тканях, например 2-ацетиламинофлуорен.

Подобное деление достаточно условно, так как в зависимости от метода введения в организм или времени экспозиции, объекта исследования и дозы канцерогена может меняться локализация опухолей и их морфология.

Интерес представляет попытка классификации канцерогенных веществ по степени их опасности для человека [17]. В данном случае уровень риска зависит от «силы» канцерогенного действия. Согласно этой классификации все канцерогены делятся на 4 категории:

- вещества с доказанной канцерогенностью в опытах с животными и в эпидемиологических наблюдениях;
- химические агенты с «сильной» канцерогенностью, т.е. способные вызывать опухоли у нескольких видов лабораторных животных при разнообразных способах введения;
- вещества, которые в эксперименте вызывают опухоли лишь у 20–30 % животных;
- агенты с «сомнительной» активностью, которые дают противоречивые результаты.

Классификацию химических соединений в зависимости от онкогенной опасности разработало и Международное агентство изучения рака (МАИР). Согласно критериям МАИР все химические вещества по степени их влияния на развитие опухолей у человека также делятся на 4 группы [18]:

- вещества, для которых имеются безусловные доказательства опасности возникновения опухолей у человека, т.е. убедительные эпидемиологические данные;
- вещества, которые с меньшей степенью доказанности канцерогенны для человека (ДДТ, ПХБ, нитропирены, нитрозодизетилмин и др.);
- вещества, которые не могут быть достоверно классифицированы в отношении канцерогенного риска для человека (ПХДД, ПХДФ и др);
- вещества, для которых существуют убедительные доказательства отсутствия канцерогенной опасности, например капролактамы.

Данная классификация носит рекомендательный характер. Ряд стран, в том числе и Россия, приняли свои национальные перечни канцерогенных веществ. В нашей стране в основу такого перечня положены рекомендации МАИР, адаптированные к требованиям отечественной практики и имеющие большую конкретность в отношении оценки канцерогенного риска [19].

## 2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИОРИТЕТНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ. СОДЕРЖАНИЕ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ И ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

Наибольшую опасность среди СОЗ представляют высокотоксичные хлорсодержащие органические соединения (ХОС) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Наряду с ними к приоритетным загрязнителям относят и некоторые другие вещества, но мы не ставили своей целью дать их подробное описание. Эколого-аналитический мониторинг тривиальных загрязнителей достаточно подробно рассмотрен в литературе [20–27]. Изложение материала задумано таким образом, чтобы основное внимание читателя было сконцентрировано на главных представителях СОЗ, которые вызывают наибольшую тревогу ученых и общественности.

### 2.2.1. ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

По данным ученых, **60 %** всех гербицидов, **90 %** фунгицидов и **30 %** инсектицидов вызывают опухоли у животных [1]. Большинство из этих веществ помимо высокой токсичности имеют ярко выраженные кумулятивные свойства, последствия которых проявляются в изменении иммунологического статуса живых организмов, мутагенных и тератогенных эффектах.

Несмотря на то, что многие из хлорсодержащих пестицидов (ХОП) запрещены к применению, в хранилищах остались неизрасходованные запасы, а почва загрязнена ими. Так, концентрации ДДТ и ПХБ во взвешях российских рек достигают соответственно **26,6** и **2,75** мкг/г сухой массы. В результате выпадения ХОП с атмосферными осадками и выноса их речными водами они накапливаются в донных осадках и морских водах, перемещаются по водным и наземным трофическим цепям и аккумулируются в водной фауне, травоядных, рыбающих и хищных птицах и животных. Например, в тканях различных видов тюленей в Белом море было обнаружено от **260** до **6400** мкг/кг ДДТ, **1,3** – **56** мкг/кг эндрина, **11** – **191** мкг/кг мирекса, **380** – **930** мкг/кг токсафена. В печени северных оленей содержание гексахлорбензола составляет **0,09** – **7,6** мкг/кг, что в **10** раз выше, чем у тех же животных в Канаде или на Шпицбергене.

ХОП обнаруживают также в продуктах питания. Как утверждают эксперты, в США остаточные концентрации хлорсодержащих пестицидов обнаруживают примерно в **20 %** пищевых продуктов, причем достаточно часто в одном продукте могут присутствовать более пяти разных ХОП. При потреблении полного суточного рациона продуктов питания, включая яйца, мясо, молоко, рыбу,

**ТАБЛИЦА 2.2. Допустимые суточные дозы (ДСД) потребления человеком стойких органических загрязнителей (по данным ВОЗ)**

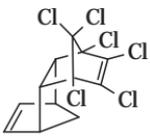
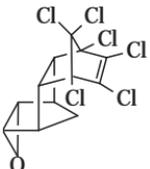
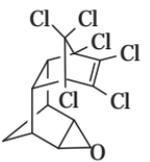
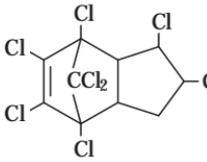
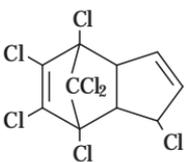
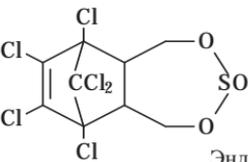
СОЗ	ДСД, мкг/кг массы тела	СОЗ	ДСД, мкг/кг массы тела
Диоксины	1 – 4 пг	ПХБ	1
ДДТ	5	Гептахлор	0,5
Линдан	12,5	Хлордан	0,05
Альдрин	0,1	Мирекс	0,07
Дильдрин	0,1	ГХБ	0,6
Эндрин	0,1	Токсафен	0,2

фрукты, овощи и картофель, с уровнем загрязнения, не превышающим допустимых пределов, взрослый американец может получить такое количество ДДТ, которое в 90 раз превышает установленный безопасный уровень (табл. 2.2). Сельскохозяйственные рабочие и жители сел получают отравления при опылении полей, при использовании хлорорганических пестицидов в домашнем хозяйстве, употреблении загрязненной воды для питья.

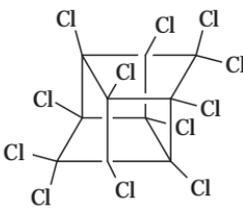
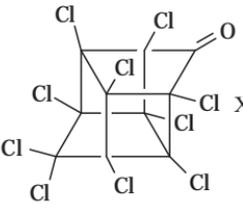
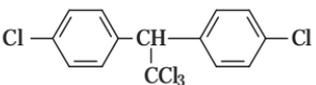
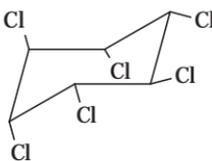
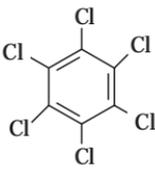
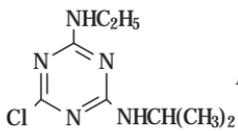
Загрязнение окружающей среды и пищевых продуктов ХОП является классическим примером того, насколько осторожным должно быть вмешательство человека в природные процессы. Большинство хлорорганических пестицидов крайне медленно разлагаются под влиянием физических, химических и микробиологических факторов, накапливаясь в опасных количествах в живых организмах. Период полураспада в почве для большинства из них превышает 1,5 года, а для ДДТ и дильдрин – 15–20 лет.

Обычно хлорорганические пестициды представляют собой твердые вещества, имеющие высокую термическую стабильность и плохую растворимость в воде (табл. 2.3), но хорошую растворимость в органических растворителях и жирах. Несмотря на низкое давление насыщенных паров ХОП испаряются с поверхности почвы и воды. При концентрации ДДТ в почве 10 мкг/г и температуре 30 °С средняя скорость испарения составляет  $6,3 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-5}$  мг/(см·ч) [28]. Особенно большие количества пестицидов попадают в атмосферу при использовании сельскохозяйственной авиации. С воздушными потоками они переносятся на тысячи километров. Так, фоновые концентрации гексахлорциклогексана (ГХЦГ) в атмосферном воздухе над Атлантическим и Тихим океанами составляют 0,4–0,6 нг/м<sup>3</sup> [29], а ДДТ – 0,03–1 нг/м<sup>3</sup>. Максимальные концентрации хлорорганических пестицидов в воздухе обнаруживаются в теплый период года с пиковыми значениями весной и осенью. В последние годы наблюдается уменьшение содержания ХОП в

**ТАБЛИЦА 2.3. Физико-химические свойства хлорорганических пестицидов [30,31]**

Соединение	$t_{пл}$ , °C	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Растворимость, г/л		
			в воде	в орг. р-лях	
	Альдрин	104–105	1,6	0,1– 0,7	11–398
	Дильдрин	172–176	1,54	0,5	45–189
	Эндрин	240	1,54–1,56	0,6	-
	Хлордан	-	1,69–1,70	0,1	45–189
	Гептахлор	95–96	1,6	0,1	45–106
	Эндосульфан	108–109	1,6	6	-

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	
	Мирекс	485	-	$1 \cdot 10^{-4}$	72-143
	Хлордекон	350	-	$1 \cdot 10^{-4}$	95-140
	ДДТ	109	1,56	0,01	22-890
	Линдан ( $\gamma$ -ГХЦГ)	112,8	-	0,01	11- 435
	Гексахлорбензол (ГХБ)	231	-	$1 \cdot 10^{-4}$	-
	Атразин	173-175	-	0,07	
Гексахлорциклогексан (ГХЦГ)		114-315	-	0,025	11-435
Токсафен (смесь полихлоркамфенов)		70-95	1,63	0,003	-

атмосфере стран Европы, Северной Америки и европейской части России [30].

Из-за высокой гидрофобности большинство ХОП не способны накапливаться в растительности через корневую систему, но зато хорошо поглощаются листьями из воздуха [31]. Они адсорбируются также органическим веществом почвы или донным илом и за счет этого перемещаются с поверхностными водами. Степень адсорбции ХОП уменьшается в ряду почва > донные отложения > суспесь > песок. Подробно эта проблема описана в монографиях [28,31,32].

По своим химическим свойствам ХОП в обычных условиях довольно инертны и практически не разлагаются в воде под действием кислот и щелочей. Наиболее распространенные механизмы разрушения ХОП в окружающей среде – фотохимические реакции и процессы метаболизма с участием микроорганизмов. Скорость фотохимического распада и состав продуктов зависят от свойств среды, в которой протекает данный процесс. Так, при УФ-облучении в течение 48 ч ДДТ разлагается с образованием ДДЭ, ДДД и кетонов [31]. При этом ДДЭ превращается в другие хлорорганические соединения, среди которых обнаружены и ПХБ. Ряд исследователей считает, что в итоге фотохимического разложения многих ХОП образуются одни и те же вещества – ПХБ. Очевидно, что в разных климатических условиях фотохимические процессы протекают с различной интенсивностью. Кроме того, некоторые ХОП настолько устойчивы, что практически не подвергаются фотохимическому разложению.

Метаболизм ХОП под действием микроорганизмов осуществляется путем использования ими органического углерода в качестве пищи и катализируется ферментами. При этом образуются различные вещества, некоторые из которых могут оказаться более опасными для живых организмов, чем их предшественники [28].

Эмиссия ХОП в окружающую среду зависит от их содержания в атмосферных осадках [29]. Обобщенные данные о концентрациях некоторых ХОП в дождевой воде фоновых районов в начале 90-х годов XX века приведены в табл. 2.4. Анализ представленных результатов показывает, что загрязнение атмосферных осадков носит ярко выраженный региональный характер. При этом диапазон среднегодовых концентраций составляет 10–50 нг/л, что на порядок выше, чем на североамериканском континенте [30].

Загрязнение водных объектов ХОП обусловлено главным образом поверхностным стоком загрязняющих веществ, а также их осаждением из атмосферы. Попадая в водоемы, ХОП сравнительно быстро перераспределяются между водой и донными отложениями. Многолетние наблюдения свидетельствуют о тенденции к постепенному уменьшению содержания ДДТ в поверхностных водах.

**ТАБЛИЦА 2.4. Средние данные многолетних измерений концентраций ХОП в атмосферных осадках, поверхностных водах и донных отложениях [29]**

Район наблюдения	Атмосферные осадки, нг/л		Поверхностные воды, нг/л		Донные отложения, нг/г	
	ГХЦГ	ДДТ	ГХЦГ	ДДТ	ГХЦГ	ДДТ
Астраханский заповедник	28	66	24	34	96	6
Березинский заповедник	38	69	18	48	8	4
Кавказский заповедник	53	83	53	84	13	9
Приокско-Террасный заповедник	54	77	41	47	6	6
Центрально-Лесной заповедник	7	49	7	57	9	12
Баргузинский заповедник	30	49	38	59	-	-
Боровое	78	74	45	39	1,7	0,5
Сихотэ-Алиньский заповедник	42	36	2	18	-	-
Чаткальский заповедник	186	16	20	8	-	-

Средние концентрации ХОП в реках и озерах фоновых районов России составляют 10–60 нг/л (табл. 2.4) [29], причем более загрязненными являются равнинные водоемы. Пути миграции ХОП в водных экосистемах и механизмы их превращений рассмотрены в работах [29,30-33]. Установлено, что, с одной стороны, существенная часть ХОП поглощается гидробионтами, а с другой – они сорбируются на взвешенных в воде частицах ила и оседают на дно водоемов, где сохраняются десятки и даже сотни лет. Максимальные концентрации ХОП в поверхностных водах наблюдаются в периоды половодья. В донных отложениях они содержатся на уровне 2–13 нг/г сухой массы. Выделяются лишь данные по содержанию ХОП в илах дельты Волги, что связывают с массовым применением этих препаратов во второй половине прошлого века в прилегающих сельскохозяйственных районах и с выносом ила с паводковыми водами.

Почва также является местом накопления ХОП, что связано как с интенсивностью их применения в сельском хозяйстве, так и с атмосферным переносом. В результате около 20 % плодородных почв России загрязнено на долгие годы ДДТ. При норме 0,1 мг/кг во многих местах содержание ДДТ в почве выше в 5–10 раз, а в районах выращивания риса это превышение достигает 50–85 раз. Обширные данные о загрязнении почв ХОП приведены в литературе [28,29,30]. Фоновые концентрации ХОП в почвах России не превышают средних значений для почв североамериканского континента.

нента и Европы. Самые высокие концентрации ХОП в почве наблюдаются в странах Азии, особенно в Индии и Китае, что является результатом интенсивного применения пестицидов в этих странах. По данным **Farm Chemicals Handbook** за 2001 г. в Индии и Китае до настоящего времени производится и применяется ДДТ.

Для млекопитающих, как и для птиц, ХОП особенно опасны из-за влияния на репродуктивную функцию. Проникновение хлорорганических пестицидов в эмбрионы приводит к понижению их жизнеспособности. Некоторые ХОП способны нарушать структуру генетического аппарата. При высокой устойчивости в окружающей среде и широком распространении поведение ХОП во многом аналогично поведению радионуклидов. Судя по имеющимся данным, загрязнение природных объектов ХОП может привести как к гибели животных, так и к патологии их внутренних органов – печени, почек, сердца, а также к мутагенным и эмбриотоксическим эффектам.

Эксперты МАИР оценили канцерогенный риск ХОП. К группе **3** (неклассифицируемые на основании существующих сегодня данных) отнесены альдрин, дильдрин, эндрин, гептахлор. Хлордан, токсафен, ДДТ, мирекс и гексахлорбензол вошли в группу **2Б** (возможные канцерогены для человека). Все это явилось причиной того, что при рассмотрении гигиенических критериев состояния окружающей среды были установлены довольно жесткие нормативы по содержанию ХОП в природных объектах (табл. 2.5).

В отличие от наземных животных, для которых основным путем поступления ХОП является трофический, для гидробионтов источник ХОП – загрязненный водоем. Так, в большинстве рыб пресноводных водоемов Европы содержание ДДТ находится на уровне **0,03–1 мг/кг** [30]. При исследовании экосистемы озера Мичиган (США) была обнаружена следующая градация накопления ДДТ: донный ил – **0,014 мг/кг**, ракообразные – **0,41 мг/кг**, рыбы – **3–6 мг/кг**, жировая ткань чаек – свыше **200 мг/кг**. Биоаккумуляция ДДТ в системе вода – зоопланктон – рыба – подкожный жир нерпы для озера Байкал рассмотрена в [33]. Коэффициент накопления для цепочки вода – подкожный жир нерпы равен **106**. Конечно, накопление ХОП в рыбе не обязательно приводит к ее гибели, однако загрязненная рыба – один из основных источников поступления этих веществ в организм человека, что может привести к различным заболеваниям, в частности, вызвать рак печени. Некоторые исследователи [34] предлагают считать рыб индикатором загрязнения водных экосистем. В частности, определение содержания ДДТ в балтийской салаке показало, что хлорированные углеводороды прочно вошли в состав всех звеньев экосистемы Балтийского моря, хотя в отличие от Северного моря пестициды альдрин и дильдрин, в рыбах обнаружены не были.

**ТАБЛИЦА 2.5. Значения гигиенических нормативов для ХОП [30]**

Норматив	ГХЦГ	Линдан	Альдрин	Гептахлолор	ДДТ
<i>Воздух</i>					
ПДК, мг/м <sup>3</sup>					
максимально-разовая	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
среднесуточная	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	-	<b>0,0002</b>	<b>0,0005</b>
<i>Вода</i>					
ПДК, мг/л*	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,002</b>	<b>0,05</b>	<b>0,1</b>
<i>Почва</i>					
ПДК, мг/кг	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	-	<b>0,05</b>	<b>0,1</b>
<i>Корма для с/х животных</i>					
ОДК, мг/кг	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	н/д**	н/д	<b>0,05</b>
<i>Пищевые продукты</i>					
ОДК, мг/кг					
зерновые, овощи	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	н/д	н/д	<b>0,1</b>
сливочное масло, жир	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	н/д	н/д	<b>1,25***</b>
рыба	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	н/д	н/д	<b>0,2</b>
молоко, мясо, яйца	<b>0,005</b>	<b>0,005</b>	н/д	н/д	<b>0,005</b>
Летальная доза, мг/кг	<b>300-500</b>	<b>125</b>	<b>10-65</b>	<b>350</b>	<b>250-400</b>

\* Санитарно-бытовая.

\*\* Присутствие пестицида не допускается.

\*\*\* В пересчете на жир.

Таким образом, масштабы загрязнения окружающей среды ХОП, их миграция и замедленный метаболизм в природных объектах, биоаккумуляция обуславливают необходимость эколого-аналитического мониторинга этих соединений. Согласно данным мониторинга, вынос ХОП в арктические моря северными реками достигает **80** тонн в год, из которых на долю ДДТ приходится свыше **18** тонн. ХОП обнаруживают также в продуктах питания, которые потребляют по всей территории России. Например, в Краснодарском крае остаточные количества ДДТ обнаружены в **6 – 17 %** проб пищевых продуктов в детских дошкольных учреждениях. В грудном молоке женщин, проживающих в сельских районах Краснодарского края, концентрация ДДТ колеблется от **0,001** до **0,067** мг/л. Следует заметить, что благодаря повсеместному ограничению

применения хлорорганических пестицидов их содержание в грудном молоке женщин в последние годы заметно уменьшилось. В частности, у женщин Москвы и Обнинска за 15 лет оно уменьшилось примерно в 2,5 раза.

ДДТ в СССР начали производить и использовать с 1946 г., когда были построены заводы в Москве, Дзержинске и Чебоксарах. Его применяли для борьбы с различными насекомыми – переносчиками инфекционных заболеваний. В 1970 г. ДДТ был исключен из списка пестицидов, разрешенных к применению на территории СССР. Однако и после этого его производство не прекратилось. Даже в 1980 г. было произведено 0,3 тыс. тонн ДДТ. До конца 80-х годов его применяли во многих областях России для предотвращения распространения малярии и клещевого энцефалита. Вследствие этого в СССР «временная» величина ПДК для молока в детском диетическом питании в течение 15 лет после запрета применения ДДТ составляла 0,05 мг/кг, для яиц и мяса – 0,1 мг/кг и для рыбы – 0,2 мг/кг, хотя официально его содержание в этих продуктах «не допускалось». В целом присутствие ДДТ в продуктах питания в России можно оценить как «незначительное» (нормативный уровень превышают 0,4 % проб).

ДДТ находят в жировых тканях человека, в грудном молоке кормящих матерей, в образцах крови. Он обнаружен в крови и тканях новорожденных детей в различных точках планеты. Даже пингвины Антарктиды содержат в своем теле ДДТ. Особое беспокойство вызывает его накопление в окружающей среде Арктики – одной из наиболее ранимых экосистем. Исследования показали, что ДДТ оказывает влияние практически на все живые организмы. Он накапливается в тканях млекопитающих и является канцерогеном, мутагеном, эмбриотоксином, нейротоксином, иммунотоксином, вызывает гормональные изменения. В организм человека ДДТ поступает в основном с пищей. Остаточные концентрации пестицида обнаружены в продуктах питания практически во всех странах. Основными поставщиками ДДТ являются рыбные, мясные и молочные продукты, мед и продукты пчеловодства. Особенно высокие концентрации обнаружены у представителей коренных народов Арктики, которые питаются в основном мясом оленей, тюленей и китов.

*Альдрин* – пестицид, применявшийся для борьбы с саранчовыми и почвенными вредителями. Его крайне редко обнаруживают в продуктах питания и биотканях. В тканях живых организмов альдрин подвергается эпоксидированию с образованием дильдрина. На территории России запрещен к применению в 1972 г., поэтому его присутствие в пищевых продуктах не допускается (см. табл. 2.5). Этот пестицид запрещен в большинстве стран Европы. Его использование ограничено в США, Аргентине, Канаде, Чили и других

странах Южной и Северной Америки. По нормам, принятым в США, допустимое содержание препарата в продуктах питания составляет от 0 до 0,1 мг/кг. Применение стереоизомера альдрина – *изодрина* в России также запрещено из-за его высокой токсичности.

*Дильдрин*, как и ДДТ, является инсектицидом. Однако он более эффективен и стоек по сравнению с ДДТ. В тех случаях, когда у насекомых появляется иммунитет к ДДТ, применяют дильдрин. Аналогично ДДТ, он перемещается по пищевым цепям и накапливается в тканях живых организмов, в основном в жировой ткани. Дозы, вызывающие гибель 50 % крыс и других мелких животных, составляют 25–50 мг/кг. Поэтому при его применении необходимо принимать серьезные меры предосторожности во избежание отравления. По нормам, принятым в США, допустимое содержание препарата в продуктах питания составляет от 0 до 0,1 мг/кг. В России применение дильдрина запрещено.

*Эндрин* – стереоизомер дильдрина. Он более токсичен для человека и животных, чем другие ХОП, а также превосходит их по эффективности действия:  $DL_{50}$  для крыс – 17 мг/кг, для кроликов – 7–10 мг/кг. Эндрин используют для защиты зерновых культур от почвенных клещей и как зооцид. В отличие от других веществ с похожей структурой, он не накапливается в жировых тканях и выводится из организма намного быстрее, чем дильдрин. Основным источником поступления эндрина в организм человека – продукты питания. Период полураспада эндрина в почве достигает 12 лет. Вследствие высокой устойчивости и токсичности для млекопитающих, птиц, рыб и ракообразных эндрин запрещен для использования во многих странах. В России его не применяли.

*Хлордан* – инсектицид, который с 1950 г. использовали в сельском хозяйстве для защиты овощей, зерновых и масличных культур от грызущих насекомых, в особенности для борьбы с термитами. В настоящее время его применение запрещено полностью или частично в большинстве стран мира, в том числе и в России. В организм человека хлордан поступает в основном по пищевым цепям. По принятым в США нормам содержание хлордана в продуктах питания не должно превышать 0,3 мг/кг. В России его присутствие в пищевых продуктах не допускается.

*Гептахлор* применяли для борьбы с насекомыми в почве, а также в качестве инсектицидной добавки к протравителям семян. Химически он более инертен, чем хлордан. Его серьезным недостатком является сравнительно высокая острая и хроническая токсичность. Для различных животных  $DL_{50}$  колеблется в пределах 60–300 мг/кг. С 1984 г. в США его разрешено использовать только для борьбы с муравьями в силовых трансформаторах. В России гептахлор запрещен с 1986 г. Основным продуктом метаболизма гептахлора в живых организмах является эпоксигептахлор, кото-

рый более токсичен, чем сам гептахлор. По нормативам, действующим в России, наличие остаточных количеств гептахлора в пищевых продуктах и кормах для сельскохозяйственных животных не допускается.

*Эндосульфан* (тиодан) обладает более универсальным действием. Он имеет относительно высокую острую токсичность (**41 – 110 мг/кг**), однако хроническая токсичность эндосульфана для млекопитающих ниже, чем у других препаратов на основе гексахлорциклопентадиена. По нормам, принятым в России, содержание эндосульфана в сельскохозяйственных культурах не должно превышать **0,05 – 2 мг/кг**, в мясе и молоке – **0,2 мг/кг**, в воздухе – **0,1 мг/м<sup>3</sup>**.

*Мирекс* использовали в качестве средства борьбы с муравьями. Он весьма персистентен, поэтому его применение во многих странах постепенно ограничивается. В **1976 г.**, когда выяснилось, что мирекс является канцерогеном и сердечным токсикантом, его запретили в США. В России мирекс не применяли.

Главным продуктом превращения мирекса в почве является *хлордекон* (кепон). Он обладает инсектицидными свойствами против муравьев, тараканов и личинок мух, а также фунгицидным действием по отношению к мучнистой росе и парши яблони. Однако из-за высокой персистентности хлордекон не нашел широкого применения. В России его не применяли.

*Гексахлорбензол* (ГХБ) применяли в России до **1991 г.** как протравитель семян в смеси с другими фунгицидами злаков для предохранения их от головни. Для нужд сельского хозяйства в нашей стране производили ежегодно **120–150 тонн** гексахлорбензола, который входил в состав таких препаратов, как гаммагексан, гексатиурам, меркурбензол, фагус и др. В настоящее время его используют в оборонной промышленности для производства пиротехнических средств а также в качестве полуфабриката при получении химических веществ. Термически и химически устойчив, поэтому может длительное время сохраняться в почве и попадать в пищевые цепи человека и животных и даже в женское молоко. Так, было установлено, что в планктоне Гданьского залива содержание ГХБ составляет **11 мкг/кг**, в балтийской сельди, питающейся планктоном, – **41 мкг/кг**, у дельфинов – **200 мкг/кг** [35]. ГХБ влияет на развитие плода, функционирование печени, иммунной системы, почек. Наиболее чувствительны к его воздействию печень и нервная система. **DL<sub>50</sub>** для экспериментальных животных – **1700 мг/кг**.

*Токсафен* (полихлоркамфен) – сложная смесь нескольких сот соединений различного строения, образующихся при хлорировании камфена, применяли для борьбы с колорадским жуком и вредителями сахарной свеклы и гороха. Для обработки хлопковых полей в Азербайджане и Средней Азии использовали смесь поли-

хлоркамфена и ДДТ (*поллитофен*). С 1965 по 1987 г. только в Чапавевске было произведено 44 000 тонн поллитофена и 41 500 тонн полхлоркамфена. С 1991 г. применение токсафена на территории России запрещено. По нормам, принятым в нашей стране, содержание токсафена в картофеле и сахарной свекле не должно превышать 0,1 мг/кг. В США соответствующие значения для разных культур изменяются от 0,1 до 7 мг/кг. Аналогично другим летучим пестицидам, токсафен способен распространяться по воздуху. Так, зимой в воздухе Алабамы (США) концентрация токсафена в начале 90-х годов составляла 120 пг/м<sup>3</sup>, а летом повышалась до 406 пг/м<sup>3</sup>. При этом его содержание в почве достигало 2,8 мг/кг сухой почвы. Содержание токсафена в рыбах высоко во всем мире: в рыбах Балтики – 6 мг/кг жира, в форели Великих Озер США – 25–30 мг/кг жира, в рыбах залива Святого Лаврентия (Канада) – 28 мг/кг жира, у дельфинов Северного моря – 19 мг/кг массы [35]. Из-за высокой токсичности и накопления в объектах окружающей среды токсафен запрещен для применения во всех странах.

*Атразин, симазин и пропазин* – замещенные триазины. Их применяют для борьбы с сорняками в различных культурах. Они отличаются высокой избирательностью при норме расхода 10–50 г/га и относительно невысокой острой токсичностью (3000 – 5000 мг/кг). В почве они сохраняются до 1,5–2 лет. Вследствие высокой персистентности производство этих гербицидов непрерывно уменьшается. По принятым в России нормам содержание атразина в растительных продуктах не должно превышать 0,1 – 15 мг/кг, в мясе и молоке – 0,02 мг/кг, в воде – 0,5 мг/л.

Большинство упомянутых пестицидов в России не производится и запрещено к применению, однако их обнаруживают в почве, поверхностных водоемах, донных осадках и живых организмах.

## 2.2.2. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) называют большую группу органических соединений, содержащих два или более бензольных кольца (рис. 2.3). Они вызывают повышенный интерес экологов в связи с их высокой биологической (канцерогенной и мутагенной) активностью [36]. Образование и поступление ПАУ в окружающую среду связано с микробиологическими и высокотемпературными процессами, протекающими в природе (лесные пожары, вулканическая деятельность), и антропогенными факторами (работа промышленности, сжигание топлива, транспортные выхлопы и т.п.) [37]. Наряду с незамещенными полициклическими ароматическими углеводородами в окружающую среду поступают и их гетероциклические аналоги, иногда более

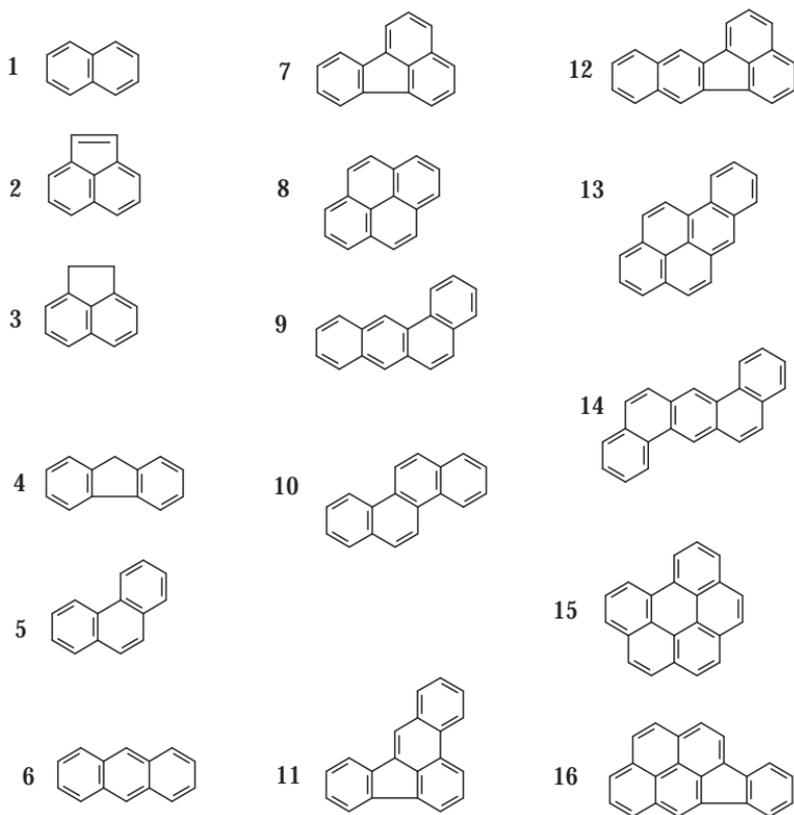


Рис. 2.3. Структурные формулы приоритетных полициклических ароматических углеводородов

1 – нафталин; 2 – аценафтилен; 3 – аценафтен; 4 – флуорен; 5 – фенантрен; 6 – антрацен; 7 – флуорантен; 8 – пирен; 9 – бенз(а)антрацен; 10 – хризен; 11 – бенз(б)флуорантен; 12 – бенз(к)флуорантен; 13 – бенз(а)пирен; 14 – дибенз(а, h)антрацен; 15 – бенз(г, h, i)перилен; 16 – индено(1,2,3-сd)пирен

токсичные, чем исходные соединения. Их присутствие в смеси с ПАУ может вызвать синергетический эффект.

Помимо незамещенных ПАУ, существует большое число полициклических соединений, содержащих различные функциональные группы в кольцах или в боковых цепях (нитро-, amino-, сульфопроизводные, спирты, альдегиды, эфиры, кетоны и др.). Боль-

**ТАБЛИЦА 2.6. Физико-химические характеристики некоторых ПАУ [36]**

Углеводород	Температура, °С		Растворимость, мкг/л	
	плавления	кипения	в пресной воде	в соленой воде
Нафталин	80	218	31700	-
Аценафтилен	92	265–275	16100	-
Аценафтен	96	279	3930	-
Флуорен	116	293	1980	-
Фенантрен	100	340	1290	-
Антрацен	218	351	73	-
Флуорантен	116	-	260	-
Пирен	150	392	96	79
Хризен	254	-	-	-
Бенз(а)пирен	179	456	0,11	0,13
Бенз(g,h,i)перилен	276	511	0,18	0,21
Дибенз(a,h)антрацен	196	465	8,7	10,5

шинство ПАУ – кристаллические вещества (за исключением некоторых производных нафталина) с высокими температурами плавления (табл. 2.6). Из таблицы видно, что в воде ПАУ растворяются плохо. Растворимость ПАУ в органических растворителях возрастает и зависит от молекулярной массы. Как правило, с увеличением числа ароматических колец и алкильных радикалов растворимость ПАУ в воде уменьшается.

ПАУ интенсивно поглощают УФ-излучение (320 – 420 нм) и быстро окисляются под действием света в атмосфере с образованием хинонов и карбонильных соединений. Так, при 20-минутном облучении в УФ-диапазоне разлагается до 85 % антрацена, 70 % тетрафена, 52 % бенз(а)пирена, 51 % хризена, 34 % пирена [36]. В городском воздухе ПАУ в основном адсорбированы на частицах сажи или пыли. Такие частицы могут существовать в атмосфере в виде аэрозолей или взвесей несколько недель и переноситься с воздушными потоками на значительные расстояния.

В присутствии оксидов азота ПАУ образуют нитропроизводные, многие из которых являются канцерогенами. Скорость образования нитросоединений зависит от концентрации  $\text{NO}_x$  в атмосфере и температуры. Кроме того, большинство полициклических ароматических углеводородов участвуют в реакциях с сильными окислителями с образованием различных продуктов.

Установлен следующий ряд относительной стабильности ПАУ в городской атмосфере [36]:

- лето: бенз(а)пирен < дибенз(а,һ)антрацен < бенз(ɡ,һ,и)перилен < антрацен = хризен = тетрацен = коронен = бенз(к)-флуорантен = бенз(б)флуорантен < пирен < флуорен;
- зима: бенз(а)пирен < коронен = тетрацен < дибенз(а,һ)-антрацен < пирен = бенз(к)флуорантен = бенз(б)флуорантен = бенз(ɡ,һ,и)перилен < хризен < флуорен.

В отличие от превращений ПАУ в атмосфере из воды они удаляются в основном за счет биологической деградации. Так, микрофлора сточных вод способна разрушать до **40 %** ПАУ, причем деградация под действием микроорганизмов протекает не только в воде, но и в донных отложениях. Заметим, что многие ПАУ не являются канцерогенами, но под действием ультрафиолетового излучения переходят в воде в соединения, токсичные для водных организмов.

Микроорганизмы способны разрушать ПАУ и в почве. Наиболее эффективно такое разложение протекает в кислых пористых почвах. Так, в почве с рН **4,5** в первые **10** суток разлагается от **95 до 99 %** бенз(а)пирена, тогда как при рН **7,2** – только от **18 до 80 %** [38]. В процессах самоочищения почв от ПАУ существенную роль играют и другие факторы, например метаболизм в растениях, ферментативная активность микроорганизмов, температура, влажность. В южных районах этот процесс протекает быстрее, чем в северных.

Одним из основных показателей токсичности полициклических ароматических углеводородов является их канцерогенность. Из обычного набора ароматических углеводородов, содержащихся в воздухе и других средах, наибольшую канцерогенную активность имеют бенз(а)пирен и дибенз(а,һ)антрацен. Несмотря на то, что МАИР относит бенз(а)пирен к группе **2А**, т.е. к веществам, канцерогенность которых для человека имеет ограниченные доказательства, концентрации бенз(а)пирена в воздухе на уровне **3-6 нг/м<sup>3</sup>** при длительном воздействии могут привести к увеличению частоты рака легкого у населения. Канцерогенными являются многие нитропроизводные ПАУ. Например, 1-нитропирен проявляет мутагенные и канцерогенные свойства. Он поступает в окружающую среду при сжигании каменного угля в топках ТЭЦ, а также с выхлопами дизельных двигателей. Мутагенные нитропроизводные ПАУ обнаруживают в пробах сточных вод на бензозаправочных станциях, в отработанных автомобильных маслах. В последних содержание 1-нитропирена может достигать более **100 нг/л**. В табл. 2.7 приведены коэффициенты токсичности ПАУ относительно бенз(а)-пирена.

Токсичность отдельных представителей ПАУ зависит как от индивидуальных особенностей живых организмов, так и от экологической обстановки в целом. Она определяется также физико-

ТАБЛИЦА 2.7. Относительные коэффициенты токсичности (КТ) ПАУ [13]

Углеводород	КТ	Углеводород	КТ
Бенз(а)пирен	1	Бенз(г,н,и)перилен	0,01
Дибенз(а,н)антрацен	1	Аценафтилен	0,001
Бенз(б)флуорантен	0,1	Аценафтен	0,001
Бенз(к)флуорантен	0,1	Флуорен	0,001
Индено(1,2,3-сд)пирен	0,1	Фенантрен	0,001
Антрацен	0,01	Флуорантен	0,001
Хризен	0,01	Пирен	0,001

географическими, климатическими и погодными условиями. При этом для ПАУ кумулятивный эффект более выражен по сравнению с кратковременным воздействием высоких доз токсикантов. На основании исследований гигиенистов в России установлены следующие значения ПДК для бенз(а)пирена: 1 нг/м<sup>3</sup> (среднесуточная) – для воздуха населенных мест; 5 нг/л – для поверхностных вод; 20 мкг/кг – для сухой почвы [39,40].

Однако обоснованность применения бенз(а)пирена в качестве индикатора загрязнения окружающей среды полициклическими ароматическими углеводородами весьма проблематична. Его обнаружение свидетельствует лишь о факте загрязнения природной среды этими соединениями. Для получения реальной картины необходимо знать концентрацию 16 приоритетных веществ, которые формируют фоновое содержание ПАУ в атмосферном воздухе (см. рис. 2.3) [37].

В группу приоритетных ПАУ для поверхностных вод входят шесть представителей из этого списка: бенз(а)пирен и бенз(б)-флуорантен (сильные канцерогены), бенз(г,н,и)перилен и индено(1,2,3-сд)пирен (слабые канцерогены), а также неканцерогенные, но токсичные флуорантен и бенз(к)флуорантен. Присутствие ПАУ в поверхностных водах свидетельствует об угрозе здоровью населения. Согласно рекомендациям ВОЗ, общая концентрация приоритетных полициклических ароматических углеводородов в питьевой воде не должна превышать 0,2 мкг/л.

Индикаторами промышленных выбросов являются пирен, флуорантен, бенз(г,н,и)перилен, бенз(б)флуорантен и индено(1,2,3-сд)пирен; индикаторами выбросов двигателей внутреннего сгорания – бенз(г,н,и)перилен, бенз(б)флуорантен и индено(1,2,3-сд)пирен (первый обычно преобладает).

По имеющимся данным [36,41] глобальная эмиссия бенз(а)-пирена в природную среду в конце 80-х годов XX века составляла

около 5000 тонн в год, причем 61 % приходился на сжигание угля, 20 % – на производство кокса, 4 % – на сжигание древесины, 8 % – на лесные пожары, 1 % – на выбросы транспорта и лишь 0,09 % и 0,06 % – на сжигание нефти и газа соответственно. При этом фоновое загрязнение воздуха в Западной Европе составляло 0,05 – 0,15 нг/м<sup>3</sup>, в Восточной Европе – 0,04 – 5,0 нг/м<sup>3</sup> (в среднем 0,5 нг/м<sup>3</sup>), в Арктике и Антарктике – 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-3</sup> нг/м<sup>3</sup>.

Эмиссия бенз(а)пирена с территории СССР составляла 985 т/год, тогда как для США эта величина была равна 1280 т/год. В последнее время наблюдается уменьшение поступления ПАУ в окружающую среду. Это связано как с уменьшением объемов промышленного производства в 90-е годы, так и с совершенствованием технологий сжигания органического топлива и очистки дымовых газов, а также с повышением требований к качеству выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания автомобилей. В частности, выброс бенз(а)пирена от промышленных источников в России уменьшился с 90 тонн в 1992 г. до 23 тонн в 1995 г. Заметное уменьшение объема выбросов объясняется не только сокращением производства, но и несовершенством системы мониторинга выбросов ПАУ, поскольку по многим областям отсутствуют официальные статистические данные о выбросах бенз(а)пирена. Более точные сведения можно получить при использовании данных о выбросах бенз(а)пирена на единицу сжигаемого топлива.

На фоне других загрязняющих веществ в воздухе крупных городов ПАУ присутствуют в незначительных количествах. Однако они вносят заметный вклад в загрязнение атмосферы промышленных центров наиболее опасными для здоровья человека веществами. В воздухе крупных городов концентрация бенз(а)пирена составляет от 0,1 до 100 нг/м<sup>3</sup>. В частности, во многих городах США среднее содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе на наиболее оживленных автомагистралях достигает 6 нг/м<sup>3</sup>. В атмосферном воздухе большинства промышленных центров России бенз(а)пирен содержится на уровне 2–3 нг/м<sup>3</sup>. Так, в пробах воздуха, отобранных во Владимире, концентрация бенз(а)пирена почти в три раза превышала ПДК для воздуха населенных мест – 2,9 нг/м<sup>3</sup> [41].

Высокий уровень загрязнения атмосферного воздуха (6–15 нг/м<sup>3</sup>) отмечен в городах, где размещены заводы по производству алюминия и металлургические комбинаты (Новокузнецк, Братск, Магнитогорск, Нижний Тагил, Красноярск, Челябинск, Липецк), а также в районах размещения крупнейших тепловых электростанций (Губаха, Канск, Назарово, Новочеркасск, Черемхово). В целом по России примерно в 25 городах среднегодовая концентрация бенз(а)пирена в атмосферном воздухе превышает 3 нг/м<sup>3</sup>. В частности, в Магнитогорске среднегодовые концентрации бенз(а)пирена

**ТАБЛИЦА 2.8.** Средние данные многолетних измерений концентраций бенз(а)пирена в атмосферных осадках, поверхностных водах и донных отложениях [29]

Район наблюдения	Атмосферные осадки, нг/л	Поверхностные воды, нг/л	Донные отложения, нг/г
Астраханский заповедник	3	3,3	0,8
Березинский заповедник	4	5	5
Кавказский заповедник	6	6,1	-
Приокско-Террасный заповедник	9	4,9	1,5
Центрально-Лесной заповедник	4	4,6	1,4
Баргузинский заповедник	3	1,8	-
Боровое	4	3,5	1,5
Сихотэ-Алиньский заповедник	-	6,3	-
Чаткальский заповедник	2	6,3	-
Болгария (Рожен, Ропотамо)	3	3	-
Венгрия (Сарваш)	2	5	-
Германия (Нойглобзов)	2	0,9	-

превышают ПДК в 9,4–12,1 раза. При этом показатели заболеваемости раком легкого у мужчин в наиболее загрязненных районах города в 1,5 раза выше по сравнению с менее загрязненными районами [7]. Хотя в последние годы содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе несколько снизилось, учитывая эффект отдаленного воздействия канцерогенных веществ, можно ожидать, что на протяжении 15–20 лет в городах с повышенным уровнем загрязнения воздуха будет регистрироваться более высокая частота рака легкого.

В осадках наиболее высокие концентрации бенз(а)пирена обнаружены вблизи крупных промышленных центров, что связано с общим содержанием ПАУ в воздухе районов, где выпали осадки. В табл. 2.8 приведены средние данные многолетних измерений концентраций бенз(а)пирена в дождевой воде на фоновых станциях.

В поверхностных водоемах концентрация ПАУ часто имеет довольно большие значения. Так, в ряде водоемов США содержание бенз(а)пирена доходило до 80 нг/л, а в озерах Германии – до 25 нг/л [36]. Установлено, что если концентрация шести приоритетных ПАУ в воде не выше 40 нг/л, то данный водоем мало загрязнен.

Фоновая концентрация бенз(а)пирена в поверхностных водах России не превышает 10–11 нг/л. Самые низкие значения характерны для азиатской части и горных районов. В частности, в реках и озерах Камчатки и Курильских островов содержание бенз(а)пирена не превышает 0,1–1 нг/л. Расчеты показывают, что на 1 м<sup>2</sup> земной поверхности в европейской части России в течение года осаждается 110–170 мкг бенз(а)пирена.

Согласно представленным в табл. 2.8 данным, в донных отложениях фоновых районов средние концентрации бенз(а)пирена находятся на уровне 1–5 нг/г. Содержание ПАУ в верхних слоях отложений пресноводных водоемов сильно зависит от близости водоемов к индустриальным центрам. Так, в донном иле Великих озер США концентрация бенз(а)пирена изменяется от 10 до 1000 нг/г, в озерных отложениях стран Европы – от 100 до 700 нг/г (Швейцария) и от 200 до 300 нг/г (Германия), причем 2/3 его адсорбировано на взвешенных частицах, которые играют основную роль в процессах переноса бенз(а)пирена в водных системах [36].

Аналогично донным отложениям, почва также является местом накопления ПАУ в результате глобального переноса и поступления из антропогенных источников. Фоновые концентрации ПАУ в почвах зависят от их типа и характера использования. Обычно содержание бенз(а)пирена в поверхностном слое почв сельских районов России, находящихся вдали от индустриальных центров, не превышает 5–8 нг/г [36]. Считается, что почва умеренно загрязнена ПАУ при содержании 20–30 нг/г, значительно – при 31–100 нг/г и сильно – свыше 100 нг/г. При этом максимальное содержание ПАУ наблюдается в поверхностных слоях почв и связано с тем, что гумусовые горизонты, содержащие наибольшее количество органических веществ, имеют более высокую сорбционную способность, благодаря чему ПАУ накапливаются в почвах.

Фоновые концентрации полициклических ароматических углеводородов в растениях зависят в основном от их способности сорбироваться листьями при осаждении из воздуха и накапливаться в них. Повышенные концентрации бенз(а)пирена наблюдаются в мхах и лишайниках (до 50 нг/г и более). В траве содержание бенз(а)пирена довольно низкое (менее 1 нг/г), хотя в отдельных видах растений оно может достигать 20–30 нг/г. При этом через корни растений проникает меньшая часть ПАУ. Так, в капусте содержание бенз(а)пирена заметно выше, чем в помидорах – соответственно 15,6 и 0,22 мкг/кг. В зернах пшеницы бенз(а)пирен обнаружен на уровне 0,68–1,44 мкг/кг, в сушеных фруктах и черносливе – 16–23,9 мкг/кг [42].

ПАУ содержатся также в мясных и молочных продуктах. В колбасе твердого копчения содержание бенз(а)пирена составляет 0,2–3,7 мкг/кг, в вареной колбасе – 0,4–0,6 мкг/кг, в окороке и ко-

рейке – 16,5–29,5 мкг/кг, в сельди холодного копчения – 6,8–11,2 мкг/кг, в молоке и масле – 3,2–9,4 мкг/кг [41,42]. Средняя концентрация бенз(а)пирена в морской рыбе находится в диапазоне 0,1–0,2 мкг/кг. Исключения составляют угорь (1,1 мкг/кг) и лосось (5,9 мкг/кг). В речной рыбе содержание ПАУ зависит от загрязнения водоема. Заметим, что коэффициент биоконцентрирования ПАУ в рыбе меньше, чем в водных растениях и донных отложениях. В среднем за год с продуктами питания в организм жителя России поступает 1–2 мг бенз(а)пирена. При этом доза поступления бенз(а)пирена в организм человека за 70 лет жизни с продуктами растительного происхождения составляет только 3–4 мг.

### 2.2.3. ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ

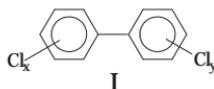
Загрязнение окружающей среды полихлорированными бифенилами (ПХБ) – глобальная экологическая проблема, требующая незамедлительного решения. В силу высокой опасности ПХБ для окружающей среды и здоровья населения во многих странах мира еще в 70-е годы были приняты меры по запрещению их применения. Толчком к этому послужили массовые отравления в 1969 г. в Японии и в 1974 г. на Тайване, вызванные употреблением в пищу рисового масла, загрязненного ПХБ. В результате пострадали несколько тысяч человек. Впервые на глобальную опасность, связанную с применением ПХБ, ученые обратили внимание при изучении воздействия ДДТ на птиц, обитающих в районе Саргассова моря – в них были обнаружены ПХБ.

Первые полихлорированные бифенилы были произведены в США компанией «Монсанто» в 1929 г. Общее количество произведенных в мире ПХБ оценивается в 1,5 млн. тонн. В разных странах их выпускали под различными названиями: Арохлор (США), Хлорфен (Германия), Фенохлор (Франция), Фенхлор (Италия), Канехлор (Япония), Делор (Словакия) и др. Техническая смесь ПХБ и хлорбензолов, используемая в качестве трансформаторного масла, часто носит общее название Аскарель.

В СССР ПХБ в массовом количестве производили с 1934 до конца 1995 г. и в основном применяли в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах под названиями Совол и Совтол, а также в качестве пластификаторов при производстве лаков и полимерных материалов, смазок и фунгицидов для защиты древесины. Кроме того, наша промышленность выпускала продукт под названием Трихлордифенил. Он предназначался для арктических широт и состоял на 85 % из Совола. Был выпущен также Гексол, содержащий 25 % Совола и 75 % гексахлорбутадиена. По физико-химическим свойствам Совол наиболее близок к Арохлору 1254, например Совол марки П-53 (Дзержинск).

Основными производителями ПХБ были ПО «Оргстекло» (Дзержинск) и ПО «Оргсинтез» (Новомосковск). В небольших количествах ПХБ некоторое время производили на опытном заводе ВНИТИГ (Уфа). Заполнение конденсаторов ПХБ осуществлялось на заводах в городах Серпухов, Усть-Каменогорск (Казахстан), Ленинакан (Армения) и Чирчик (Узбекистан). Трансформаторы, заполненные Совтолом, с середины 60-х годов изготавливались на Чирчикском трансформаторном заводе и «Уралэлектротяжмаше» (Свердловск), а также других заводах аналогичного профиля. В настоящее время в Российской Федерации в эксплуатации и в резерве находится более 200 тысяч трансформаторов и конденсаторов, содержащих около 18 000 тонн ПХБ [43].

Используемые в промышленности ПХБ являются сложной смесью конгенов. Существует 209 индивидуальных конгенов ПХБ, различающихся числом и положением атомов хлора в молекуле (I) и имеющих общую формулу  $C_{12}H_{10-(x+y)}Cl_{(x+y)}$ :



Все ПХБ можно разделить на три группы: планарные (соединения, не имеющие заместителей в орто-положениях относительно межъядерной связи С–С), моно-ортозамещенные соединения и непланарные ПХБ. Планарные и частично моно-ортозамещенные ПХБ, подобно диоксинам и фуранам (ПХДД и ПХДФ), блокируют цитохром Р-450 [44,45]. По классификации МАИР они отнесены к группе 2А (весьма вероятные канцерогены). По этой причине, начиная с тетрахлорзамещенных ПХБ и выше, для планарных и моно-ортозамещенных ПХБ установлены коэффициенты токсичности (табл. 2.9).

По своим физико-химическим свойствам ПХБ близки к диоксинам. Они отличаются стабильностью по отношению к внешним воздействиям, имеют высокую температуру разложения, фотоустойчивость, малую реакционную способность и, как следствие, трудно метаболизируют в природных средах. Начиная с тетра- и пентахлорзамещенных, ПХБ практически не поддаются биологическому разложению. Растворимость ПХБ в воде зависит от числа атомов хлора в молекуле и изменяется от 0,007 до 0,2 мг/л. Они хорошо растворяются в жирах и органических растворителях, накапливаются в биотканях, богатых липидами. ПХБ слабо испаряются с поверхности почвы, на которой сохраняется до 97 % нанесенного на нее вещества. В воде в течение 30 дней в раствор переходит только 1 % ПХБ, а 99 % остаются в осадке.

Для отдельных конгенов ПХБ санитарно-гигиенические нормативы отсутствуют. Установленные ПДК относятся к промышлен-

ТАБЛИЦА 2.9. Международные коэффициенты токсичности ПХБ

Конгенер (номер по IUPAC)	I-TEF	WHO-TEF, 1997 год		
		млекопитающие	рыбы	птицы
3,3',4,4'-ТХБ (77)	0,0021	0,0001	0,0001	0,05
3,4,4',5'-ТХБ (81)	-	0,0001	0,0005	0,1
3,3',4,4',5'-ПтХБ (126)	0,3	0,1	0,005	0,1
3,3',4,4',5,5'-ГкХБ (169)	0,0012	0,01	0,00005	0,001
2,3,3',4,4'-ПтХБ (105)	-	0,0001	<0,000005	0,0001
2,3,4,4',5'-ПтХБ (114)	-	0,0005	<0,000005	0,0001
2,3',4,4',5'-ПтХБ (118)	-	0,0001	<0,000005	0,00001
2',3,4,4',5'-ПтХБ (123)	-	0,0001	<0,000005	0,00001
2,3,3',4,4',5'-ГкХБ (156)	-	0,0005	<0,000005	0,0001
2,3,3',4,4',5'-ГкХБ (157)	-	0,0005	<0,000005	0,0001
2,3',4,4',5,5'-ГкХБ (167)	-	0,00001	<0,000005	0,00001
2,3,3',4,4',5,5'-ГпХБ (189)	-	0,0001	<0,000005	0,00001

ленным веществам. В качестве стандартной смеси был принят Арохлор 1254 [46]. При этом учитывался суммарный токсический эффект всех конгенов, присутствующих в смеси. Соответствующие ПДК имеют следующие значения: атмосферный воздух – 1 мкг/м<sup>3</sup> [47]; воздух рабочей зоны – 1 мг/м<sup>3</sup>; вода хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 1 мкг/л; почва – 0,1 мг/кг (0,06 мг/кг); молоко и рыба (в пересчете на жир) соответственно 1,5 и 5 мг/кг. Помимо приведенных нормативов, установлены ПДК в питьевой воде для монохлор-, дихлор-, трихлор- и пентахлорбифенилов – 1 мкг/л [48]. Установлены также ПДК для изомеров ПХБ в почве: трихлорбифенилов – 0,03 мг/кг, тетрахлорбифенилов – 0,06 мг/кг и пентахлорбифенилов – 0,1 мг/кг. Приведенные данные достаточно противоречивы. На наш взгляд, отсутствие норматива для атмосферного воздуха (в работе [47] приведена не нормативная величина) не позволяет оценить риск поражения человека на зараженных ПХБ территориях.

Имеются сообщения о механизме токсического действия ПХБ [45]. Его характерным проявлением является индукция содержащей цитохром Р-450 монооксигеназной системы, ответственной за окислительный метаболизм ксенобиотиков и эндогенных соединений гидрофобной природы. Влияние ПХБ на монооксидазы зависит от особенностей структуры, положения и числа атомов хлора в молекуле. Наибольший токсический эффект оказывают планарные ПХБ с четырьмя, пятью или шестью атомами хлора.

Установлена связь между повышенным содержанием ПХБ в окружающей среде и ухудшением репродуктивной функции мужчин и женщин [45,49,50]. Датские ученые пришли к выводу, что

попадание ПХБ в мужской организм приводит к резкому уменьшению количества сперматозоидов. У рабочих, занятых в производстве ПХБ, был отмечен рост импотенции, а у их жен – повышенная частота выкидышей. Установлено также бесплодие женщин. В более широком смысле ПХБ относят к «эндокринным деструкторам», нарушающим различные звенья эндокринной системы. Согласно данным исследований, доза ПХБ, не вызывающая вредного воздействия на подопытных животных (морские свинки), составляет **0,1 мкг/кг** в сутки.

Будучи устойчивыми соединениями, полихлорированные бифенилы кумулируются в природных средах и передаются через пищевые цепи. Их обнаруживают в пищевых продуктах животного и растительного происхождения, в отдельных образцах – до нескольких десятков мкг/кг, они проникают через плаценту и содержатся в материнском молоке. Так, в грудном молоке женщин, проживающих в Северном Квебеке (Канада), содержание ПХБ находилось в пределах **16–514 мкг/л** [45]. При этом токсические явления вызывает содержание ПХБ в крови младенцев на уровне **150 мкг/кг**. Согласно расчетам, этот уровень, при содержании ПХБ в грудном молоке **110 мкг/л**, достигается через **18** месяцев, а при содержании ПХБ **500 мкг/л** – через три месяца. Результаты анализов грудного молока у женщин в Архангельске и Каргополе (Россия) показали, что токсичность грудного молока в этом регионе обусловлена не диоксинами, а полихлорированными бифенилами [51]. Высокие концентрации полихлорированных бифенилов выявлены в молоке женщин, проживающих и в других экологически неблагоприятных районах (Серпухов, Подольск и др.). В крови рабочих, имевших непосредственный контакт с пропиточным веществом на ПО «Конденсатор» (Серпухов), содержание ПХБ превышало **1000 мкг/кг** [52].

Проведенные во многих странах исследования показали, что ограничения или запрещения по использованию ПХБ пока не привели к существенному снижению их содержания в природных средах. При этом фоновое загрязнение атмосферного воздуха в разных странах составляет порядка нескольких нанограм на кубический метр и колеблется от **0,5** до **50 нг/м<sup>3</sup>**. Над океанами оно обычно ниже – **0,05–0,3 нг/м<sup>3</sup>**. Типичные фоновые уровни ПХБ для некоторых регионов мира: Северная Америка – **3 нг/м<sup>3</sup>**; Западная Европа – **0,3 нг/м<sup>3</sup>**; Арктика – **0,01 нг/м<sup>3</sup>**; Антарктида – **0,1 нг/м<sup>3</sup>**; Атлантический океан – **0,1 нг/м<sup>3</sup>**; Тихий океан – **0,3 нг/м<sup>3</sup>**; Индийский океан – **0,2 нг/м<sup>3</sup>**. В нижних слоях атмосферы ПХБ находятся в воздухе в парогазовой фазе и в виде аэрозолей субмикронного размера (подобно ПАУ). До **1975** г. ПХБ вообще не обнаруживали в воздухе фоновых районов, что было связано с трудностями их определения известными методами.

Загрязненность поверхностных вод ПХБ изменяется от нескольких наногрaмм до **500 нг/л** в промышленных зонах. При этом важной проблемой является вторичная эмиссия ПХБ из донных отложений, которые могут содержать высокие концентрации этих соединений. Оседание ПХБ с частицами ила наиболее быстро идет в застойных зонах рек и морских заливов. Считается, что концентрация полихлорированных бифенилов в незагрязненных пресных водах не должна превышать **0,5 нг/л**, а в умеренно загрязненных – **50 нг/л**. Пороговая концентрация трихлорбифенилов, изменяющая органолептические свойства воды, составляет **0,13 мг/л**.

Благодаря высокой устойчивости хлорорганических соединений в окружающей среде и аккумулирующей способности почв, накопленные в почвах ПХБ могут представлять опасность в течение длительного времени. Имеющиеся данные свидетельствуют о чрезвычайно больших колебаниях содержания ПХБ в почвах. Так, в почвах Серпухова содержание ПХБ колеблется от **0,13 мг/кг** (дворы детских учреждений, школ, больниц) до **1836 мг/кг** (территория, прилегающая к заводу «Конденсатор») [53]. При этом в почве на площади более чем **50 %** территории города содержание ПХБ в **10 раз** превышает ПДК и лишь на **10 %** территории почва загрязнена незначительно. Такое «расползание» ПХБ по городской территории обусловлено:

- переносом ПХБ со сточными и поверхностными водами с сильно загрязненных участков;
- переносом ПХБ с пылью, автотранспортом и др.;
- испарением ПХБ с загрязненной поверхности в теплое время года и их перемещением с воздушными потоками и атмосферными осадками;
- использованием осадков из городских очистных сооружений и загрязненных грунтов в качестве удобрений в садах и при благоустройстве газонов вдоль дорог, парков, скверов и др.;
- орошением (поливом) огородов и садов водой, загрязненной ПХБ.

Высокое содержание ПХБ в почве обуславливает повышенную концентрацию этих соединений в атмосферном воздухе и в жилых помещениях. В первую очередь испаряются низкохлорированные бифенилы. По мере удаления от завода доля низкохлорированных ПХБ возрастает. Концентрация ПХБ уменьшается до фонового уровня на расстоянии **250–300 км** от источника [54]. Она может быть больше или меньше в зависимости от рельефа местности, направления и силы ветра.

В организм человека ПХБ поступают в основном с пищей (до **97 %**), главным образом с рыбой, молоком, мясом и другими продуктами, содержащими жир. Вероятность поступления ПХБ с растительными продуктами невелика. Однако при сильном загрязне-

**ТАБЛИЦА 2.10. Средние уровни содержания ПХБ (I-TEF) в молочных и мясных продуктах, нг/кг липидов [54]**

Страна	Молочные продукты		Мясные продукты		
	молоко	сливочное масло	говядина	свинина	птица
Нидерланды	1,45	2,10	2,45	0,16	2,0
Германия	-	0,91	-	-	-
США	0,43	-	0,46	0,06	0,15-0,34
Россия (Иркутск)	1,87	2,13	2,04	0,36	0,89

нии почвы выращенная на ней продукция может быть загрязнена ПХБ. В табл. 2.10 представлены средние данные по содержанию ПХБ в молочных и мясных продуктах в различных районах мира [54]. Полученные данные свидетельствуют о том, что в большинстве стран уровни токсического эквивалента ПХБ не превышают нормативов для продуктов питания. В то же время некоторые образцы свиного сала содержали от 10 до 500 мкг/кг ПХБ, а говядины – до 700 мкг/кг [45]. Высокие концентрации ПХБ обнаружены в жире балтийских тюленей – более 10 мкг/кг. Содержание ПХБ в жире хищных птиц может достигать 4 мг/кг, тогда как в тканях нехищных птиц оно не превышает 1–2 мкг/кг [55].

Уровни содержания ПХБ в рыбах зависят от мест их обитания и физиологических параметров (процент жира, возраст) отдельных видов. Так, концентрации ПХБ в байкальском омуле ниже концентраций в рыбах, обитающих в других районах мира, а в плотве и окуне, обитающими в дельте реки Верхняя Ангара (Северный Байкал), содержания ПХБ сопоставимы с содержанием в форели из чистых фоновых районов Новой Зеландии (0,05–0,23 нг/кг сырого веса). Для оценки загрязнения промысловой ихтиофауны ПХБ были проведены исследования в Балтийском море и в районах Канадской Арктики (вблизи Шпицбергена), а также в других районах мирового океана. Оказалось, что наиболее высокие концентрации ПХБ обнаружены в салаке, обитающей в Балтийском море – до 2,1 мг/кг сырого веса. В сельди, треске и лососевых средняя концентрация ПХБ составляла 0,22 мкг/кг липидов [54].

На протяжении всего периода производства и применения ПХБ в нашей стране контроль за этими опасными веществами не осуществлялся. Однако локальные исследования в некоторых городах России показали наличие ПХБ в объектах окружающей среды и в продуктах питания на уровне ПДК и выше. В связи с этим необходимо полностью прекратить применение ПХБ на территории России, осуществить мероприятия по инвентаризации источ-

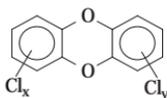
ников эмиссии, снижению техногенного воздействия ПХБ на окружающую среду и здоровье населения, реабилитации загрязненных территорий. Следует организовать санитарный контроль за содержанием ПХБ в продуктах питания животного происхождения. Поскольку содержание ПХБ в природных средах и пищевых продуктах на 2–3 порядка превышает соответствующие величины для диоксинов, особое внимание необходимо уделить эколого-аналитическому мониторингу этих соединений.

#### 2.2.4. ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ ДИОКСИНЫ И ДИБЕНЗОФУРАНЫ

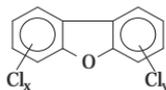
История диоксинов, к которым относятся полигалогенированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны насчитывает не один десяток лет. Эти соединения никогда не были целевой продукцией человеческой деятельности, а лишь сопутствовали ей в виде микропримесей. Первые сообщения о заболевании рабочих фирмы «Дау Кемикал» *хлоракне* появились в 30-х годах прошлого века. В то время еще не знали, что причина болезни – в воздействии диоксинов на организм человека. Ошибочно предполагали, что вредное воздействие оказывают хлорфенолы, с которыми контактировали пострадавшие. Пик выбросов диоксинов в окружающую среду в мире пришелся на 60–70-е годы. Только в войне во Вьетнаме США применили около 96 000 тонн гербицидов, содержащих от 50 до 100 мг/кг диоксинов, в результате чего в экосистему Южного Вьетнама было внесено более 500 кг этих соединений.

Десятки лет все данные, связанные с диоксинами, были строго засекречены. Полог секретности с диоксиновой проблемы был снят в 1968 г. и поток информации принял лавинообразный характер. Ежегодно, начиная с 1980 г., проводятся международные симпозиумы по проблеме диоксинов и других стойких органических загрязнителей. В ряде стран приняты национальные программы, направленные на уменьшение эмиссии диоксинов. В России также была принята федеральная целевая программа «Защита окружающей природной среды и населения от диоксинов и диоксиноподобных токсикантов на 1996-2000 годы». К сожалению, недостаточное финансирование программы не позволило реализовать ее цели в полном объеме. Соответствующие региональные программы были приняты в Республике Башкортостан, в Иркутской области и Красноярском крае.

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) – большая группа гетероциклических полихлорированных соединений (II), основу которых составляют два ароматических кольца, связанных между собой двумя кислородными мостиками, полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) – соединения (III) с одним кислородным мостиком:



II



III

Всего насчитывается **75** конгенов ПХДД и **135** конгенов ПХДФ. Бромированные аналоги указанных соединений встречаются реже и их токсичность менее изучена, хотя для некоторых из них данные по токсичности имеют столь же высокие значения, что и для хлорированных производных [4,5,56–61]. Физико-химические свойства диоксинов приведены в табл. 2.11.

Большинство ПХДД и ПХДФ представляют собой бесцветные кристаллические вещества, имеющие низкую гигроскопичность и высокую адсорбционную способность, температура плавления которых зависит от степени хлорирования. Они хорошо растворяются в органических растворителях (растворимость **2,3,7,8-ТХДД** в хлорбензоле – **800**, хлороформе – **550**, бензоле – **570**, гексане – **300**, ацетоне – **110**, октиловом спирте – **50**, метаноле – **10** и в этаноле – **5** мг/л) и практически не растворимы в воде (на уровне  $10^{-6}$  –  $10^{-2}$  мг/л) [4,62]. Растворимость диоксинов в воде уменьшается по мере увеличения числа атомов хлора в молекулах и практически не зависит от температуры.

Диоксины адсорбируются на частичках сажи, золы, пыли, донных отложений, что способствует их накоплению и миграции в окружающей среде, а также поступлению в воздух, воду и пищевые продукты. Хотя летучесть диоксинов незначительна, они могут переноситься с воздушными массами в виде аэрозолей или адсорбированными на частицах пыли и сажи. Кроме того, диоксины имеют высокую химическую и термическую устойчивость. Они чрезвычайно стабильны в кислых и щелочных средах, устойчивы к действию окислителей. В почве период полураспада диоксинов превышает **10** лет (иногда доходит до **20** лет), а в воде и донных отложениях он может достигать нескольких десятилетий. Термическое разложение диоксинов даже при **1200** °С протекает обратимо. Только выдерживание в течение **4–7** с при **1200–1400** °С приводит к необратимому разложению этих соединений.

Данные о токсическом действии диоксинов [60–62] приведены в табл. 2.12. Максимальную острую токсичность имеет **2,3,7,8-ТХДД**. Высокая токсичность характерна также для **1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>-ДД**. Близки к ним по токсичности некоторые производные фуранового ряда, в особенности **2,3,7,8-ТХДФ** и **Cl<sub>5</sub>-изомер**. Эти соединения имеют острую токсичность – на несколько порядков выше, чем ДДТ. Последовательность изменения острой токсичности основных представителей полихлорированных диоксинов и родст-

ТАБЛИЦА 2.11. Физико-химические свойства некоторых ПХДД и ПХДФ

Соединение	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в воде, мг/л	$\lg K_{o/w}^*$
<i>ПХДД</i>			
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДД	305-306	$1,93 \cdot 10^{-5}$	6,80
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> -ДД	240-241	-	6,64
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДД	273-275	$4,42 \cdot 10^{-6}$	7,80
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДД	285-286	-	-
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> -ДД	243-244	-	-
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> -ДД	264-265	$2,40 \cdot 10^{-6}$	8,00
Cl <sub>8</sub> -ДД	325-326	$0,74 \cdot 10^{-7}$	8,20
<i>ПХДФ</i>			
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДФ	227-228	$4,19 \cdot 10^{-4}$	6,53
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> -ДФ	225-227	-	6,79
2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> -ДФ	196-196,5	$2,36 \cdot 10^{-4}$	6,92
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДФ	225,5-226,5	$8,25 \cdot 10^{-6}$	-
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДФ	232-234,0	$1,77 \cdot 10^{-5}$	-
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> -ДФ	246-249	-	-
2,3,4,6,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДФ	239-240	-	-
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> -ДФ	236-237	$1,35 \cdot 10^{-6}$	7,92
1,2,3,4,7,8,9-Cl <sub>7</sub> -ДФ	221-223	-	-
Cl <sub>8</sub> -ДФ	258-260	$1,16 \cdot 10^{-6}$	8,78

\* Коэффициент распределения в системе октанол/вода.

венных соединений следующая: дибензо-*n*-диоксины > дибензофураны > бифенилы.

Острая токсичность 2,3,7,8-ТХДД для некоторых животных, например морских свинок, сопоставима с острой токсичностью таких ОВ, как зарин и зоман, причем в число наиболее токсичных входят практически все соединения, имеющие фрагмент 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>. Наименьшей чувствительностью к диоксину обладает сирийский хомячок. Видовые различия достигают 5000–8000 раз. Для человека острая токсичность диоксинов и родственных соединений не является основным критерием их опасности. Данные исследований свидетельствуют, что для человека опасность диоксинов не столько в острой токсичности, сколько в кумулятивной способности и отдаленных последствиях. Тем не менее, до сих пор остается открытым вопрос – к кому по своей чувствительности ближе человек, к хомякам или морским свинкам?

ТАБЛИЦА 2.12. Острая токсичность некоторых ПХДД и ПХДФ

Соединение	DL <sub>50</sub> , мкг/кг			
	морские свинки	обезьяны	мыши	крысы
<i>ПХДД</i>				
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДД	0,6-2,0	70	114-284	22-45
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> -ДД	3,1	-	337,5	-
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДД	72,5	-	825	-
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДД	70-100	-	1250	-
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> -ДД	60-100	-	>1440	-
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> -ДД	> 600	-	-	-
Cl <sub>8</sub> -ДД	-	-	> 4·10 <sup>6</sup>	> 1·10 <sup>6</sup>
<i>ПХДФ</i>				
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДФ	5-10	1000	> 6000	> 1000
2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> -ДФ	3-10	-	-	-
2,3,4,6,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДФ	120	-	-	-

Расчетная средняя смертельная доза ТХДД для человека при однократном поступлении в организм составляет **70** мкг/кг массы тела, а минимально действующая – ориентировочно **1** мкг/кг, что существенно меньше дозы известных синтетических ядов. Порог хронического общетоксического действия диоксинов для человека находится на уровне **75** пг/кг в день. Учитывая, что токсичные для человека дозы обычно рассчитывают с запасом, можно предположить, что безопасная доза составляет **0,1–10** пг/кг в день. Установленная ВОЗ суточная доза равна **1–4** пг/кг. В России эта величина составляет **10** пг/кг.

В лабораторных экспериментах на млекопитающих показано, что диоксины поражают различные органы. У многих животных они вызывают синдром истощения, угнетают иммунитет. Очень важный аспект действия ПХДД/ПХДФ – влияние на ферментные системы. В зависимости от дозы диоксины способны оказывать индуцирующий или ингибирующий эффект на ферменты. При контакте с диоксинами наблюдаются также кожные заболевания, нарушения репродуктивных функций мужчин и женщин. Согласно расчетам, минимальная суточная доза ТХДД, влияющая на репродуктивные функции человека, равна **20** пг/кг массы тела.

Влияние диоксинов связывают с высокой специфичностью этих ксенобиотиков к цитозольному **Ah**-рецептору, контролирующему активацию генов **A1** и **A2** (на 15-й хромосоме человека), и

накоплением в организме неспецифических монооксигеназ – цитохромов P-450 A1 и P-450 A2. Установлено также участие ПХДД в других биохимических процессах на клеточном уровне. При этом в качестве активного центра выступает стерически доступный для планарных ПХДД гем, поскольку только железопорфирин по геометрии и электронному строению способен связываться в комплекс с диоксинами. Попадая в организм, ПХДД выступают в качестве индукторов ложных биоответов, способствуя накоплению биокатализаторов-гемопротеидов в количествах, опасных для функционирования клеток. Существенно также, что нарушение регуляторных механизмов приводит к ослаблению защитных функций организма от ксенобиотиков и подавлению иммунных систем. Поэтому даже слабые поражения человека диоксинами приводят к высокой утомляемости, понижению физической и умственной работоспособности и повышению чувствительности к инфекциям, особенно при стрессовых состояниях.

Довольно много исследований посвящено изучению канцерогенности диоксинов. На основании анализа большого числа экспериментальных данных Международное агентство изучения рака (МАИР) признало убедительными доказательства канцерогенности 2,3,7,8-ТХДД и отнесло его к группе 1, т.е. к числу «безусловных канцерогенов для человека». Расчеты показывают, что риск возникновения заболеваний злокачественными новообразованиями, обусловленными поступлением диоксинов и родственных соединений с продуктами питания, составляет 5,4 – 6,7 случаев на 1 млн. населения в год [54]. Безусловно, это весьма грубые подсчеты, однако они согласуются с данными, полученными другими учеными.

Среди 75 конгенов ПХДД и 135 ПХДФ наибольшую опасность представляют 17 соединений: 7 диоксинов и 10 дибензофуранов. Учитывая, что в природных средах и пищевых продуктах эти конгенеры находятся в различных сочетаниях, для оценки токсичности и эколого-гигиенической характеристики загрязнения окружающей среды диоксинами применяют международные системы коэффициентов (факторов) эквивалентной токсичности, I-TEF или WHO-TEF, основанные на определении отношения токсичности каждого из конгенов к токсичности наиболее токсичного 2,3,7,8-ТХДД (табл. 2.13). Умножение величины I-TEF или WHO-TEF на концентрацию конгенера позволяет рассчитать токсический эквивалент (TEQ) любой смеси ПХДД/ПХДФ.

Сумма произведений концентраций 17 токсичных конгенов на их индивидуальные коэффициенты токсичности дает уровень загрязнения объекта диоксинами и характеризует степень его соответствия нормативным требованиям, т.е. величине ПДК. Сегодня в ряде стран Западной Европы и США приняты гигиенические регламенты для диоксинов. В Российской Федерации первые санитар-

**ТАБЛИЦА 2.13. Международные системы коэффициентов токсичности ПХДД/ПХДФ**

Соединение	I-TEF, 1988	WHO-TEF, 1997		
		млекопитающие	рыбы	птицы
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДД	1	1	1	1
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> -ДД	0,5	1	1	1
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДД	0,1	0,1	0,5	0,05
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДД	0,1	0,1	0,01	0,01
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> -ДД	0,1	0,1	0,01	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> -ДД	0,01	0,01	0,001	0,001
Cl <sub>8</sub> -ДД	0,001	0,0001	-	-
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДФ	0,1	0,1	0,1	1
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> -ДФ	0,05	0,05	0,05	0,1
2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> -ДФ	0,5	0,5	0,5	1
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДФ	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДФ	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> -ДФ	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-Cl <sub>6</sub> -ДФ	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> -ДФ	0,01	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Cl <sub>7</sub> -ДФ	0,01	0,01	0,01	0,01
Cl <sub>8</sub> -ДФ	0,001	0,0001	0,0001	0,0001

но-гигиенические регламенты для диоксинов были приняты в 80-е годы XX века. Они постоянно совершенствовались и к настоящему моменту имеют показатели, представленные в табл. 2.14. Многие из этих регламентов не являются законодательными, а лишь временные, и регулярно пересматриваются по мере накопления новых данных.

Анализ значений гигиенических регламентов показывает, что действующий в России регламент для питьевой воды (20 пг/л) превышает мировые показатели. Например, в США, Германии и Италии они приняты на уровне 0,013, 0,01 и 0,05 пг/л, соответственно. По этой причине в Республике Башкортостан, где в начале 90-х годов произошло диоксиновое загрязнение окружающей среды, принято решение ввести республиканский норматив (ПДК) для диоксинов в питьевой воде на уровне 1 пг/л, что в 20 раз ниже нормы, принятой в Российской Федерации.

Значения TEQ, рассчитанные с помощью коэффициентов I-TEF, предложенных комитетом NATO/CCMS в 1988 г., примерно на 10–20 % ниже по сравнению с установленными на основе коэф-

**ТАБЛИЦА 2.14. Гигиенические регламенты для ПХДД/ПХДФ**

Объект	Единица измерения	США	Германия	Италия	Нидерланды	Россия
Суточная доза	пг/кг	0,1	1	10	4	10
Атмосферный воздух	пг/м <sup>3</sup>	0,02		0,04	0,024	0,5
Воздух рабочей зоны	пг/м <sup>3</sup>	0,13		0,12		
Промышленные выбросы	нг/м <sup>3</sup>		0,1	0,5	0,1	
Вода питьевая и поверхностных водоемов	пг/л	0,013	0,01	0,05		20
Почва с/х угодий	нг/кг	27	5	10	10	
Почва жилой зоны	нг/кг		40	50	45	
Почва промышленных зон	нг/кг	1000		250		
Донные отложения	нг/кг					9
Внутренняя поверхность помещений	нг/ м <sup>2</sup>				10	
Мясо и мясо-продукты	нг/кг					0,9 (3,3)*
Рыба и рыбные продукты	нг/кг					11 (88)*
Молоко и молочные продукты	нг/кг		1,4		0,1	5,2*

\* В пересчете на жир.

фициентов ВОЗ (WHO-TEF). Это связано с неравномерной аккумуляцией диоксинов в живых организмах, что заставило специалистов ВОЗ предложить для рыб и птиц коэффициенты токсичности, отличающиеся от таковых для млекопитающих.

Эпидемиологические данные по воздействию химических веществ, загрязненных диоксинами, на человека получены при авариях или в условиях повышенных физических, химических, биологических и психических стрессовых ситуаций. Поэтому невозможно точно определить уровень воздействия диоксинов на человека. Однако признано недопустимым присутствие диоксинов в продуктах питания, воздухе и питьевой воде. Достичь этого при

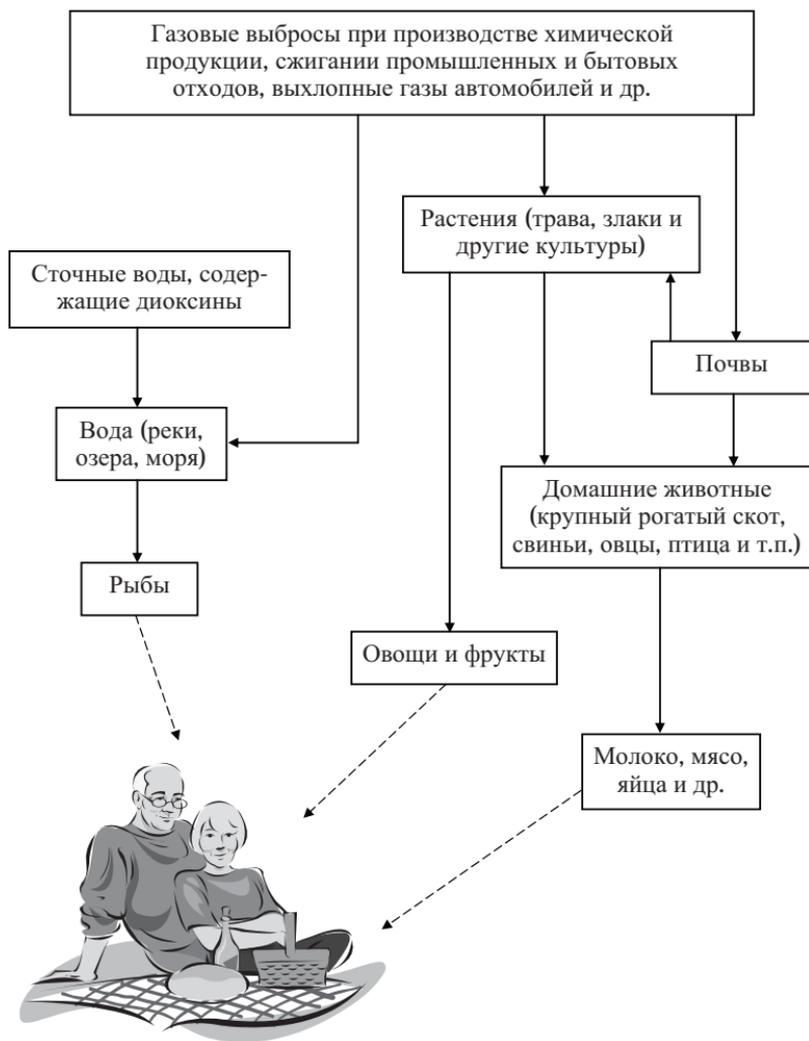


Рис. 2.4. Пути поступления диоксинов в организм человека

наличии в окружающей среде больших количеств указанных ксе-нобиотиков практически невозможно.

На рис. 2.4 показаны основные пути поступления диоксинов в организм человека. С выбросами и сбросами предприятий они про-

никают во все объекты живой и неживой природы. Несмотря на исчезающе малые концентрации диоксинов в объектах окружающей среды вследствие их липофильной природы они аккумулируются при движении по пищевой цепи. Существуют различные оценки доли каждого из путей поступления ПХДД/ПХДФ в организм человека. Имеющиеся данные позволяют сделать вывод о том, что основная часть диоксинов поступает с мясом и молоком (до 92–95 %), тогда как с водой – 1–1,5 % (~ 1,5 мкг/день), и с воздухом – 1,5–2,5 % (2–3 мкг/день). Конечно, для различных стран имеются свои особенности, связанные с традициями питания, тем не менее главным пищевым источником диоксинов остаются животные жиры.

Как видно из таблиц 2.15 и 2.16, уровни I-TEQ для диоксинов в продуктах питания в большинстве случаев не превышают нормативов, существующих в Российской Федерации. Повышенные содержания ПХДД/ПХДФ наблюдаются в пробах коровьего молока, упакованного в бумажные пакеты без покрытия изнутри алюминиевой фольгой. Причем превышение обусловлено, в основном, двумя конгенерами – 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ. Именно эти конгенеры являются маркерами загрязнения продуктов питания при использовании в качестве упаковки бумаги, для производства которой в процессе отбеливания применяли хлор. По-видимому, повышенное содержание диоксинов в молоке обусловлено их миграцией из бумажных пакетов в молоко. Поэтому производители упаковок переходят на бесхлорное отбеливание целлюлозы, что существенно снижает содержание диоксинов [57,63].

Уровни содержания ПХДД/ПХДФ в масле, мясе и мясных продуктах, произведенных в Российской Федерации, в основном, сравнимы или несколько ниже таковых в промышленных регионах мира, причем для птицы показатели ниже, чем в странах Западной Европы [54,64–68]. В рыбе из озера Байкал (Иркутск) данные по содержанию ПХДД/ПХДФ близки к таковым для рыб из озера Верхнее в Северной Америке и свободно живущей форели в Германии и Финляндии. Концентрация ПХДД/ПХДФ в представителях ихтиофауны изменяется в зависимости от мест обитания и особенностей вида.

Особенности конгенерного состава и уровни токсического эквивалента диоксинов в пищевых продуктах зависят от мест расположения сельскохозяйственных предприятий. Так, коровье молоко с ферм, находящихся вблизи северной части города Уфы, в которой расположен химический завод, производящий хлорсодержащую продукцию, в том числе гербицид 2,4–Д, загрязнено в основном С<sub>14</sub>– и С<sub>15</sub>–конгенерами, тогда как молоко из «чистых» районов содержит, как правило, преимущественно С<sub>17</sub>– и С<sub>18</sub>–конгенеры. Состав конгенеров ПХДД/ПХДФ в грудном молоке женщин из Уфы и

**ТАБЛИЦА 2.15. Уровни содержания ПХДД/ПХДФ (I-ТЕQ) в молочных продуктах и сливочном масле, нг/кг липидов**

Регион	Молоко	Молоко и молочные продукты	Сливочное масло
Северная Америка			
США	0,07*	0,42 – 0,84	1,01
Западная Европа	0,05*	0,75	-
Германия	-	0,86	0,43
Нидерланды	-	1,58	1,80
Франция	-	1,91	-
Россия			
Архангельская область	-	1,23 – 12,1	-
Башкортостан	-	0,28 (3,32)**	0,43
Чувашия	-	1,13 – 1,63	-
Иркутск	0,38 – 0,63	-	0,34
Новосибирск	-	-	1,3

\* Сырое молоко.    \*\* Молоко из пакетов.

**ТАБЛИЦА 2.16. Уровни содержания ПХДД/ПХДФ (I-ТЕQ) в мясных продуктах и рыбе, нг/кг липидов**

Регион	Говядина	Свинина	Птица	Рыба	
				морская	речная
Северная Америка	-	-	-	-	1 – 63
США	0,89	1,30	0,64 – 0,98	-	-
Западная Европа	-	-	-	-	-
Германия	1,31	0,14	1,16	20,0 – 39,7	2,9 – 48,9
Нидерланды	1,75	0,43	1,65	-	2,4 – 48,6
Россия					
Уфа	0,30	0,63	0,35	-	9,2
Иркутск	0,10	0,30 – 0,50	-	-	0,63 – 0,81
Новосибирск	0,02 – 0,10	0,20	0,20	2,4	0,80
Москва	0,50	-	1,1	-	-

Стерлитамака также соответствует их составу в продуктах питания, что еще раз указывает на то, что пищевые продукты – основной источник поступления диоксинов в организм человека. Однако общее содержание ПХДД/ПХДФ в женском молоке зависит от места проживания. Так, в молоке женщин из Уфы и Стерлитамака средняя концентрация диоксинов составляет 15–45 нг/кг, тогда как в молоке женщин, проживающих в сельских районах, она не превышает 3 – 10 нг/кг.

Одним из показателей загрязнения пищевых продуктов и окружающей среды диоксинами является *суточное поступление* их в организм человека. Подсчитано, что в начале 90-х годов прошлого столетия в среднем каждый житель Германии ежедневно поглощал около 79 пг диоксинов (в I-ТЕQ), японец – 63, канадец – 92, а американец – 119 пг [63,69]. За прошедшие годы в результате проводимых профилактических мер уровни содержания диоксинов в продуктах питания в этих странах уменьшились. Пока отсутствует возможность оценки дозы суточного поступления ПХДД/ПХДФ для жителей всей России. Такая оценка проведена лишь для жителей Уфы и Иркутской области [54,64,65]. Расчеты показывают (табл. 2.17), что только с продуктами питания жители Уфы потребляют 139 пг диоксинов в сутки (в I-ТЕQ), или 2,0 пг/кг массы тела для человека массой 70 кг. Основное количество ПХДД/ПХДФ поступает с мясом и молоком.

Среднее суточное поступление диоксинов в организм жителей Иркутской области в 1991 г. составило 212 пг, в 1993 г. – 190 пг, в 1995 г. – 181 пг и в 1996 г. – 169 пг [54]. При этом основная часть диоксинов поступала с молоком (от 39 до 51 %) и рыбой (от 41 до 51 %). С учетом максимальных величин I-ТЕQ, найденных для паке­тированного молока (10,3 нг/кг липидов) и байкальского омуля (57,2 пг/кг липидов), т.е. при самых неблагоприятных условиях, суточная доза увеличивается до 447 пг или 6,4 пг/кг массы тела человека. Хотя суточная доза для жителей Иркутской области не превышает принятых в России нормативов, она находится на границе рекомендованного ВОЗ в 1998 г. допустимого уровня суточной дозы 1 – 4 пг/кг. Кроме того, она существенно больше суточных доз в странах Западной Европы и в Республике Башкортостан, которые рассчитаны для большего набора продуктов.

Пути поступления диоксинов в организм человека требуют дальнейшего изучения. Эти исследования актуальны еще и потому, что до сих пор не установлена научно обоснованная безопасная для человека доза поступления диоксинов. Анализы крови рабочих, которые длительное время работали в контакте с химическими веществами, содержащими диоксины, показывают, что у некоторых из них содержание ПХДД/ПХДФ в липидах крови достигает 1000 нг/кг и более [64]. Однако видимых изменений в состоянии здоровья не наблюдается.

Опубликованы данные о распределении и бионакоплении диоксинов в водных экосистемах, миграции и устойчивости в почве, превращениях в природных средах и при различных воздействиях, об образовании их в процессах горения и в шламонакопителях. Оценки баланса поступления ПХДД и ПХДФ в окружающую среду показывают, что в течение года глобальная эмиссия диоксинов составляет около 5000 кг [70].

**ТАБЛИЦА 2.17. Суточное поступление ПХДД/ПХДФ (I-TEQ) в организм жителя Уфы с продуктами питания**

Продукт	Суточное потребление, г	Содержание диоксинов, нг/кг	Поступление диоксинов	
			пг/сут	%
Говядина	100	0,30	32,0	23,0
Свинина	30	0,63	18,9	13,6
Баранина	10	0,12	1,2	0,8
Птица	30	0,35	10,5	7,5
Животный жир	19	0,56	10,6	7,6
Копчености	25	0,44	11,3	8,1
Растительное масло	19	0,18	3,6	2,6
Сливочное масло	1,2	0,43	5,5	4,0
Яйца	22	0,03	0,6	0,4
Рыба	26	0,26	6,7	4,8
Молоко	140	0,21	29,4	21,2
Сметана	7	0,29	2,0	1,5
Сыр	7	0,09	0,6	0,4
Сливки	3	0,17	0,5	0,4
Молочные продукты	27	0,10	2,7	1,9
Майонез	7	0,10	0,7	0,6
Творог	7	0,32	2,2	1,6
Итого			139	100

Значительная часть выбросов ПХДД/ПХДФ происходит в воздушную среду, из которой они вымываются атмосферными осадками, в том числе снегом, или осаждаются на поверхности почвы и листьях растений. Данные мониторинга, проводимого в Европе, США и Канаде, свидетельствуют о тенденции снижения загрязнения атмосферы в последние годы. В табл. 2.18 приведены средние концентрации ПХДД/ПХДФ в воздухе промышленных регионов Европы, Северной Америки и России [4,54,64]. В большинстве случаев они не превышают  $10^{-15} - 10^{-12}$  г/м<sup>3</sup>, причем с увеличением расстояния от источников выбросов концентрации этих веществ довольно быстро уменьшаются. Показано [71], что при переходе от центра города к окраинам и далее общее содержание суммы ПХДД/ПХДФ в воздухе уменьшается от 1,4 до 1,1 и 0,4 пг/м<sup>3</sup>, соответственно.

**ТАБЛИЦА 2.18. Средние концентрации ПХДД/ПХДФ (I-TEQ) в природных средах и донных отложениях**

Регион	Вода, пг/л		Воздух, пг/м <sup>3</sup>	Почва, нг/кг		Донные осадки, нг/кг
	речная	питьевая		город	село	
Северная Америка	-	0,05	0,09	8,0	-	3,9
Западная Европа	2,5	-	0,01	3,8	1-3	34,9
Россия						
Уфа	2-5	0,1 – 0,2	0,07	3,2	0,35	1,2 – 28,4
Иркутск	-	0,5 – 4,0	-	3 – 40	-	7,7
Владимир	-	-	0,9	13 – 52	-	-
Москва	-	-	0,4 – 1,6	7,5 – 185	-	-
Астрахань	-	-	-	4,9	-	-

К наиболее загрязненным диоксидами регионам России относятся Поволжье, Южный Урал, Кемеровская область, Северо-Западный район, Тульская область и Краснодарский край [72]. В этих регионах характеристики фонового загрязнения атмосферы близки к соответствующим величинам для промышленно развитых стран или превышают их. Принимая во внимание такую особенность России, как достаточно продолжительный снежный период (более 5 месяцев), контроль за содержанием диоксинов в снеге является показателем загрязнения атмосферы. Такие исследования были проведены в Красноярске, Иркутской области и в Башкортостане. Наибольшие значения были получены в городах (0,02 – 1,47 нг/л), а наименьшие – в сельских районах (0,001 – 0,02 нг/л). Как правило, во всех пробах обнаруживались высокие концентрации  $Cl_7$ -ДД и  $Cl_8$ -ДД, что характерно для процессов сжигания хлорсодержащих отходов. Кроме того, их присутствие может быть обусловлено поступлением с выхлопными газами автомобилей.

В воде концентрация диоксинов близка к пределу их обнаружения (см. табл. 2.18). Большинство ПХДД/ПХДФ, присутствующих в водных экосистемах, находится в донных отложениях или сорбировано на частицах суспензий. Транспорт диоксинов в воде также связан с перемещением или осаждением твердых частиц. Из количественных оценок следует, что в водных средах диоксины более чем на 90 % находятся в сорбированном состоянии. Этим можно объяснить весьма большой (в 10 и более раз) диапазон изменения концентраций диоксинов в различное время года. Обычно весной и в периоды сильных дождей содержание ПХДД и ПХДФ в воде заметно выше, чем в межень. Исследование состава донных отложений (см. табл. 2.18) с успехом используется для выявления зон влияния локальных источников поступления диоксинов в реки

и озера. В настоящее время в донных отложениях «законсервированы» сотни тысяч тонн ХОП, ПХБ и ПХДД/ПХДФ.

Эпизодические измерения содержания диоксинов в питьевой воде городов показывают, что превышение санитарных норм не наблюдается. Однако по сравнению со странами Западной Европы и США концентрации диоксинов в питьевой воде в России выше (см. табл. 2.18). Установлено [73], что при хлорировании питьевой воды в присутствии фенола и его соединений даже при максимальной дозе хлора образуются только моно- и дихлорбифенилы, а наиболее токсичные ПХДД и ПХДФ практически не образуются. В нашей стране содержание фенола в воде, подвергаемой хлорированию, допускается на уровне **0,001** мг/л. По данным шведских и канадских исследователей при таких концентрациях фенола водопроводная вода пригодна для употребления. Более высокие концентрации диоксинов в питьевой воде, по-видимому, обусловлены несовершенством технологий ее очистки [74].

Аналогично донным отложениям почва играет роль своеобразного «депо», куда диоксины попадают в результате техногенной деятельности человека и выбросов из природных источников. При этом ПХДД/ПХДФ прочно связываются с частицами почвы, концентрируясь, в основном, в верхнем слое на глубине **5–10** см. Миграция диоксинов в почве протекает медленно (около **1** см в год), однако при ее загрязнении органическими веществами (нефтепродуктами, растворителями и т.п.) скорость миграции существенно возрастает. Подобные условия имеют место на нефтебазах, свалках промышленных отходов, заправочных станциях. В частности, высокие концентрации диоксинов обнаружены на глубине **8–10** м на территории Уфимской городской свалки промышленных и бытовых отходов [4].

Изучение содержания ПХДД/ПХДФ в почвах показывает, что оно изменяется в диапазоне от **0,15–0,77** нг/кг для фоновых районов до **150–300** нг/кг для селитебных зон крупных промышленных центров России (см. табл. 2.18). Максимальные концентрации обнаруживаются в районах, подверженных наибольшей техногенной нагрузке. Такой характер загрязнения совпадает с данными по другим промышленным городам мира. Так, на уровне **10** нг/кг **2,3,7,8-ТХДД** присутствует в **73** % проб почв Англии. Диоксины присутствуют и в почвах сельскохозяйственных угодий, но на уровне более низком по сравнению с промышленными зонами. В частности, содержание **2,3,7,8-ТХДД** в черноземах Башкортостана не превышает **0,13** нг/кг [74]. Наличие диоксинов в образцах почв фоновых участков, наряду с естественными процессами их образования в природе, обусловлено переносом ПХДД/ПХДФ с атмосферными осадками и пылью, весенними стоками, а также применением хлорсодержащих пестицидов (**2,4-Д**, **ГХЦГ** и др.).

**ТАБЛИЦА 2.19. Средние концентрации ПХДД/ПХДФ (I-TEQ) в организме жителей различных стран, нг/кг липидов**

Страна	Жировая ткань	Липиды крови	Грудное молоко
США	24	41	16,5 – 20,0
Германия	69	42	21,6 – 33,1
Япония	38	31	13,1 – 30,8
Канада	36	-	13,3 – 19,1
Вьетнам			
южная часть	30	49	34
северная часть	4	12	8,8
Россия			
Байкальск	-	18	10,3
Иркутск	25,5	-	17,3
Архангельск	-	-	15,2
Уфа	18,5	23	25,9

При рассмотрении проблем мониторинга ПХДД/ПХДФ в живых организмах важно иметь представление об особенностях их накопления в биотканях. Степень биоаккумуляции диоксинов живыми организмами определяется комбинацией многих факторов, прежде всего их стойкостью и липофильностью, видовыми особенностями организмов и др. Начиная с 80-х годов XX века, выполнены многочисленные исследования по определению ПХДД/ПХДФ в жировой ткани людей, грудном молоке и липидах крови [4,54,64,65,69,74]. Установлено, что фоновое содержание диоксинов в жировой ткани жителей развивающихся стран находится на уровне предела обнаружения и не превышает 2–5 нг/кг. В развитых странах (США, Канада, Германия, Япония) в жировой ткани жителей диоксины содержатся на уровне 24–38 нг/кг (I-TEQ) (табл. 2.19). Высокие концентрации диоксинов найдены в жировой ткани рабочих предприятий по производству хлорорганических веществ (Германия) [69]. То же относится к жителям Вьетнама и ветеранам армии США, непосредственно контактировавшим с «agent orange» во Вьетнаме. Даже через 10 лет после войны у некоторых из них концентрация 2,3,7,8-ТХДД в жировой ткани составляла 150 нг/кг и более [75,76].

Аналогичная картина наблюдается и для крови. Исследования показали, что содержание ПХДД/ПХДФ в липидах крови возрастает с увеличением их содержания в жировой ткани (см. табл. 2.19).

Большая часть данных получена для лиц, о которых известно, что они подвергались воздействию диоксинов. Так, после войны во Вьетнаме средний уровень содержания ПХДД и ПХДФ в крови жителей южной части страны составлял **49 нг/кг**, тогда как у жителей северной части Вьетнама он не превышал **10–15 нг/кг**. Суммарный коэффициент токсичности для российских городов ниже соответствующих значений по США и Европе. Это обусловлено низкими концентрациями гепта- и октахлорированных конгенов, которые выбрасываются в атмосферу при работе мусоросжигающих заводов. В России таких заводов в большинстве городов нет. Наиболее высокие уровни характерны для рабочих производств **2,4-Д** и **2,4,5-Т** в Уфе (**157–490 нг/кг I-ТЕQ** в пересчете на липиды крови), производства хлорированных бензолов и фенолов в Чапаевске (**412 нг/кг I-ТЕQ**), рабочих завода «Химпром» в Усолье-Сибирском (**43 нг/кг I-ТЕQ**). Среди групп населения наиболее высокие концентрации диоксинов у жителей Чапаевска (**24–75 нг/кг I-ТЕQ**), Стерлитамака (**40 нг/кг I-ТЕQ**) и Саянска (**37 нг/кг I-ТЕQ**).

В связи с опасностью накопления диоксинов в организме детей через материнское молоко необходима организация постоянного контроля за содержанием этих соединений в грудном молоке. В настоящее время такие данные известны для большинства развитых стран. Хотя они носят ограниченный характер и не представляют все население, тем не менее, дают картину загрязнения окружающей среды диоксинами (см. табл. 2.19). В России аналогичные данные получены для городов с развитой хлорорганической промышленностью (Дзержинск, Чапаевск, Новочебоксарск, Уфа, Стерлитамак и др.). В основном содержание диоксинов в пробах грудного молока, измеренное в этих городах, соответствует фоновому уровню в промышленно развитых странах, однако оно выше, чем в странах, где отсутствует «хлорная химия», целлюлозно-бумажная промышленность, металлургия и т.п.

Следует заметить, что наиболее высокие концентрации диоксинов в грудном молоке (в пересчете на жир) содержатся у жителей городов Чапаевск (**43,3 нг/кг I-ТЕQ**) и Усолье-Сибирское (**28,5–37 нг/кг I-ТЕQ**). Для сравнения укажем, что в большинстве европейских стран, США и Японии среднее содержание диоксинов в грудном молоке по данным исследований последних лет находится в пределах **13–17 нг/кг I-ТЕQ**, тогда как в начале 90-х годов эта величина составляла **16–33 нг/кг I-ТЕQ** (в пересчете на жир). Учитывая, что за столь короткий период времени диоксины не могут быть выведены из организма человека, заметное уменьшение среднего содержания диоксинов в грудном молоке женщин этих стран связано, по-видимому, не только с уменьшением их концентрации в окружающей среде, но и с изменением методики исследований или с изучением групп населения, отличающихся по роду

производственной деятельности. Необходимо более детальное изучение причины этого различия.

Исследование накопления диоксинов в грудном молоке женщин позволило выявить ряд тенденций. Во-первых, в жировой ткани и молоке кормящих матерей присутствуют не все изомеры, а лишь те из них, которые имеют фрагмент 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>. В частности, из 22 конгенов ТХДД в основном находят наиболее токсичный 2,3,7,8-ТХДД, а из 28 конгенов ПнХДД представлены лишь два. Из 10 конгенов ГкХДД обнаруживаются только три высокотоксичных. При этом вклад 1,2,3,7,8-ПнХДД в общую токсичность составляет 21 %, ГкХДД – 22 %, 2,3,4,7,8-ПнХДФ – 35 % [77]. Установлено также, что концентрация диоксинов в грудном молоке уменьшается с увеличением числа детей, но увеличивается с возрастом. Во-вторых, жировая ткань матерей и молоко имеют одинаковый состав конгенов: в ряду ПХДД концентрация отдельных представителей возрастает с увеличением числа атомов хлора в молекулах.

Расчеты показывают, что за время кормления грудью (~ 1 год) при концентрации ПХДД/ПХДФ в молоке 20 нг/л (в пересчете на жир) ежедневно в организм ребенка поступает около 600 пг диоксинов (210 нг в год), что значительно выше нормативов, рекомендованных ВОЗ. Однако эта доза составляет от 4 до 12 % от общего количества диоксинов, поступающих в организм человека за 70 лет жизни (1700 – 5100 нг). Поэтому ВОЗ не рекомендует отказываться от кормления детей грудным молоком, поскольку вред от этого гораздо больше, чем потенциальная опасность диоксинов, поступающих с молоком матери.

Вследствие высокой стабильности диоксинов и способности накапливаться в жировой ткани, период их выведения из организма человека оценивается в 7–10 лет. С возрастом, в результате аккумуляции из окружающей среды и поступления с продуктами питания, содержание диоксинов в биотканях возрастает.

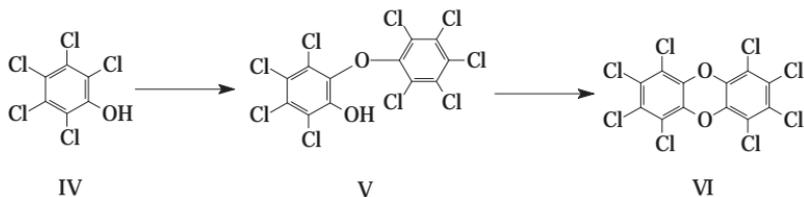
## 2.2.5. ФЕНОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Производные фенолов широко используют практически во всех областях промышленности: в производстве лаков и красок, синтетических смол, пластификаторов, поверхностно-активных и дубильных веществ, ядохимикатов, стабилизаторов, антисептиков и др. [78,79], что является причиной их более высокого фонового содержания в окружающей среде по сравнению с другими наиболее распространенными классами приоритетных органических загрязнителей. Низшие представители ряда фенолов и многоатомные фенолы растворяются в воде. На воздухе фенолы постепенно окисляются с образованием менее токсичных продуктов окисления.

Токсичность фенолов зависит от их природы; увеличение длины и количества алкильных заместителей в ядре, как правило, уменьшает токсичность (табл. 2.20), но увеличивает персистентность и способность к кумуляции в живых организмах. Именно поэтому октил- и нонилфенолы включены в число СОЗ. Галогены, наоборот, повышают токсичность фенолов. Хлорфенолы поступают в окружающую среду в основном из-за загрязнения почв и водоисточников хлорированными фенольными пестицидами или с промышленными выбросами и сбросами, содержащими хлорфенолы, а также в процессе водоподготовки при хлорировании питьевой воды, недостаточно очищенной от фенолов. Например, фенольные соединения всегда содержатся в сточных водах предприятий коксо- и нефтехимической промышленности, органического синтеза, целлюлозной и деревообрабатывающей промышленности и других производств, где они получают или используются в качестве основных или промежуточных продуктов, а также в качестве добавок и технологических жидкостей. Так, 2,4-дихлорфенол – промежуточный продукт при промышленном производстве гербицида 2,4-Д и родственных ему пестицидов. Пентахлорфенол используется в составе препаратов для консервации древесины, 2,4,5-трихлорфенол является фунгицидом, а 2,4,6-трихлорфенол – антисептиком, 2,3,4,6-тетрахлорфенол – инсектицид и консервант древесины.

Данные о влиянии хлорфенолов на здоровье человека свидетельствуют, что высокие концентрации этих соединений могут оказывать токсическое действие, сопровождающееся тошнотой, повышением температуры, учащением дыхания, судорогой. Воздействие пентахлорфенола в условиях производства даже в невысоких дозах приводит к поражению печени и почек [80]. Под влиянием внешних факторов хлорфенолы конденсируются в воде, образуя полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны.

Непосредственными структурными предшественниками диоксинов являются соединения ряда 2-феноксифенола, которые часто присутствуют в качестве примесей в технических хлорфенолах [81]. Они могут образоваться при фотохимической и термической димеризации хлорфенолов и пестицидов – производных феноксикислот:



**ТАБЛИЦА 2.20. Физико-химические и санитарно-гигиенические характеристики некоторых фенолов**

Соединение	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в воде, г/л	ПДК <sub>вод</sub> , мг/л	ПДК <sub>воз</sub> *, мг/м <sup>3</sup>
Фенол	40,9	181,8	67	0,001	0,003
2-Метилфенол	30,9	191	31	0,003	0,020
3-Метилфенол	11	203	-	0,004	0,028
4-Метилфенол	31,8	202	-	0,004	0,020
2,5-Диметилфенол	74,8	211	-	0,25	0,01
2,6-Диметилфенол	45,6	201	-	0,25	0,01
3,4-Диметилфенол	65,1	227	-	0,25	0,01
3,5-Диметилфенол	63,3	211	-	0,25	0,01
2-Хлорфенол	7,0	176	20,2	0,001	0,02
4-Хлорфенол	49,9	217	20,0	0,001	0,003
2,4-Дихлорфенол	45,0	210	0,46	0,002	0,012
2,4,6-Трихлорфенол	67,0	246	0,8	0,004	0,003
Пентахлорфенол	191,0	309	0,03	0,03	0,02
Алкилфенолы	-	-	-	0,1	0,10 – 0,15

\* Среднесуточная или ОБУВ.

Впервые такие реакции хлорфенолов были обнаружены при УФ-облучении щелочного раствора пентахлорфенола (IV) [82]. Этот процесс протекает через соединение (V), возможность образования которого зависит от концентрации пентахлорфенола (выше 1 мг/л), и приводит к образованию октахлордибензо-*n*-диоксина (VI). Установлено, что при производстве хлорфенолов в США в воздух за счет эмиссии поступает 0,9 кг диоксинов в год (в I-TEQ), а в сточные воды – 0,013 кг. В случае пентахлорфенола эта величина составляет 1,5 кг в год, а для гербицида 2,4-Д – 0,1 кг [83].

На основании исследований токсикологических характеристик фенола и его производных установлены гигиенические критерии для хлорированных фенолов (табл. 2.21) [81]. Токсические свойства фенола и его хлорпроизводных, а также персистентность и способность многих из них накапливаться в природных средах и живых организмах, явились причиной того, что 9 соединений этого ряда включены в список № 1 приоритетных загрязнителей воды в США и в странах Европы [80]. Причем в этом списке они стоят на одном из первых мест, что объясняется большим объемом их мирового производства. В поверхностных водах могут присутство-

**ТАБЛИЦА 2.21. Максимальные уровни содержания хлорированных фенолов в воде и их токсикологические критерии, мкг/л**

Соединение	Максимальное содержание в воде		Пороговая концентрация		Уровни содержания, основанные на	
	водные источн.	питьевая вода	по запаху	по вкусу	токсичности	канцерогенности
Фенол	100	1	1000	100	3000	-
2-Хлорфенол	10	1	1	1	-	-
4-Хлорфенол	10	1	1	1	-	-
2,4-Дихлорфенол	10	10	1	1	3000	-
2,6-Дихлорфенол	10	1	10	1	-	-
2,4,5-Трихлорфенол	1	1	100	1	2600	-
2,4,6-Трихлорфенол	1	1	100	1	-	12
2,3,4,5-Тетрахлорфенол	0,1	0,1	1000	100	-	-
Пентахлорфенол	10	1	1000	100	21	-

вать фенолы природного происхождения, выделяющиеся из древесины и/или продуцируемые водорослями.

Во многих странах хлорсодержащие вещества, включая производные фенола, запрещены к применению в производстве товаров народного потребления, детских игрушек, тары для пищевых продуктов и др. В частности, пентахлорфенол запрещен в странах ЕЭС с 1992 г., а в США – с 1977 г. [84].

Фенол и его производные имеют достаточно низкий порог вкуса и запаха в воде (для некоторых соединений он составляет 1 мкг/л), поэтому по органолептическим требованиям в питьевой воде отдельные хлорфенолы и фенол не должны присутствовать в концентрациях выше 0,1 мкг/л. При отсутствии хлорирования по органолептическим свойствам фенолы могут присутствовать в воде на уровне 100 мкг/л (см. табл. 2.21). Однако, учитывая распространенность метода хлорирования для обеззараживания питьевой воды, следует предохранять водные источники от загрязнения фенолами, а для удаления их из воды использовать перед стадией хлорирования эффективные методы очистки. При этом степень чистоты сточных вод должна быть такой, чтобы соединения фенола не могли нарушить естественные процессы самоочищения, протекающие в водоемах, сохранили их для культурно-бытового и хозяйственного использования, а также для разведения рыбы.

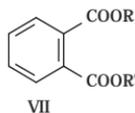
В настоящее время трудно выделить самые вредные для окружающей среды вещества, так как многие из них, в том числе и алкилфенолы, имеют структуру, подобную половым гормонам, и оказывают влияние на репродуктивное здоровье людей, вызывают рост раковых заболеваний. Например, случайно было открыто канцерогенное действие нонилфенола, ускоряющего развитие раковых клеток. Промышленное производство нонилфенола достигает **300** тысяч тонн в год, причем до **60 %** этого количества оказывается в воде из-за экстракции из резиновых и пластмассовых изделий. Исследования показали, что при действии водного экстракта нонилфенола на крыс их потомство производило меньше спермы и имело недоразвитые яички. В организме человека алкилфенолы окисляются до алкилпирокатехинов, ингибирующих тирозиназную редокс-систему (ДОПА-оксидазную).

Особенно сильно страдают от загрязнения фенолами обитатели водной среды и растительность. Установлено, что рыбы, живущие в районах стока вод химических производств, имеют нарушения эндокринной системы. При этом самцы начинают вырабатывать белки, которые присутствуют в икринках самок. Так, после катастрофического выброса сточных вод во Флориде (США) в **1980** г. наблюдалось рождение стерильных крокодилов. Действие фенола и его производных имеет еще одну неприятную сторону. Исследования показали, что они обладают синергизмом, т.е. совместное токсическое действие нескольких веществ превышает сумму эффектов отдельных соединений. Поэтому в ряде стран требуют более тщательной проверки гормонального действия алкилпроизводных фенола перед их применением. Однако для таких исследований необходимы большие затраты, а результаты можно будет получить только через **50** лет.

Из организма человека фенол и его производные выделяются с мочой в свободном состоянии или в виде эфиров серной и глюкуроновой кислот. Полихлорированные фенолы накапливаются в жировой ткани, липидах крови и печени. Так, по данным шведских ученых, содержание пентахлорфенола в липидах крови жителей Швеции составило **12–19** мкг/кг, Латвии – **27–97** мкг/кг и Канады – **57–84** мкг/кг [85].

## 2.2.6. ФТАЛАТЫ

Фталаты (VII) – вещества, широко применяющиеся в качестве пластификаторов при производстве различных полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначения, преимущественно на основе поливинилхлорида и полистирола, а также синтетических и натуральных каучуков:



Они являются сложными эфирами фталевой кислоты, сравнительно малолетучи при комнатной температуре, представляют собой твердые вещества или жидкости, термо- и фотостабильны и химически инертны (табл. 2.22). В объеме полимера фталаты, как правило, не образуют прочных связей с молекулами последнего и при нагревании легко выделяются из готовых изделий. Способность к миграции из полимеров в окружающую среду – особенность фталатов, что послужило причиной для включения их в список приоритетных органических загрязнителей. Содержание фталатов в воздухе увеличивается с повышением температуры.

Обладая относительно высокой летучестью, растворимостью в воде и широким спектром токсического действия, фталаты представляют серьезную опасность для человека. Они присутствуют в различных пленках, обуви и одежде из искусственной кожи, моющихся обоях, линолеуме, игрушках, шприцах и в большинстве медицинских изделий из эластичного поливинилхлорида (ПВХ), косметике и других товарах. Установлено, что фталаты могут проникать в организм при вдыхании паров, через кожу или с пищей, например, когда продукты хранились в пластиковой упаковке. Особо опасны в этом случае продукты, содержащие жир; это может быть непосредственно жир, либо шоколад, кондитерские изделия.

Наибольшее количество фталатов используют в ПВХ – около **90 %** от общего производства пластификаторов. Фталаты добавляются в поливинилхлорид, чтобы придать ему эластичность. В косметику фталаты добавляют для обеспечения мягкости при нанесении на кожу, получения маслянистой «влажной» плёнки, лучшего растворения и связывания других ингредиентов. Исследования косметических средств **34** известных фирм, выполненные в Германии и США, показали, что большинство из них содержат фталаты на уровне **1 мг/кг** и выше. При этом некоторые виды фталатов были обнаружены в организме жителей этих стран и в крови новорожденных (**0,52 – 1,19 мг/л**) [87]. Фталаты, найденные в крови людей, аналогичны присутствующим в косметике и полимерных материалах, применяемых для отделки административных и жилых зданий (линолеумы, элементы интерьера, шторы, обои, напольные покрытия, клеи, мастики, лаки и т.п.), которые выделяют в воздух до **500** химических соединений различной природы и токсичности. Последнее обстоятельство дало повод ВОЗ говорить о «синдроме больших зданий», в которых более **20 %** служащих периодически жалуются на усталость, дискомфорт, аллергические заболевания.

**ТАБЛИЦА 2.22. Физико-химические и санитарно-гигиенические характеристики фталатов [86]**

Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Растворимость в воде, г/л	ПДК <sub>вод</sub> , мг/л	ПДК <sub>воз</sub> <sup>*</sup> , мг/м <sup>3</sup>
Диметилфталат	282	1,191	4,5	0,5	0,007
Диэтилфталат	296	1,118	1,5	-	0,010
Дибутилфталат	340	1,050	0,4	0,001	0,100
Бис(2-этилгексил)фталат	231**	0,986	0,05	-	0,100
Бутилбензилфталат	370	1,111	0,003	-	0,010
Диоктилфталат	340	0,978	-	0,01	0,020
Дидодецилфталат	260**	0,998	-	-	0,100

\* Среднесуточная или ОБУВ.

\*\* 5 мм. рт. ст.

Немалый вклад в это загрязнение вносят воздух и испарения косметики, особенно когда в помещении постоянно находятся десятки (а то и сотни) человек. Так, в воздухе жилых помещений Нью-Йорка и Кракова обнаружены четыре вида фталатов, концентрация которых составляла от 0,05 до 14,76 мкг/м<sup>3</sup> [88].

Установлено, что фталаты, особенно бис(2-этилгексил)фталат, оказывают негативное влияние на развитие репродуктивной системы мальчиков. Сведения о влиянии фталатов на репродуктивную функцию живых организмов появились давно, однако они были получены в экспериментах с грызунами. Лишь недавно появились данные о влиянии фталатов на человека. С ноября 2002 г. в странах ЕС запрещено использование веществ, влияющих на репродуктивную систему человека, в производстве косметических средств.

Токсичность фталатов зависит от их структуры и физико-химических свойств. С увеличением длины алкильных радикалов токсичность фталатов уменьшается, снижение летучести также уменьшает опасность воздействия фталатов на организм человека. Плохая растворимость в воде и высокие коэффициенты распределения в системе масло/вода указывают на их хорошую растворимость в жировой ткани. При остром воздействии фталаты малотоксичны, но в условиях длительного поступления в организм они накапливаются в нем и вызывают хронические заболевания. В частности, под влиянием фталатов снижается активность глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы, фосфорилазы и глюкозо-6-фосфатазы печени. По данным МАИР [89] бис(2-этилгексил)фталат оказывает канцерогенное действие. Выявлены мутагенный и эмбриотоксический эффекты некоторых фталатов. На основании многочисленных ис-

следований Европейская комиссия в 1997 г. приняла решение о запрете применения шести наиболее токсичных фталатов для изготовления детских игрушек.

Большая проблема – уничтожение фталатосодержащих отходов. Фталаты выделяются в окружающую среду в процессе производства, потребления, во время горения отходов на свалках и в мусоросжигательных печах. В странах Западной Европы ежегодное поступление фталатов в среду обитания превышает 500 тысяч тонн. В природные объекты попадает до 15% от общего объема произведенных тем или иным способом фталатов. Самым крупным производителем мусора, содержащего фталаты, является медицина. Огромное количество медицинских материалов и инструментов изготовлено из пластмасс, содержащих фталаты.

Фталаты достаточно устойчивы и способны накапливаться в природной среде. Их обнаруживают в воде и донных отложениях рек и озер, расположенных за сотни километров от крупных промышленных центров. Так, в воде озера Байкал содержание бис(2-этилгексил)фталата составляет 0,09–0,29 мкг/л, а в донных отложениях – 30–40 мкг/кг сухого веса [90]. Из почвы фталаты переходят в растения. Картофель, ячмень и ряд других культурных растений могут накапливать до 0,5 % фталатов, присутствующих в почве. По пищевой цепи они попадают в организм животных и человека. Коэффициент биоаккумуляции фталатов в жире нерпы равен 2500 (1,24 мг/кг), а в жире байкальского омуля – 900 (0,45 мг/кг). По сравнению с хлорорганическими соединениями, например ДДТ, степень биоаккумуляции фталатов в тысячи раз меньше, что связывают с различными механизмами их накопления. Повышенное содержание фталатов в организме человека увеличивает риск возникновения сосудистых и раковых заболеваний. При этом острая токсичность фталатов проявляется при поступлении в организм человека порядка 500 г этих веществ.

Установлена прямая связь между количеством жира в крови пациентов и количеством фталатов, попадающих в организм больных, систематически проходящих процедуру гемодиализа. Несмотря на то, что вредное влияние фталатов на организм человека известно достаточно давно, производители медицинских инструментов и оборудования до сих пор не начали замену мягкого поливинилхлорида на другие виды пластмасс.

Загрязнение окружающей среды и организма человека фталатами принимает угрожающие размеры. Поэтому в последнее время летучие фталаты в полимерных композициях (дибутилфталат и др.) заменяют на менее летучие (дидодецилфталат, дибензилфталат), либо применяют другие пластификаторы, менее токсичные для человека. Сравнение профилей концентраций бис(2-этилгексил)фталата в воде озера Байкал, полученных в 1996 и 2002 г., показы-

вает, что за шесть лет средняя концентрация этого вещества уменьшилась почти в четыре раза (с 0,8 до 0,2 мкг/л). Это вполне согласуется с уменьшением объемов его мирового производства с 4 млн т в год в конце 80-х годов до 1,35 млн т в 1995 г.

### 2.2.7. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА, СВИНЦА И РТУТИ

Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами достаточно подробно рассмотрена в литературе [4,9,10,91–94]. Однако об уровне загрязнения окружающей среды органическими соединениями олова, свинца и ртути информации практически нет, за исключением отдельных публикаций [95].

*Органические соединения олова* чрезвычайно многообразны – от соединений  $R_4Sn$  до производных типа  $R_3SnX$ ,  $R_2SnX_2$  и  $RSnX_3$ , где  $R$  – органический радикал, а  $X$  – галоген,  $OH^-$ ,  $RCOO^-$  и др [96]. Их широко применяют в качестве стабилизаторов поливинилхлорида, в производстве полиуретанов, пестицидов, красок. Так, достаточно высокие концентрации солей трибутилолова обнаружены в виниловых обоях, напольных покрытиях, перчатках – от 0,5 до 47 мг/кг. Исследования показали, что в шторах для душа из ПВХ и в сумках из искусственной кожи помимо солей трибутилолова содержатся и другие оловоорганические соединения. Хотя эти изделия не представляют прямой опасности для здоровья человека, они являются источниками загрязнения окружающей среды соединениями олова.

О роли олова в живых организмах известно мало. В теле человека его содержание не превышает  $2 \cdot 10^{-4}$  %. Ежедневное поступление с продуктами питания составляет 0,2–3,5 мг, значения ПДК для мясных и молочных продуктов (а также соков) – 200 мг/кг и 100 мг/кг соответственно. Токсичная доза олова для человека равна 2 г.

Производство оловоорганических соединений измеряется тысячами тонн и непрерывно растет. Например, в 1965 г. было произведено 5 000 т оловоорганических соединений, а через 15 лет в 1980 г. – 35 000 т [96]. Особенно велико производство менее токсичных производных типа  $R_2SnX_2$  и  $RSnX_3$ , которые применяют в качестве стабилизаторов поливинилхлорида. Добавление 1–5 % оловоорганического соединения к полимеру предотвращает его деструкцию даже при 180–200 °С. Среди таких стабилизаторов широко используют карбоксилаты олова  $R_2Sn(OOCR')_2$  и соединения типа  $R_2SnX_2$ . Органические соединений олова, добавленные в красители, покрывающие подводную часть кораблей, предохраняют ее от обрастания моллюсками и водорослями, а добавки к резинам предохраняют последние от замасливания. Как биологически активные вещества они применяются для борьбы с болезнями и вредителями растений, в качестве гербицидов, для защиты рыбо-

**ТАБЛИЦА 2.23. Физико-химические и санитарно-гигиенические характеристики металлоорганических соединений олова [30,86] \***

Соединение	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в воде, г/л	ПДК <sub>вод.</sub> мг/л	ПДК <sub>воз.</sub> мг/м <sup>3</sup>
Тетраэтилолово	-112	63-65 <sup>12</sup>	-	0,0002	0,1
Тетрабутилолово	-97	175 <sup>40</sup>	-	0,002	0,1
Дихлордиэтилолово	84	277	-	0,002	0,1
Дихлордибутилолово	-	165 <sup>5</sup>	-	0,002	0,1
Дибутилоловооксид	-	-	-	0,004	0,1
Дибутилоловосульфид	63-69	-	-	0,02	0,1
Трибутилоловоацетат	85	-	-	0,02	0,1
Трибутилоловохлорид	-	145 <sup>15</sup>	-	0,02	0,1
Бис(трибутилолово)оксид	-	180 <sup>2</sup>	0,100	0,0002	0,1
Трифенилоловоацетат	124	-	0,020	-	0,1
Трифенилоловохлорид	107	-	-	н/д	0,1
Трифенилоловогидроксид	120	-	-	-	0,1
Трициклогексиллово- гидроксид	198	-	0,001	-	0,1

\* Индекс сверху – давление в мм. рт. ст.; при его отсутствии предполагается, что оно равно 760 мм. рт. ст.

ловных сетей от воздействия водных микроорганизмов, а также для борьбы с глистами у птиц и животных. Соединения типа  $R_4Sn$  из-за высокой токсичности в промышленности практически не применяются, но они служат исходным сырьем для получения других оловоорганических производных. Практическое значение органических соединений олова настолько велико, что, несмотря на высокую стоимость, их производят в достаточно больших количествах.

На основании многочисленных данных по изучению токсичности органических соединений олова установлено, что наиболее токсичны тетраметил- и тетраэтилпроизводные. Тетрабутилолово в 100, а тетрагексиллолово в 200 раз менее токсичны, чем тетраэтилолово. В организме человека тетраалкилпроизводные олова превращаются в триалкильные, которые нарушают проницаемость биологических мембран. Высокое родство этих соединений к фосфолипидам, содержащимся в мембранных структурах, приводит к нарушению обмена фосфора и развитию патологии центральной нервной системы. Тетрабутилолово и его производные разрушают миелиновые оболочки в головном мозге и периферическую нервную систему; при хроническом воздействии они влияют на крове-

творные органы. Кроме того, оловоорганические соединения оказывают тератогенное действие.

Органические соединения олова представляют собой бесцветные жидкости или твердые вещества, которые в большинстве случаев плохо растворяются в воде (табл. 2.23). Тетраалкильные соединения олова хорошо растворяются в органических растворителях, причем с увеличением молекулярной массы алкильных заместителей растворимость падает. Оксиды  $(R_3Sn)_2O$  не растворяются в органических растворителях и воде, разлагаются при высоких температурах. Низкомолекулярные соединения типа  $R_3SnX$  имеют резкий запах. Положительным свойством оловоорганических соединений является их способность разлагаться под действием почвенных микроорганизмов и на свету под действием кислорода до неорганических веществ, которые практически нетоксичны. При повышенной температуре разложение протекает с образованием соответствующих углеводородов и неорганических соединений олова. В водных средах они относительно быстро гидролизуются с образованием соответствующих солей.

*Органические соединения свинца* применяют в качестве антидетонаторов в двигателях внутреннего сгорания, а также бактерицидов и фунгицидов в составе красок для покраски подводной части судов. Диалкилпроизводные ацетата свинца используют в качестве антигельминтных препаратов. Тетраалкил- и тетраарилпроизводные свинца фунгицидными и бактерицидными свойствами практически не обладают, тогда как триалкил- и триарилпроизводные по силе действия приближаются к оловоорганическим соединениям. Относительно высокую биологическую активность проявляют также соли диалкил- и диарилсвинца.

Наиболее широко из органических соединений свинца применяют тетраэтилсвинец, который входит в состав «этиловой жидкости» – смеси тетраэтилсвинца с галогенпроизводными углеводородов. В этилированном бензине для автомобилей ее содержится до 1,5 мл/кг, а для воздушного транспорта – до 4 мл/кг [97]. Тетраэтилсвинец представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с неприятным запахом и температурой кипения 195 °С. В воде он практически не растворим, но хорошо растворяется в органических растворителях, а также в жирах и липидах, легко сорбируется штукатуркой, древесиной и другими пористыми материалами, является сильным нервным ядом, способным к кумуляции в живых организмах. Токсичность тетраэтилсвинца обусловлена образованием в организме человека под действием печеночных ферментов триэтилсвинца – ингибитора обменных процессов, который длительное время циркулирует в организме, накапливаясь в центральной нервной системе. Изменения происходят главным образом в коре головного мозга и характеризуются сосудистыми расстройствами,

резким понижением кровоснабжения. При этом снижается активность холинэстеразы в крови. Особенно чувствительны к тетраэтилсвинцу дети. Благодаря высокой летучести тетраэтилсвинец проникает в организм человека в основном с вдыхаемым воздухом, легко всасывается из желудочно-кишечного тракта и через кожу.

Предельно допустимая концентрация тетраэтилсвинца в воздухе – **0,0001 мг/м<sup>3</sup>**. В воде его содержание не допускается. Для тетраметилсвинца ПДК не установлена. Рекомендуемая в США концентрация **0,075 мг/м<sup>3</sup>** по свинцу, по-видимому, завышена. Смертельная доза при нанесении на кожу для собак **0,3 мл/кг**, для морских свинок – **0,6 мл**.

Следует заметить, что в литературе имеются лишь отдельные сведения об уровнях загрязнения природных объектов тетраэтилсвинцом [4], поскольку он довольно быстро разлагается до соответствующих углеводородов и неорганических соединений. В выхлопных газах автомобильных двигателей, работающих на этилированном бензине, свинец существует главным образом в виде аэрозолей и мигрирует преимущественно в субмикронных частицах. В среднем содержание свинца в атмосферном воздухе находится на уровне **0,1 – 250 нг/м<sup>3</sup>** [9]. Для урбанизированных районов Европы и Северной Америки концентрация свинца в атмосфере составляет **120 – 2700 нг/м<sup>3</sup>**. В атмосферных осадках преобладают водорастворимые формы, при этом уровень общего содержания свинца в них колеблется от **1 до 50 мкг/л**.

Поведение свинца в водных экосистемах весьма сложно. Наиболее распространенными являются соединения свинца (II), которые распределяются между водой, взвешенными в воде частицами и живыми организмами, а также между взвешенным и придонным слоем ила. Обычно вклад взвешенных форм составляет **77 %** от общего содержания свинца в поверхностном и **87 %** в глубинных слоях. Содержание свинца в водных системах зависит от их удаленности от промышленных центров и транспортных источников загрязнения. В незагрязненных водах его концентрация, как правило, не превышает **3 мкг/л**. Для большинства рек и озер она изменяется в диапазоне **0,2 – 8,7 мкг/л**. В промышленных районах и вблизи автомагистралей наблюдаются более высокие концентрации свинца – в пределах **3,5 – 89 мкг/л**.

Для почв характерны менее растворимые и менее подвижные формы свинца. Его содержание в водорастворимой форме составляет **1,4 %**, в обменной – **10 %** от валового, **8 %** свинца связано с органическим веществом, причем наибольшая часть приходится на фульвокислоты. С минеральной составляющей почв связано **79 %** свинца. Концентрации свинца в почвах колеблются в диапазоне **1 – 80 мг/кг** при среднем содержании **16 мг/кг**.

*Органические соединения ртути* применяют в качестве ядохимикатов, входящих в состав бактерицидных эмалей, для защиты древесины, бумаги и текстиля от плесневых грибков. Основная область применения соединений ртути в сельском хозяйстве – протравливание семян различных культур. Фунгицидная и бактерицидная активность многих органических соединений ртути настолько высока, что превосходит активность химических соединений практически всех других классов. Несмотря на это их применение постепенно сокращается, что связано с опасностью накопления ртути в объектах окружающей среды. В настоящее время производство и применение большинства ртутьсодержащих ядохимикатов запрещено (гранозан, меркуран, меркургексан, церезан и др.).

По числу используемых веществ и по масштабам применения на первом месте среди органических соединений ртути стоят алкилпроизводные алифатического ряда [30], причем наибольшую фунгицидную активность проявляют соли метил- и этилртути. В частности, этилмеркурхлорид  $C_2H_5HgCl$  входит в состав большого числа протравителей семян. В виде комплекса с этилендиамином его используют для предотвращения образования слизей в бумажной промышленности. Общим недостатком веществ этой группы является их относительно высокая летучесть. Так, при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  концентрация паров  $CH_3HgCl$  в воздухе равна  $94\text{ г/м}^3$ , а  $C_2H_5HgCl$  –  $8\text{ г/м}^3$ . Более низкую летучесть имеют соединения со связью ртуть-азот, например амиды.

Среди ароматических соединений ртути имеются не только фунгициды, но и гербициды, однако из-за более высокой устойчивости в окружающей среде их применение запрещено. Большинство соединений этого ряда было получено меркурированием фенола, крезолов и хлорфенолов. На их основе выпускали препараты усулун, гермизан, семезан, церезол и др.

По сравнению с органическими соединениями олова и свинца органические соединения ртути более токсичны для всего живого. Они относятся к тиоловым ядам, т.е. являются блокаторами HS-групп. Вследствие наличия углеводородного радикала попавшая в организм ртуть быстро проникает в богатые липидами органы и ткани, в том числе и в мозг. В результате возникают изменения в центральной нервной системе, в органах кровотока, а также в сердце, печени, почках. Алкилртутные соединения имеют эмбриотоксический эффект – тяжелые поражения плода наблюдались у женщин даже при отсутствии выраженной интоксикации. Они присутствуют и в молоке кормящих матерей. В крови людей органические соединения ртути обнаруживают сравнительно редко. В относительно небольших количествах их находят в печени, почках, головном мозге и желудочном соке. Предельно допустимая концентрация диэтилртути в воздухе –  $0,0003\text{ мг/м}^3$ , в воде –  $0,0001\text{ мг/л}$ .

Среди органических соединений ртути, участвующих в глобальном круговороте, особое место в силу своей токсичности занимают метилпроизводные ртути, которые образуются в природных условиях при метилировании неорганической ртути в водной среде [98]. Трагические случаи отравления людей метилртутью (Япония, Ирак, Канада, Швеция) послужили поводом для включения этого соединения в список наиболее опасных токсикантов. При прочих равных условиях количество образующейся метилртути удваивается при 10-кратном увеличении концентрации ртути в объектах окружающей среды. Поэтому чрезвычайно важно иметь достоверную информацию не только о загрязнении окружающей среды органическими соединениями ртути, но и о содержании ртути и ее соединений в природных объектах. Для количественной оценки загрязнения ртутью каждого региона требуется специальное изучение уровней содержания ртути в воде, воздухе и почве, информация о наличии предприятий, перерабатывающих или использующих ртуть [99].

Соединения ртути в окружающей среде классифицированы на летучие, к которым относят  $\text{Hg}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , и водорастворимые или реакционноспособные –  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $\text{HgS}$  [100]. Этой классификации соответствуют экспериментально найденные коэффициенты распределения соединений ртути в системе воздух/вода [101]. Постоянно протекающие в естественных условиях процессы адсорбции ртути и ее соединений наземными природными объектами, с одной стороны, и десорбции из них в атмосферу ее летучих форм – с другой, обуславливают существование подвижного равновесия различных форм ртути в природе (см. рис. 1.1). Эти процессы обеспечивают и поддерживают фоновые уровни содержания ртути и ее соединений в объектах окружающей среды, а также в биологических объектах растительного и животного происхождения.

Производные метилртути образуются в основном в толще воды и в осадках пресных и морских вод в результате биохимических, химических и фотохимических процессов. Обычно в воде содержание ртути невелико. Средняя концентрация ее в природных поверхностных водах составляет  $9,1 \cdot 10^{-4}$  мг/л, в океане –  $3 \cdot 10^{-5}$  мг/л [95], что объясняется, с одной стороны, низким кларком ртути в литосфере ( $4,5 \cdot 10^{-6}$  %), а с другой – высокой устойчивостью ее минералов, главным образом киновари, к окислению. В воде ртуть встречается в формах  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}$  (I) и  $\text{Hg}$  (II), причем в хорошо аэрируемых водах преобладает  $\text{Hg}$  (II), а в восстановительных средах –  $\text{Hg}^0$ . Концентрация ионных форм ртути зависит от постоянно протекающих процессов гидролиза и комплексообразования. При pH 6 доминируют гидроксо-, хлоридные, лимоннокислые и фульватные комплексы. Источником метильных групп являются присутствующие

**ТАБЛИЦА 2.24.** Средние концентрации метилртути (мг/кг) в мышечной ткани различных видов рыб [101]

Виды рыб	Атлантический океан	Тихий океан	Индийский океан	Средиземное море
Нехищные				
Скумбрия	0,07 – 0,2	0,16 – 0,25	0,005	0,24
Сардины	0,03 – 0,06	0,03	0,006	0,15
Другие съедобные рыбы	0,08 – 0,27	0,07 – 0,09	0,02 – 0,16	0,1 – 0,3
Хищные				
Тунец	0,3 – 0,8	0,3	0,064 – 0,4	1,2
Меч-рыба	0,8 – 1,3	1,6	-	1,8
Акула, скат	1,0	0,7 – 1,1	0,004 – 1,5	1,8

щие в воде и донных осадках вещества, разрушаемые микроорганизмами до простых молекул и частиц, которые служат субстратом для метанобразующих бактерий. Последние превращают в метилртуть соли ртути в результате переноса метильного радикала к иону ртути:



В донных отложениях наряду с реакциями метилирования и деметилирования протекают многие другие процессы с вовлечением тех или иных форм ртути. Так, в анаэробных условиях ртуть химически связывается с сульфидной серой, образуя нерастворимые соединения, которые практически не участвуют в реакциях метилирования. Считается, что реакции окисления – восстановления и метилирования – деметилирования повсеместно протекают в окружающей среде, причем каждая экосистема достигает своего собственного равновесного состояния в отношении отдельных форм ртути.

После выделения метилртути из микроорганизмов она включается в пищевую цепь за счет диффузии и прочного связывания с белками в водной биоте и достигает наивысшей концентрации в тканях хищных рыб, находящихся на вершине водной пищевой цепи (табл. 2.24). Именно рыба в пищевом рационе человека является основным источником ртути. Данные многочисленных исследований показывают, что более 80–95 % метилртути сосредоточено в мышечной ткани (спинная часть) рыб. Высокая, по сравнению с другими соединениями ртути, эффективность усвоения живыми организмами метилртути, а также исключительно низкая скорость

ее выведения являются причиной преобладания этого соединения в рыбах.

Указанное свойство отличает ртуть от других тяжелых металлов, для которых характерно уменьшение концентрации в биоте в ряду: фитопланктон > микрозоопланктон > макрозоопланктон > планктоноядные рыбы > хищные рыбы > млекопитающие. Для ртути эта последовательность обратная. Так, содержание ртути в гидробионтах Северной Атлантики изменяется следующим образом (мг/кг): фитопланктон – **0,005**; зоопланктон – **0,01**; мальки рыб – **0,01**; взрослые планктоноядные рыбы – **0,1**; кальмары – **0,24**; меч-рыба – **0,05–4,9**; акула – **0,16–0,7**; тунец – **0,1–1,26**; синий марлин – **0,35–4,0**. При этом период полувыведения ртути из рыб оценивается месяцами, а иногда годами.

Степень токсичности метилртути и ее соединений в воде зависит от концентрации и продолжительности действия, температуры, с повышением которой увеличивается растворимость соединений ртути и соответственно их токсичность, содержания растворенного кислорода, уменьшение концентрации которого увеличивает токсичность ртути, pH среды, жесткости воды и, наконец, от наличия комплексообразователей. Типичным токсическим эффектом воздействия метилртути на фитопланктон является угнетение фотосинтеза, подавление роста тканей и старение живых организмов. Эти явления отмечены у большинства видов водных растений. При содержании ртути в воде **10 мг/л** уже через сутки происходит массовая гибель водных растений. Зоопланктон также подвержен токсическому воздействию метилртути. Обнаружена прямая зависимость концентрации ртути в теле водных беспозвоночных от ее содержания в донных отложениях. Индикатором загрязнения донных отложений ртутью считают моллюсков *Scrobicularia plana* и *Macoma baltica* [95]. Для водных беспозвоночных особенно большая чувствительность к воздействию ртути характерна на ранних стадиях развития.

По степени эмбриотоксичности и тератогенного воздействия на рыб метилртуть занимает одно из первых мест. Так, среднее время инкубации икры форели при концентрации ртути **0,3** и **1 мг/л** снижается на **58** и **66 %** соответственно. При содержании ртути в воде от **3** до **10 мг/л** мальки из икры вообще не выклеваются. Кроме того, метилртуть препятствует всасыванию кишечником рыб незаменимых аминокислот – лейцина, изолейцина, метионина и лизина. Установлено, что для различных рыб ПДК метилртути в воде колеблется от **0,29** до **0,93 мкг/л** [100].

Случаи массовых отравлений в Японии и других странах явились стимулом для проведения масштабных исследований токсичности метилртути для млекопитающих. Наряду с нейро- и нефротоксичностью, метилртуть оказывает и эмбриотоксическое дейст-

**ТАБЛИЦА 2.25. Среднее суточное поступление ртути и ее соединений в организм человека, мг/сут [101]**

Источник	Ртуть	Неорганические соединения	Метилртуть
Воздух	<b>0,030</b>	<b>0,002</b>	<b>0,008</b>
Пищевые продукты			
Рыба	-	<b>0,6</b>	<b>2,4</b>
Нерыбные продукты	-	<b>3,6</b>	-
Питьевая вода	-	<b>0,05</b>	-
Зубные амальгамы	<b>3,8-21,0</b>	-	-
Всего	<b>3,9-21,1</b>	<b>4,3</b>	<b>2,41</b>

вие, увеличивающее частоту репродуктивных нарушений, выкидышей, рождения потомства с пониженной массой тела. Данные о мутагенных и канцерогенных свойствах метилртути немногочисленны. Отмечено, что метилртуть может вызывать хромосомные нарушения в клетках и усугублять последствия воздействия известных мутагенов, например нитрозаминов.

Основные пути поступления метилртути и ее соединений в организм человека – с пищей, питьевой водой, лекарственными и косметическими препаратами, а также с атмосферным воздухом (табл. 2.25). Оценить поступление ртути с пищевыми продуктами в разных странах достаточно сложно из-за различий в пищевом рационе и содержании соединений ртути в потребляемых продуктах. Так, в США в среднем для всех возрастных групп, за исключением детей до двухлетнего возраста, суточное поступление ртути составляет **0,044 – 0,054** мкг/кг массы тела. Для сравнения – в Польше среднее суточное поступление ртути для детей до 6 лет составляет **5,08** мкг/сут, а для взрослых – **15,8** мкг/сут. Считается [101], что **2,4–3,0** мкг/сут соединений ртути человек потребляет с рыбой и рыбопродуктами, с пищевыми продуктами он потребляет **6** мкг/сут. Хотя сведения о формах ртути и их количестве в пищевых продуктах практически отсутствуют, общепризнано, что рыба и рыбные продукты являются основным источником метилртути для человека. Установленный ВОЗ предельный уровень загрязнения рыбы ртутью равен **1** мг/кг, а допустимое суточное поглощение ртути для человека массой **70** кг составляет **30** мкг/сут. При этом минимальная токсичная доза метилртути при длительном ежедневном потреблении соответствует **3–7** мкг/кг массы тела. Источником повышенного поступления ртути и ее соединений в организм человека являются также грибы, овощные и злаковые культуры, так как они могут поглощать ртуть из почвы.

Данные о содержании ртути в организме людей, не подвергшихся воздействию Hg, ориентировочно следующие: в крови – 8 мкг/л, в моче – 4 мкг/л, в плаценте – 10 мкг/г сырой массы. У людей, потребляющих много рыбы, уровень ртути в крови может достигать 200 мкг/л. Концентрация ртути в волосах также превышает нормальное среднее содержание. Соотношение уровней метилртути в крови и волосах человека составляет примерно 1 : 250. Содержание ртути в волосах меняется медленнее, чем в крови и моче. Поэтому концентрацию ртути в волосах используют для диагностики возможного отравления ртутью или ее соединениями. Так, у людей, потребляющих рыбу раз в неделю, содержание ртути в волосах – 0,74 мкг/г, реже двух раз в месяц – 0,53 мкг/г, а в группе лиц, не употребляющих морскую рыбу, этот показатель равен 0,48 мкг/г [102].

По мнению экспертов ВОЗ в обычных условиях человек не может потреблять с рыбопродуктами метилртуть в количествах, представляющих угрозу для здоровья. В большинстве стран уровни метилртути в рыбе не превышают 200 – 300 мкг/кг. При ежедневном потреблении рыбы в организм человека поступает ~ 4 мкг метилртути. При этом ее содержание в волосах составляет 1 мкг/г, а в крови – около 4 мкг/л. Если же содержание метилртути в рыбе достигает 1000 мкг/кг (тунец, меч-рыба, щука, окунь), то при употреблении ее в пищу поглощаемое количество метилртути может возрасти до опасных концентраций – около 100 мкг/сут. Следует заметить, что проявление нейротоксичности, являющейся следствием воздействия метилртути, иногда наблюдается спустя многие годы после прекращения действия токсиканта. Таким образом, метилртуть – это экологический токсикант, своего рода химическая бомба замедленного действия. Поэтому необходимо внедрять в широкую практику методы ее определения.

#### 2.2.8. ХЛОРБЕНЗОЛЫ, ХЛОРПАРАФИНЫ, БРОМБИФЕНИЛЫ

В ряду галогенпроизводных ароматических углеводородов наиболее широко применяются *хлорпроизводные бензола*. Многие из них обладают инсектицидными, фунгицидными и гербицидными свойствами [30]. Так, 1,4-дихлорбензол был предложен еще в 1911 г. как средство для предохранения шерстяных изделий от повреждения молью. Биологическая активность хлорбензолов возрастает по мере увеличения числа атомов хлора в молекуле. Наибольшую активность проявляют три- и тетрахлорбензолы. Хлорбензолы применяют также в промышленном органическом синтезе и в качестве растворителей.

При стандартных условиях хлорпроизводные бензола представляют собой высококипящие жидкости или твердые вещества с

**ТАБЛИЦА 2.26. Физико-химические и санитарно-гигиенические характеристики хлорбензолов [104]**

Соединение	Плотность, г/см <sup>3</sup>	t <sub>пл</sub> , °C	t <sub>кип</sub> , °C	Растворимость в воде, мг/л	ПДК <sub>вод</sub> , мг/л	ОБУВ <sub>воз</sub> , мг/м <sup>3</sup>
Хлорбензол	1,107	-45,6	132,0	490	0,020	-
1,2-Дихлорбензол	1,305	-17,5	180,3	145	0,002	0,030
1,3-Дихлорбензол	1,288	-24,4	172,0	123	-	0,035
1,4-Дихлорбензол	1,458	53,0	174,0	79	0,002	0,035
1,2,3-Трихлорбензол	1,466	53,5	218,5	-	0,03	0,008
1,2,4-Трихлорбензол	1,454	17,0	213,0	-	0,03	0,008
1,3,5-Трихлорбензол	-	63,5	208,5	-	0,03	0,008
1,2,3,4-Тетрахлорбензол	-	45,5	254,0	160	0,01	-
1,2,3,5-Тетрахлорбензол	-	51	246,0	-	-	-
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	1,858	139,5	240,0	-	-	0,013
Гексахлорбензол	2,044	231	322,0	-	0,05	0,013

плотностью 1,1 – 2,1 г/см<sup>3</sup> (табл. 2.26), нерастворимые в воде, более или менее растворимые в этиловом спирте, эфире и бензоле. Монохлорпроизводные имеют специфический запах. Они термически и химически стабильны, поэтому могут длительное время сохраняться в почве и попадать в пищевые цепочки человека и животных и в женское молоко. В частности, в печени трески, выловленной в северной части Тихого океана, содержится от 3 до 14 мг/кг гексахлорбензола, а в палтусае – от 3 до 7 мг/кг [103]. Гексахлорбензол по персистентности превосходит даже ДДТ. Токсичность хлорбензолов повышается с увеличением числа атомов хлора в кольце, как правило, *n*-изомеры токсичнее *m*-изомеров.

Присутствие в липидах крови и тканях высоких концентраций хлорбензолов способствует поражению центральной нервной системы, изменению крови, раздражению слизистых оболочек, нарушению функции печени. Тетра-, и гексахлорбензолы обладают кумулятивным эффектом. В организме человека они частично под-

вергаются дехлорированию с образованием три- и дихлорбензолов, которые окисляются до хлорфенолов.

*Хлорпарафинами* называют сложную, трудно делимую смесь хлорированных алканов  $C_{10}-C_{35}$  общей формулы  $C_nH_{2n-m}Cl_m$  ( $n = 10-35$ ,  $m = 1-24$ ) с прямой цепью, имеющих различную степень хлорирования (от 5 до 70 %). Их получают хлорированием нефтяных фракций алканов  $C_{10}$  и выше в жидкой фазе при 50–150 °С под действием УФ-излучения. В зависимости от длины углеродной цепи хлорпарафины подразделяются на короткоцепные ( $C_{10}-C_{13}$ ), с цепью средней длины ( $C_{14}-C_{17}$ ) и длинноцепные ( $C_{18}-C_{35}$ ). Сфера применения хлорпарафинов зависит от степени хлорирования. Монохлоралканы с содержанием хлора 5–10 % применяют в качестве полупродуктов для получения алкилбензолсульфонатов при производстве синтетических моющих средств. Полихлоралканы  $C_{25}H_{45}Cl_7$  применяют в качестве растворителей, пластификаторов полимеров, диэлектриков, присадок к маслам, понижающих температуру их застывания. Хлорированные алканы состава  $C_{25}H_{37}Cl_{15}$  служат добавками к воскам. Хлорпарафины  $C_{25}H_{30}Cl_{22}$  применяют в качестве огнестойких добавок к пластмассам, краскам, каучукам, мастикам и клеям для уменьшения воспламеняемости, но главная их область применения – в качестве пластификаторов хлоркаучуков, полиэтилена, поливинилацетата, ПВХ и других полимерных материалов. Они занимают второе место после гидроксида алюминия по объему использования в огнестойких пластиках. Наиболее широкое распространение получили хлорпарафины с содержанием хлора 42–70 % и молекулярной массой в пределах 400–780. Только в странах Западной Европы и США ежегодно производят около 300 тысяч тонн хлорпарафинов.

Физические и химические свойства хлорпарафинов зависят от их состава (табл. 2.27). Промышленные продукты обычно содержат примеси ароматических углеводородов (до 0,5–1,0 %). В хлорпарафинах, производимых европейскими странами, их содержание не превышает 50–100 мг/г. Монохлоралканы при обычных условиях – жидкости, полихлоралканы на основе  $C_{12}$ ,  $C_{15}$  и  $C_{24}$  в зависимости от содержания хлора – вязкие жидкости или твердые вещества. Растворимость хлорпарафинов в воде уменьшается по мере увеличения длины углеродной цепи и не превышает 1 мкг/л [105]. Они хорошо растворяются в  $CCl_4$ , бензоле и других органических растворителях, имеют низкую летучесть, высокую пластичность и электроизоляционную способность.

В окружающую среду хлорпарафины в основном поступают с выбросами и сбросами химических предприятий и из полимеров, масел, красок при применении последних в промышленности и в быту. Установлено, что в осадках очистных сооружений хозяйственно-бытовых стоков концентрация хлорпарафинов достигает

ТАБЛИЦА 2.27. Физико-химические характеристики хлорпарафинов [105]

Содержание хлора, %	Плотность, г/см <sup>3</sup> (°C)	Температура, °C		Показатель преломления (°C)
		затвердевания	кипения	
12 – 14	0,90 – 0,02 (50)	33 – 38	170	1,460 – 1,462 (50)
40,5 ± 1,5	1,14 – 1,16 (20)	-30 ÷ 33	270	1,492 – 1,496 (25)
42 ± 2	1,16 – 1,19 (20)	-8 ÷ -12	270	1,505 – 1,510 (25)
47 ± 2	1,18 – 1,24 (20)	-12 ÷ -25	270	1,502 – 1,510 (20)
70 – 72	1,60 (20)	70 – 76	360	1,550 (90)

30 мг/кг. Результаты анализов, выполненных норвежскими учеными [106], свидетельствуют, что содержание хлорпарафинов в воздухе арктических районов колеблется от 1,8 до 10,6 нг/м<sup>3</sup>, причем летом оно почти на порядок выше, чем в зимние месяцы.

Хлорпарафины адсорбируются на твердых частицах и накапливаются в донных осадках, с которыми переносятся на большие расстояния. Возможно их накопление и в водной фауне. Аккумуляция хлорпарафинов уменьшается с увеличением длины углеродной цепи и содержания хлора. Так, при анализе 52 проб яиц морских птиц длинноцепные (C<sub>24</sub>) хлорпарафины были обнаружены только в одной пробе (на уровне 0,06 мкг/г), тогда как короткоцепные (C<sub>12</sub>) хлорпарафины содержались в 13 пробах. Поэтому внимание исследователей сосредоточено в основном на хлорпарафинах с короткой цепью.

Токсичность хлорпарафинов для рыб, птиц и млекопитающих относительно невысокая, однако они вызывают развитие онкологических заболеваний у мышей и крыс [107]. Кроме того, отмечено нейротоксическое действие хлорпарафинов на рыб. Для млекопитающих CL<sub>50</sub> = 40 г/м<sup>3</sup>. При непосредственном введении хлорпарафинов в организм мышей DL<sub>50</sub> = 21,8 г/кг, для крыс соответствующая величина равна 26,1 г/кг. В опытах с куриными эмбрионами показано, что хлорпарафины вызывают нарушения в мембранах и изменяют скорость ферментативных процессов.

В организм человека хлорпарафины проникают, как правило, с пищей. Так, в пробах жировой ткани пойманных рыбаков было найдено до 200 мкг/кг хлорпарафинов. В основном они накапливаются в жировой ткани, в печени, надпочечниках, костном мозге и яичниках. Хлорпарафины с большой степенью хлорирования задерживаются преимущественно в жировой ткани и печени. В дальнейшем под действием микросомальных ферментов они дехлорируются и расщепляются до углеводородных фрагментов, которые подверга-

ются метаболической детоксикации. Скорость метаболизма уменьшается с увеличением длины углеродной цепи и степени хлорирования.

*Бромбифенилы* применяют в качестве антипиренов в производстве полимерных материалов и в средствах огнетушения. Технические продукты представляют собой смеси различных конгенов (чаще всего гекса- и октаконгены). Особое внимание ученых они привлекли после события в Мичигане (США) в 1973 г., когда из-за случайного загрязнения бромбифенилами корма для домашнего скота произошел массовый падеж животных на многих фермах. Потребление молочных продуктов от больных животных послужило причиной заболеваний фермеров и членов их семей, а также других потребителей молока. Химические свойства и токсическое действие бромбифенилов аналогичны таковым для полихлорированных бифенилов. Наибольшую токсичность проявляют орто-замещенные бромбифенилы. При поступлении в организм человека и животных они вызывают общее истощение, поражение печени, почек и лимфатической системы. Характерно развитие хлоракне.

Кроме того, бромбифенилы являются индукторами ферментной системы печени, в частности монооксигеназной, обладают эмбриотоксическим и тератогенным эффектом. В организме человека они концентрируются, в основном, в богатых липидами тканях, причем могут задерживаться в них на протяжении всей жизни. Так, у лиц, пользовавшихся молочными продуктами с ферм в Мичигане (США), содержание бромбифенилов в сыворотке крови колебалось от **0** до **19** мг/л. При этом среднее содержание бромбифенилов у фермеров составило **0,269** мг/л, тогда как у потреблявших загрязненные продукты – **0,017** мг/л, у рабочих с ферм – **0,043** мг/л [86]. Указанные концентрации бромбифенилов в сыворотке крови фермеров сохранялись на протяжении трех лет. В грудном молоке женщин содержание бромбифенилов колебалось от **0,002** до **93** мг/л, а в крови новорожденных – от **0** до **0,104** мг/л. При этом у лиц с наибольшим содержанием бромбифенилов в крови наблюдался лейкоцитоз.

В США использование и производство бромбифенилов прекращено, их применение запрещено в большинстве стран Европы и в России. Они внесены в список стойких органических загрязнителей, производство которых должно быть прекращено, а имеющиеся запасы уничтожены. Данные о загрязнении природных объектов и содержании бромбифенилов в окружающей среде в России практически отсутствуют. Следует заметить, что бромбифенилы образуются при сжигании бромсодержащих соединений (отходы производства, медицинские препараты и др.) и присутствуют на фоновом уровне во всех средах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Оксенгендлер Г.И. Яды и организм. СПб.: Наука, 1991. 320 с.
2. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном воздействии (справочник). М.: Медицина, 1977. 240 с.
3. Саноцкий И.В., Максимов Г.Г., Халепо А.И. // Диоксины: экологические проблемы и методы анализа. Материалы конференции. Уфа: ИППЭП. 1995. С. 12-18.
4. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
5. Клюев Н.А. Эколого-аналитический контроль стойких органических загрязнений в окружающей среде. М.: Джеймс, 2000. 48 с.
6. Курляндский Б.А. // Оценка влияния факторов окружающей среды на здоровье: проблемы и пути их решения. М.: 2001. С. 81-84.
7. Ревич Б.А. // Токсикологический вестник. 2002. № 5. С. 6-12.
8. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Исаева Л.К. СПб.: Экометрия, 1998. 896 с.
9. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 4. С. 384-397.
10. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Зигель Х., Зигель А. М.: Мир, 1993. 368 с.
11. Клюев Н.А., Бродский Е.С., Сойфер В.С. и др. // Российск. хим. журнал. 1994. Т. 38, № 2. С. 9-12.
12. Панева В.И. // Аналитика и контроль. 1999. № 2. С. 55-59.
13. Клюев Н.А., Чуранова Т.С., Соболева Е.И. и др. // Там же. С. 4-18.
14. Куцевич А.Д. // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 3. С. 530-535.
15. Худoley В.В., Филов В.А. // Журн. эколог. химии. 1993. № 2. С. 145-149.
16. Плисс Г.Б. Общая онкология / Под ред. П.Н. Напалкова Л.: Медицина, 1989. С. 52-86.
17. Шабад Л.М. // Гигиена и санит. 1966. № 11. С. 18-22.
18. Tomatis L. // Cancer. Mag. 1990. N 10. P. 15-18.
19. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов и бытовых факторов, канцерогенных для человека. М.: Минздрав СССР, 1991. № 6054-91 от 19 ноября 1991 г. 361 с.
20. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник. М.: Химия, 1989. 368 с.
21. Новиков Ю.Ю., Ласточкина Л.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
22. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: справочное издание / Под ред. Клисенко М.А. М.: Колос, 1992. 567 с.
23. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987. 304 с.
24. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 207 с.

25. *Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К.* Анализ воды: органические микропримеси. СПб.: ТЕЗА, 1995. 248 с.
26. *Исидоров В.А., Зенкевич И.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982. 196 с.
27. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Под ред. Кальвода Р., Зыка Р., Штулика К. и др. М.: Химия, 1990. 240 с.
28. *Тинсли И.* Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982. 280 с.
29. *Ровинский Ф.Я., Афанасьев М.И., Буйолов Ю.А. и др.* // Журн. эколог. химии. 1992. № 1. С. 46-64.
30. *Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др.* Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. 270 с.
31. *Мельников Н.Н.* Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
32. Агрехимикаты в окружающей среде / Под ред. Хайниш Э., Паукке Х., Нагель Г.Д., Хансен Д. М.: Колос, 1979. 357 с.
33. *Бобовникова Ц.И., Сурнин В.А., Алексеева Л.Б., Грошева Е.И.* // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 6. Озеро Байкал. М: ВИНТИ, 2001. С. 44-53.
34. *Роотс О.О.* // Журн. эколог. химии. 1993. № 2. С. 103-111.
35. <http://www.mediatext.ru>
36. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 224 с.
37. **Polynuclear Aromatic Compounds: Chemical, Environmental and Experimental Data. Vol. 32.** Lion: IARC, 1983. 477 p.
38. *Тонкопий Н.И., Шестопалова Г.Е., Розанова В.Я.* // Канцерогенные вещества в окружающей среде. М.: Наука, 1979. С. 65-68.
39. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий. СН-245-71. М.: 1972.
40. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. № 4630-88. М.: Главное санитарно-эпидемиологическое управление. 1988.
41. *Клюев Н.А., Юфит С.С., Винокуров И.Ю. и др.* // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 3. Регионы России. М.: ВИНТИ, 1998. С. 82-101.
42. *Шабад Л.М.* О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. М.: Медицина, 1973. 300 с.
43. *Данилина А.Е., Куценко В.В.* // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 5-13.
44. **Erickson M.D. Analytical Chemistry of PCBs.** N.-Y.: Lewis publ., 1997. 389 p.
45. *Авхименко М.М.* // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 14-31.
46. *Клюев Н.А., Бродский Е.С.* // Там же. С. 31-63.

47. Яценко-Хмельевская М.А., Цибульский В.В. // Журн. эколог. химии. 1999. № 8. С. 73-79.
48. Питьевая вода. Санитарные правила и нормы. М.: Минздрав РФ, 1996. 110 с.
49. Галимов Ш.Н., Камилов Ф.Х. Гонадотропные эффекты феноксигербицидов в мужском организме. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2001. 184 с.
50. Проинова В.А. // Токсикол. вестник. 1998. № 2. С. 2-5.
51. Юфит С.С., Клюев Н.А., Бродский Е.С. // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 3. Регионы России. М.: ВИНТИ, 1998. С. 10-35.
52. Попова А.Ю. // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 116-123.
53. Бобовникова Ц.И., Хакимов Ф.И., Попова А.Ю. и др. // Там же. С. 87-103.
54. Загрязнение диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области / Мамонтова Е.А., Мамонтов А.А., Тарасова Е.Н. Иркутск: 2000. 46 с.
55. Boriakoglu J.T., Wilkins J.R.G., Walker C.H. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1990. Vol. 45, N 6. P. 819-823.
56. Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. Vol. 69. Lion: IARC, 1997. 666 p.
57. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
58. Федоров Л.А. // Журн. эколог. химии. 1993. № 4-5. С. 169-187.
59. Позняков С.П., Румак В.С., Умнова Н.В. и др. // Там же. С. 189-199.
60. Мишанов Л.Н. // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 1. Проблемы. М.: ВИНТИ, 1997. С. 40-61.
61. Румак В.С., Позняков С.П. и др. // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 4. Медико-биологические проблемы. М.: ВИНТИ, 1998. 111 с.
62. Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А. и др. Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001. 212 с.
63. Beck H., Eckart K., Mathar W., Wittkowski R. // Chemosphere. 1988. Vol. 17, N 1. P. 51-57.
64. Майстренко В.Н., Круглов Э.А., Амирова З.К., Хамитов Р.З. // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 3. Регионы России. М.: ВИНТИ, 1998. С. 102-114.
65. Maystrenko V., Kruglov E., Amirova Z., Khamitov R. // Chemosphere. 1998. Vol. 37, N 9-12. P. 1699-1708.
66. Mamontova E.A., Mamontov A.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. // Organohalogen Compounds. 1998. Vol. 38. P. 135-139.
67. Schecter A., Furst P., Furst C. et al. // Chemosphere. 1992. Vol. 25, N 12. P. 2009-2015.
68. Schecter A., Furst P., Furst C. et al. // Organohalogen Compounds. 1993. Vol. 14. P. 169-173.
69. Estimating exposure to dioxin-like compounds. EPA/600/6-88/005 cb. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 1994. V. II. P. 5-9.
70. Brzyzy L.P., Hites R.A. // Organohalogen Compounds. 1995. Vol. 24. P. 263-266.

71. Rappe C., Kjeller L.O. // *Chemosphere*. 1987. Vol. 16, N 8/9. P. 1775-1780.
72. *Грошева Е.И., Данилина А.Е., Тычкин Л.В.* // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 2. Федеральная программа. М.: ВИНТИ, 1998. С. 20-70.
73. *Лебедев А.Т., Мошкарин Н.А., Клюева О.Н.* // Токсикол. вестник. 1995. № 1. С. 42-44.
74. *Потапов А.И., Новиков Ю.В., Минин Г.Д.* Медико-экологические проблемы диоксинового загрязнения окружающей среды. М.: Медицина, 1999. 200 с.
75. Schecter A., Constable J.D., Arghestani S. et al. // *Chemosphere*. 1987. Vol. 16, N 8/9. P. 1997-2002.
76. Schecter A., Constable J.D., Bandert J.V. et al. // *Ibid*. 1989. Vol. 18, N 1/6. P. 431-438.
77. Beck H., Dross A., Mathar W. // *Environ. Health Perspectives*. 1994. Vol. 102, N 1. P. 173-185.
78. *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник. Л.: Химия, 1982. 216 с.
79. *Харламович Г.Д., Чуркин Ю.В.* Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
80. *Кузубова Л.И., Кобрин В.Н.* Химические методы подготовки воды. Аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1996. 96 с.
81. *Клюев Н.А., Мальцева Г.В.* // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 6. Озеро Байкал. М.: ВИНТИ, 2001. С. 171-212.
82. Wond A.S., Grosby D.S. // *Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology and environmental toxicology* / Ed. Rongs Rao K. N.Y.: Plenum Press, 1978. Vol. 12. P. 19-26.
83. The inventory of sources of Dioxins in the United States. EPA/600/p-98/002Aa. April 1998. External Review Draft.
84. *Киселев А.В., Худoley В.В.* Отравленные города. М.: Гринпис, 1997. 84 с.
85. Sjödin A., Hagmar L., Klasson-Wehler E. et al. // *Environ. Health Perspect*. 2000. Vol. 108. P. 1035-1041.
86. Вредные вещества в промышленности. Органические вещества. Новые данные с 1974 по 1984 г. / Под ред. Левиной Э.Н., Гадаскиной И.Д. Л.:Химия, 1985. 464 с.
87. Latini G., De Felice C., Presta G. et al. // *Environ. Health Persp*. 2003. Vol. 111, N 14. P. 1783-1785.
88. Adibi J.J., Perera F.P., Jedrychowski W. et al. // *Ibid*. P. 1719-1722.
89. Kluwe W. M. et al. // *J. Toxicol. and Environ. Health*. 1983. Vol. 12, N 1. P. 159-169.
90. *Азарова И.Н.* ВЭЖХ метод определения ди(2-этилгексил)фталата для изучения его поведения в экосистеме озера Байкал. Автореф. дисс. Иркутск: 2003. 24 с.
91. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / Под ред. М.М. Овчаренко. М.: Минсельхозпрод РФ, 1997. 288 с.
92. *Снакин В.В.* // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. Обзорная информация. Выпуск № 11. М.: ВИНТИ, 1998. С. 19-31.
93. *Трахтенберг И.М., Иванова Л.А.* // Медицина труда и промышлен. экология. 1999. № 11. С. 28-32.

94. *Мудрый И.В.* // Гигиена и санитария. 1997. № 1. С. 14-17.
95. *Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н.* Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения). Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. 82 с.
96. *Белецкая И.П.* // Соросовский образов. журнал. 1998. № 11. С. 90-95.
97. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Том III. Неорганические и элементоорганические соединения / Под ред. Лазарева Н.В., Гадаскиной И.Д. Л.:Химия, 1977. 608 с.
98. *Трахтенберг И.М., Коришун М.Н.* Ртуть и ее соединения в окружающей среде (гигиенические и экологические аспекты). Киев: Выща школа, 1990. 232 с.
99. Оценка промышленной эмиссии ртути в Сибири / Ягольницер М.А., Соколов В.М., Рябцов А.Д. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3, № 1-2. С. 23-35.
100. Ртуть: экологические аспекты применения (гигиенические критерии состояния окружающей среды). Женева: ВОЗ, 1992. 127 с.
101. Метилртуть (гигиенические критерии состояния окружающей среды). Женева: ВОЗ, 1993. 124 с.
102. *Казначеев С.В., Дарягин В.Д.* // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экологических системах. Аналитический обзор. Ч. 2. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1989. С. 122-146.
103. *Arend M.W., Jarman W.M., Ballschmiter K.* // *Organohalogen Compounds*. 2002. Vol. 58. P. 437-440.
104. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Том I. Органические вещества / Под ред. Лазарева Н. В., Левиной Э. Н. Л.:Химия, 1976. 592 с.
105. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов / Бандман А.Л., Войтенко Г.А., Волкова Н.В. и др. Л.:Химия, 1990. 732 с.
106. *Borgen A.R., Schlabach M., Kallenborn R. et al.* // *Organohalogen Compounds*. 2002. Vol. 59. P. 303-306.
107. *International programme on chemical safety, Environmental health criteria 181, Chlorinated paraffins.*

## Глава 3

### Источники стойких органических загрязнителей

Источники эмиссии стойких органических загрязнителей в окружающую среду весьма разнообразны. В основном СОЗ образуются в результате хозяйственной деятельности человека в промышленно развитых странах, особенно в городах. Развитие промышленности и сельского хозяйства, энергетики, транспорта, добыча полезных ископаемых приводят к поступлению в воздух, воду, почву и растения сотен высокотоксичных веществ, в том числе и СОЗ, проникновению их в организм человека и животных. Так, ни в тканях эскимосов, замерзших 400 лет назад [1], ни в тканях чилийских индейцев [2] не удалось обнаружить диоксины даже в следовых количествах. Аккумуляции СОЗ в организме человека способствуют также повсеместное использование химических веществ и полимерных материалов в быту, широкое применение косметических средств, пищевых красителей, консервантов, лекарственных препаратов.

По территориальным признакам источники эмиссии СОЗ удобно подразделять на *локальные* и *диффузные* (пространственно распределенные), а по объему эмиссии в окружающую среду – на *регулярные* и *залповые*. Особую опасность для природы и человека представляют пространственно распределенные источники, поскольку, во-первых, они загрязняют большие территории (например, автомобильный транспорт), а во-вторых, их трудно обнаружить до того, как они себя проявят. К ним можно отнести:

- лесные пожары (например леса, обработанные хлорсодержащими пестицидами);
- сельскохозяйственные угодья после обработки ядохимикатами;
- свалки бытовых отходов;
- домашние печи, использующие отходы деревообрабатывающих предприятий, в том числе пропитанные фенол- и галогенсодержащими веществами;
- пруды-накопители очистных сооружений, химических и горно-обогатительных предприятий.

Наличие или отсутствие источников СОЗ зависит и от подходов к обеспечению экологической безопасности. Так, в странах, где отсутствует контроль за содержанием СОЗ в промышленных изделиях и пищевых продуктах, они могут поступать в организм человека при контакте населения с упаковочными материалами, бытовыми химическими веществами, красителями, косметическими

средствами, тогда как в странах, где применяют более строгие стандарты, – лишь при контакте с отходами производства, сжигании бытового мусора на мусороперерабатывающих заводах, с выхлопными газами автомобилей.

Что касается основных источников поступления СОЗ в окружающую среду и организм человека, то по формальным признакам условно можно выделить следующие:

- несовершенные производственные процессы в горнодобывающей, химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной, металлургической и других отраслях промышленности;
- использование продукции (полимеры, красители, упаковочные материалы, растворители и др.), в которой СОЗ содержатся изначально или образуются при ее применении либо в случае аварийных ситуаций;
- несовершенство технологий очистки воды, утилизации и захоронения промышленных, медицинских и бытовых отходов;
- применение упаковочных материалов и тары, содержащих СОЗ, например фталаты;
- применение в сельском хозяйстве хлор- и ртутьсодержащих пестицидов;
- поступление СОЗ с пищевыми продуктами.

### 3.1. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Анализ наиболее опасных для человека технологий показывает, что при получении многих химических соединений практически всегда в тех или иных количествах образуются СОЗ: полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны, хлор- и бромбифенилы, хлорбензолы и др. [3-6]. Достоверно установлено [7], что СОЗ поступают в окружающую среду при:

- производстве хлорфенолов, анилинов и их производных, полихлорированных и полибромированных бензолов, нафталинов и бифенилов;
- синтезе хлоралифатических соединений;
- использовании галогенсодержащих веществ в коммунальном хозяйстве, для получения неорганических материалов, катализаторов, растворителей;
- производстве пестицидов и их применении в сельском хозяйстве;
- получении хлорсодержащих полимеров.

По степени опасности в первую, наиболее опасную, группу следует включить производства, в которых используют циклические органические соединения – бензол, фенол, циклогексан и их хлорпроизводные. Так, электролитический хлор, подаваемый на хлорирование бензола, содержит около 2 % кислорода, который

**ТАБЛИЦА 3.1. Основные источники эмиссии диоксинов в атмосферу на территории США и Западной Европы, [4]**

Источник эмиссии	США	Западная Европа
Сжигание бытовых отходов	44	44
Сжигание медицинских отходов	-	14
Сжигание опасных отходов	3	3
Выплавка железа и стали	-	19
Выплавка цветных металлов	19	4
Автомобильный транспорт	-	2
Обработка древесины	-	7
Пожары и случайные кострища	20	7
Другие	14	-

способствует образованию ПХДД/ПХДФ. Ко второй группе следует отнести высокотемпературные процессы хлорирования и окисления хлорированных углеводородов, особенно в присутствии катализаторов. В частности, при получении винилхлорида пиролизом дихлорэтана практически всегда образуется определенное количество гексахлорбензола. К третьей группе относят низкотемпературные процессы. Вероятность образования СОЗ в этих процессах минимальна, хотя и остается, особенно в присутствии катализаторов. В незначительных количествах СОЗ (диоксины, бифенилы и др.) могут образоваться даже при получении неорганических хлоридов. Считают, что при производстве одного миллиона тонн хлорорганической продукции в окружающую среду поступает 1 кг ПХДД/ПХДФ.

В промышленно развитых странах деятельность химической отрасли практически не влияет на эмиссию большинства СОЗ, например диоксинов (табл. 3.1), тогда как до начала 80-х годов прошлого века химическая промышленность была главным источником эмиссии стойких органических загрязнителей в окружающую среду (ПХДД/ПХДФ, ПХБ и др.). Эта тенденция характерна для США, Канады, Японии и стран Западной Европы. В слаборазвитых странах и странах с экономикой переходного периода (Восточная Европа и др.) эмиссия СОЗ во многом зависит от объема производства химической продукции. Прежде всего это относится к производствам ди- и трихлорфенолов и пестицидов на их основе, а также пента- и гексахлорфенолов, полихлорированных и полибромированных бифенилов, винилхлорида и его полимеров, фталатов, и других соединений, в процессе производства которых используют хлор.

ТАБЛИЦА 3.2. Содержание ПХДД/ПХДФ в химических продуктах, мкг/г

Наименование продукта	Содержание ПХДД/ПХДФ
2,4,5-Трихлорфенол	150-200
2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота	> 100
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	6,8-45
Пентахлорфенолят меди	< 85
Гексахлорбензол	0,35-211,0
Пентахлорфенол	2,32
Соли пентахлорфенола	0,04
Полихлорированные бифенилы	0,01
Ил с производства хлора (графитовые электроды)	30,5

Применительно к России эта проблема столь же актуальна, как и в других странах СНГ и Восточной Европы, поскольку хлорорганический синтез занимает одно из ведущих мест в химической промышленности. В конечном счете последствия аварий на химических предприятиях, несовершенство применяемых технологий, а также результаты неконтролируемой хозяйственной деятельности и по сей день являются одной из наиболее тяжелых проблем, связанных с опасностью загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями.

В табл. 3.2 приведены данные о содержании ПХДД/ПХДФ в химических продуктах [4]. Конечно, радикальным способом уменьшения объема поступления хлорсодержащих СОЗ в окружающую среду является запрет или замена тех или иных технологий и химических веществ. Так, в странах Европы, США, Японии и Канаде запрещены к использованию пентахлорфенол, полихлорбифенилы, полихлорнафталины. Запрещены также хлорсодержащие компоненты в товарах для детей, упаковка из поливинилхлорида для пищевых продуктов, бутылки, линолеум. В Австрии введен запрет на окна из ПВХ. Использование в промышленности хлора стало глобальной проблемой, решение которой требует огромных усилий. Несмотря на повышенное внимание к ней ученых и общественности, маловероятно, что в ближайшие годы будет решена проблема выведения хлорсодержащих соединений из эко-сферы.

Большинство исследований показывают, что поступление СОЗ в воздух в результате производства невелико. В основном они представляют опасность для рабочих, попадающих под воздействие этих соединений. Повышенные выбросы в воздух могут произ-

ходить вследствие сжигания остатков, образующихся в производственном процессе. Так, суммарное содержание ПХДД/ПХДФ в газовых выбросах печи сжигания промышленных отходов Стерлитамакского АО «Каустик» достигало  $2,4 \text{ нг/м}^3$ , что в 24 раза превышает принятые в мировой практике нормативы для печей сжигания промышленных и бытовых отходов [4,8].

Поступления СОЗ в воду происходят там, где сбрасываются неочищенные стоки, образующиеся в ходе производства. Для процессов, связанных с образованием СОЗ, важно выявить все такие стоки, определить степень их очистки и места, куда они направляются (канализационный коллектор, отстойник, река и др.). В воду СОЗ поступают и при применении химических продуктов. Например, винилхлорид легко переходит из бутылок, изготовленных из ПВХ, в воду, молоко, соки и алкогольные напитки. Скорость миграции зависит от времени хранения. Так, через 6 лет в бутылках из ПВХ с пивом был обнаружен винилхлорид в концентрации 2 мг/л. Кроме того, практически все марки ПВХ в том или ином количестве (от 0,8 до 10 нг/кг) содержат диоксины.

В почвы СОЗ попадают, в основном, в результате атмосферных переносов, а также тех производственных процессов, в которых отходы производства выбрасываются на свалках, и при применении пестицидов. Степень загрязнения почв зависит от вида химического вещества, технологии его хранения и применения, времени года, климата и т.п. Это и утечки токсичных веществ при хранении химического оружия. Так, достоянием общественности стали многочисленные сведения о захоронении пестицидов, боеприпасов и компонентов ракетного топлива, содержащих, токсичные вещества [9].

### 3.2. ПРОИЗВОДСТВО ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В металлургическом производстве состав СОЗ определяется качеством сырья. В доменных печах сырьем служит железная руда, в электродуговых печах – металлолом, состоящий из отходов сталелитейного и металлообрабатывающего производств, и бытового металлолома (например отслуживших свой срок машин и изделий из железа и стали). Использование в качестве сырья металлолома приводит к повышенной эмиссии ароматических галогенсодержащих соединений (ПХДД/ПХДФ, хлорбензолы, ПХБ), а также полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и других продуктов неполного сгорания органических веществ (красители, пластмассы, смазки и т.п.), входящих в состав лома (табл. 3.3). Установлено, что в подобных случаях эмиссия ПХДД/ПХДФ в среднем в 5 и более раз выше (10 мкг на тонну жидкой стали) по сравнению с эмиссией при выплавке стали в кислородных конвертерах из ме-

талла [5]. На Красноярском металлургическом заводе для дуговых электросталеплавильных печей эмиссионный фактор ПХДД/ПХДФ равен 17,2 мкг/т стали [4], что примерно в 500 раз выше, чем в Германии и в 15 раз выше, чем в США.

Особого внимания требует термическое производство меди, поскольку медь является эффективным катализатором образования ПХДД/ПХДФ (табл. 3.3). Смесь медьсодержащих материалов включает медь, лом медных сплавов, шлаки, остатки и осадки, для переработки которых применяют печи и процессы различных типов, в том числе печи шахтного типа и конвертеры. Исследования, выполненные в США, показывают, что при использовании шахтных печей эмиссия ПХДД/ПХДФ составляет 779 мкг/т лома [5]. Беспокойство вызывает пыль, образующаяся при очистке дымовых газов, которая может содержать до 20 мкг/кг ТХДД/ТХДФ. Если учесть, что при производстве одной тонны меди на фильтрах оседает приблизительно 40–45 кг пыли, то фактор эмиссии будет равен 630 мкг/т продукта.

Производство алюминия включает несколько стадий. Алюминиевую руду, чаще всего бокситы, очищают до тригидрата оксида алюминия (глинозема), а затем электролитически восстанавливают до металлического алюминия. Образование СО<sub>2</sub> в этом случае связывают с применением для выплавки алюминия углеродных анодов. При переработке алюминиевого лома путем его переплавки в печах различного типа, в том числе и индукционных, выбросы токсичных хлорорганических соединений обусловлены присутствием в ломе полимерных материалов, красителей, смазочных веществ, загрязненных органическим или неорганическим хлором. В табл. 3.3. приведены средние значения факторов эмиссии ПХДД/ПХДФ для алюминиевой промышленности [5]. Самое высокое загрязнение связывают с пылью, образующейся при очистке дымовых газов – от 146 до 233 мкг/т алюминия. На Красноярских заводах по производству алюминия в электролизных цехах эмиссионный фактор ПХДД/ПХДФ равен 11,2 мкг/т продукта. Для индукционных печей соответствующее значение эмиссионного фактора равно 1,4 мкг/т, что близко к эмиссионному фактору для печей в Германии (1,51 мкг/т) [4].

Эмиссия полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов при выплавке свинца и цинка в основном связана с высоким содержанием органического материала в ломе (табл. 3.3). В частности, установлена корреляция между содержанием поливинилхлорида (ПВХ) в аккумуляторах и образованием ПХДД/ПХДФ [10]. Стойкие органические загрязнители поступают в воздух в процессах плавки и переплавки лома, причем в гораздо больших количествах при ограниченной очистке газов или при использовании углеродсодержащих материалов.

**ТАБЛИЦА 3.3. Факторы эмиссии ПХДД/ПХДФ при производстве черных и цветных металлов, мкг/т продукта [5]**

Источник эмиссии	Воздух	Шлак
<i>Производство чугуна и стали</i>		
Загрязненный металлолом	<b>10</b>	<b>15</b>
Незагрязненный металлолом	<b>3</b>	<b>15</b>
Чистое железо	<b>0,1</b>	<b>1,5</b>
<i>Переработка вторичной меди</i>		
Базовая технология	<b>800</b>	<b>630</b>
Печи с дожигательными камерами	<b>50</b>	<b>630</b>
Применение сорбентов и фильтров	<b>5</b>	<b>300</b>
<i>Переработка лома алюминия</i>		
Без очистки лома	<b>150</b>	<b>400</b>
С очисткой лома	<b>35</b>	<b>400</b>
Применение сорбентов и фильтров	<b>0,5</b>	<b>100</b>
<i>Производство свинца</i>		
Производство свинца из лома	<b>80</b>	-
Очищенный лом	<b>8</b>	-
Печи с пылеулавливанием	<b>0,5</b>	-
<i>Производство цинка</i>		
Печи без пылеулавливания	<b>1000</b>	-
Печи с пылеулавливанием	<b>100</b>	-
Применение сорбентов и фильтров	<b>5</b>	-
Выплавка цинка	<b>0,3</b>	-

Таким образом, эмиссия CO<sub>2</sub> в окружающую среду при производстве черных и цветных металлов зависит, прежде всего, от степени загрязненности лома, а также от применяемых технологий улавливания и очистки дымовых газов. Минимальная эмиссия наблюдается в том случае, когда сырье не загрязнено, а очистка газов всесторонняя, включая пылеулавливание тканевыми фильтрами, вдувание извести, применение сорбентов на основе активированных углей, а в некоторых случаях – дожигательных камер. Особого внимания требуют процессы регенерации цветных металлов из кабелей на основе ПВХ. Обычно их сжигают для удаления оболочек. При этом в атмосферу поступает до 5 мг ПХДД/ПХДФ на тонну лома. Во многих странах такая операция признана незаконной. Ее

можно проводить лишь в специальных печах с системой очистки газов, состоящей из дожигательных камер и скрубберов, поскольку при горении ПВХ присутствуют все компоненты, необходимые для образования ПХДД/ПХДФ.

### 3.3. ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Значительные количества СОЗ, особенно хлорфенолов, ПХБ и ПХДД/ПХДФ, образуются в целлюлозно-бумажной промышленности на стадии отбеливания целлюлозы с использованием хлора и его соединений [6,11–13]. Российские целлюлозно-бумажные комбинаты не являются исключением. Так, средний уровень содержания ПХДД/ПХДФ в пересчете на I-ТЕQ в отходящих газах на комбинатах в Новодвинске и Соломбале (Архангельская область) составил **1,04 – 5,26**  $\text{нг/м}^3$ , при максимальной величине **12**  $\text{нг/м}^3$  [4]. Высокие концентрации диоксинов обнаружены в иле в местах сброса сточных вод с этих предприятий – от **66** до **124**  $\text{нг/кг}$ .

Для отбеливания целлюлозы наряду с хлором применяют гипохлорит натрия, кислород, озон, пероксид водорода, перуксусную кислоту. При этом используют четыре основных метода: отбеливание элементарным хлором, отбеливание без элементарного хлора, полностью бесхлорное отбеливание и отбеливание древесной массы. При отбеливании древесной массы бумага со временем желтеет. В настоящее время **54** % мирового рынка составляет целлюлоза, полученная с использованием в качестве отбеливающего средства диоксида хлора. Хотя применение  $\text{ClO}_2$  и приводит к снижению поступления ПХДД/ПХДФ в окружающую среду, полностью решить эту проблему можно лишь при переходе на бесхлорные технологии отбеливания целлюлозы. В этом методе в качестве отбеливающих средств используют кислород, пероксид водорода или перуксусную кислоту. С применением такой технологии производится до **10** % целлюлозы, поступающей на мировой рынок.

Основные выбросы СОЗ в воздух на целлюлозно-бумажных комбинатах происходят вследствие сжигания лигнинов, образующихся при варке целлюлозы, для получения электрической и тепловой энергии. Кроме того, в котлах сжигают отходы древесины, щепу, кору и др. Концентрация ПХДД/ПХДФ в стоках зависит от применяемых технологий и изменяется от **3**  $\text{нг/л}$  до **210**  $\text{нг/л}$  [10]. При замене элементарного хлора на диоксид хлора содержание **2,3,7,8-ТХДД** ни в одной пробе не превышало **10**  $\text{нг/л}$ . В илах целлюлозных производств концентрация ПХДД/ПХДФ колеблется от **2**  $\text{нг/кг}$  до **370**  $\text{нг/кг}$ . Поступление ПХДД/ПХДФ из илов в ту или иную среду зависит от способов их утилизации: захоронение или складирование илов на специальных полигонах, внесение в почву, сжигание. На современных целлюлозно-бумажных комбинатах на

одну тонну отбеленной целлюлозы в среднем образуется **60** нг ПХДД/ПХДФ.

Продукция, выпускаемая целлюлозно-бумажной промышленностью, также может быть загрязнена ПХДД/ПХДФ. Степень загрязнения зависит от технологии отбеливания. Концентрация диоксинов изменяется от **0,6** нг/кг в обычной целлюлозе до **200** нг/кг в отбеленной целлюлозе [5,10]. Средняя концентрация ПХДД/ПХДФ в kraft-целлюлозе, отбеленной по «старой технологии» с применением  $\text{Cl}_2$ , составляет **9** нг/кг, а в целлюлозе, отбеленной с помощью диоксида хлора, – от **0,1** до **0,3** нг/кг. Содержание диоксинов в бумаге для косметических салфеток, произведенной с применением свободного хлора, составляет **5** нг/кг, в фильтровальной и газетной бумаге – **2** нг/кг. Если целлюлозу отбеливают диоксидом хлора, содержание ПХДД/ПХДФ в ней не превышает **0,5** нг/кг. В бумаге, изготовленной из макулатуры, ПХДД/ПХДФ содержатся на уровне **10** нг/кг.

#### 3.4. ПРОИЗВОДСТВО ПРОДУКЦИИ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Производство продукции из минерального сырья (цемент, керамзит, кирпич и др.), как правило, основано на технологиях с применением высокотемпературных процессов. Так, цемент получают при **1400-1500** °С обжигом известняка в присутствии кремнезема, глинозема и оксида железа с образованием силикатов, алюминатов и ферритов кальция (клинкера). Затем клинкер размалывают вместе с гипсом и другими добавками. Существуют четыре основных способа производства цемента: сухой, полусухой, полумокрый и мокрый. На большинстве современных заводов используют сухой способ: сырье перемалывают и высушивают до муки, которая поступает в обжиговую печь. Обычными видами топлива являются нефть, газ, уголь или кокс.

Считается, что сам клинкер не содержит диоксинов и других стойких органических загрязнителей. Если они и образуются во вращающихся печах в присутствии кокса или каменного угля, то выбрасываются вместе с дымовыми газами и пылью [4]. Так, по данным немецких ученых, содержание ПХДД/ПХДФ в дымовых газах цементных печей не превышает **0,02** нг/м<sup>3</sup>, а в пыли – **1** нг/кг [5]. Однако при добавлении к сырью или топливу органических отходов содержание ПХДД/ПХДФ в дымовых газах увеличивается до **4,1–42** нг/м<sup>3</sup>, в цементной пыли – от **1** до **40** нг/кг [14] (в Англии от **0,001** до **30** нг/кг [15], в США от **0,003** до **35** нг/кг [10]). Эмиссионный фактор, рассчитанный для печей по производству цемента в Красноярске, практически совпадает с данными для печей в Германии: на одну тонну продукции образуется **202,2** мкг ПХДД/ПХДФ [4].

Установлено также образование СО<sub>3</sub> при обжиге извести. Большинство обжиговых печей имеют шахтную или вращающуюся конструкцию, для которых характерен противоток твердых материалов и газов. Если сырье или топливо содержат примеси хлоридов, то в таких печах образуются ПХБ или ПХДД/ПХДФ на уровне 0,1 нг/м<sup>3</sup> [10]. Высокие концентрации этих соединений были обнаружены в Швеции – от 4,1 до 42 нг/м<sup>3</sup> [16].

В производстве кирпича обычно используют обжиговые печи туннельного типа с температурой около 1000 °С. В качестве топлива в них применяют нефть или газ. Исследования, выполненные в Германии, показали, что при обжиге одной тонны кирпича в атмосферу выбрасывается от 0,002 до 0,23 мкг ПХДД/ПХДФ при среднем факторе эмиссии 0,02 мкг/т. В случае отсутствия контроля за температурой процесса и плохого качества топлива содержание диоксинов в дымовых газах увеличивается [5]. Примерно такие же количества ПХДД/ПХДФ образуются при производстве стекла и керамических изделий (0,015 мкг/т).

Пристального внимания заслуживают заводы по производству асфальтовых смесей для дорожного строительства. Большинство из них не имеют систем очистки дымовых газов и пылеуловителей, они являются источниками эмиссии ПАУ и ПХДД/ПХДФ в атмосферный воздух. Часто в качестве топлива используют битум, при сгорании которого образуется большое количество токсичных соединений. Так, в дымовых газах некоторых заводов по производству асфальта в сельских районах Башкортостана содержание бенз(а)пирена и других ПАУ в 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> раз превышало допустимые нормы. В промышленно развитых странах такие заводы обычно имеют систему очистки газов, включающую тканевые фильтры и мокрые пылеуловители.

### 3.5. ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Рассматриваемая категория источников эмиссии СО<sub>3</sub> включает электростанции, а также промышленные и бытовые установки для выработки тепла, которые работают на ископаемом топливе, (уголь, нефть, газ) и биотопливе (торф, дрова, отходы лесной и целлюлозно-бумажной промышленности и др.). Большинство потребляемой сегодня в мире электроэнергии производится на электростанциях, работающих на ископаемом топливе – 50-70 % от общего количества. При этом загрязнители, содержащиеся в топливе или образующиеся в процессе его сжигания, выбрасываются в атмосферу в основном с дымовыми газами. В шлаке их содержание незначительно.

Как правило, концентрации СО<sub>3</sub>, выбрасываемых с дымовыми газами крупных электростанций, намного меньше соответствующим

щих значений для котельных, сжигающих уголь или мазут, и бытовых печей, использующих биотопливо. Так, при сжигании угля на крупных электростанциях в Германии факторы эмиссии диоксинов колеблются между **0,004** и **0,2** мкг/т топлива. При сжигании мазута содержание СО<sub>3</sub> в дымовых газах уменьшается примерно в 4 раза. Для котлов, работающих на природном газе, эта величина на два порядка ниже. Следует заметить, что попутное сжигание отработанных масел и растворителей способствует образованию СО<sub>3</sub>.

При сжигании дров в бытовых печах в воздух поступает в среднем **1,5** мкг ПХДД/ПХДВ на тонну сожженной древесины [5]. Если в качестве топлива используют загрязненную древесину, фактор эмиссии ПХДД/ПХДФ возрастает до **25** мкг/т, при использовании слегка загрязненной древесины – до **50** мкг/т [17], а древесины, сильно пропитанной пентахлорфенолом, – до **500** мкг/т. При сжигании угля в быту фактор эмиссии устойчиво держится в пределах **1 – 7** мкг/т. Для бытовых приборов, работающих на природном газе, соответствующее значение равно **0,05** нг/м<sup>3</sup>.

В России загрязнение окружающей среды ПХДД/ПХДФ при сжигании угля изучено в Красноярске [4], который получает уголь из Канско-Ачинского угольного бассейна. Если отбросить крайние значения, то средняя величина эмиссионного фактора при сжигании бурых углей равна **18,8** мкг/т, что примерно в **2–3** раза выше, чем на германских ТЭЦ, использующих уголь с меньшей зольностью. В США значения эмиссионных факторов ПХДД/ПХДФ при сжигании бурого угля находятся в пределах **0,087–0,6** мкг/т, поскольку большинство тепловых электростанций оборудованы современными системами очистки дымовых газов, тогда как в России они выбрасываются в атмосферу практически без очистки, либо используется несовершенное, морально устаревшее оборудование.

### 3.6. СЖИГАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Высокотемпературное сжигание отходов – основной источник эмиссии ПХДД/ПХДФ в воздух в промышленно развитых странах (см. табл. 3.1). Эти соединения могут присутствовать в сжигаемых отходах, образовываться в процессе горения или, что происходит чаще, образовываться после завершения процесса горения при охлаждении дымовых газов. Высокая эмиссия ПХДД/ПХДФ связана с плохими условиями горения и недостаточным пылеулавливанием при повышенных температурах. Сбросы в воду происходят только в том случае, если для удаления пыли применяют мокрые скрубберы, а стоки не очищают или делают это неправильно.

Долгое время считалось, что термические технологии позволяют эффективно обезвреживать токсичные отходы. Между тем, данные последних **20–25** лет свидетельствуют, что сжигание отхо-

дов – это источник постоянного поступления ПХДД/ПХДФ и других СОЗ в окружающую среду [18-20]. Поэтому во многих странах были приняты законодательные акты, запрещающие почти все способы термического уничтожения отходов, содержащих токсичные вещества. В частности, в США в 1984 г. были приняты поправки к «Закону о сохранении и восстановлении ресурсов». Согласно этим поправкам, опасные отходы должны перерабатываться в безопасные и только затем вывозиться на свалки или сжигаться. Тем не менее, даже в США общее количество отходов, подвергшихся сжиганию, в середине 90-х годов XX века составило более 4 миллионов тонн в год [21].

Проблема отходов исключительно актуальна и для России. На территории страны в отвалах, полигонах, хранилищах и свалках накоплено около 100 млрд. тонн твердых бытовых и промышленных отходов. Особую тревогу вызывают отходы I класса опасности (гальванические шламы, соединения ртути, хлорсодержащие пестициды, ПХБ и др.). Отсутствие на большинстве предприятий современных технологий по обезвреживанию таких отходов, привело к тому, что из общего количества отходов I класса опасности полностью обезвреживается лишь незначительная часть.

В сельском хозяйстве существует проблема хранения и утилизации пришедших в негодность пестицидов. Общее количество таких ядохимикатов по разным оценкам составляет от 12 до 15 тысяч тонн. Их физическое состояние, неопределенность химического состава, не везде удовлетворительные условия хранения представляют опасность для природной среды и человека.

Серьезную проблему представляют свалки твердых бытовых отходов (ТБО). Ежегодно в Российской Федерации образуется более 140 млн. м<sup>3</sup> таких отходов, из них лишь 5–10 % перерабатываются, а остальные вывозятся на полигоны для хранения. Свалки бытовых отходов являются хранилищем больших количеств хлорорганических соединений, диоксинов, ПАУ, тяжелых металлов, которые попадают в почву и грунтовые воды. Большие количества СОЗ находят в тканях грызунов, обитающих возле свалок. Несмотря на строительство во многих странах вблизи крупных городов мусоросжигающих заводов (МСЗ), ни одна из применяемых технологий сжигания не соответствует экологическим требованиям. Главный аргумент против технологий сжигания – загрязнение атмосферного воздуха высокотоксичными веществами и образование новых, потенциально опасных отходов (зола, шламы), требующих специального хранения или захоронения. Многие ученые считают, что печи для сжигания отходов – это те же свалки, но представляющие еще большую экологическую угрозу. По данным Агентства по охране окружающей среды США (EPA), при сжигании бытовых отходов в атмосферу выбрасывается более сотни токсичных

**ТАБЛИЦА 3.4. Факторы эмиссии ПХДД/ПХДФ при сжигании твердых бытовых отходов, мкг/т сожженных ТБО [5]**

Условия сжигания	Воздух	Пыль	Зола
Низкотехнологичное сжигание	3500	-	75
Минимальный контроль сжигания	350	500	15
Контролируемое сжигание	30	200	7
Высокотехнологичное сжигание	0,5	15	1,5

соединений. Исследования золы МСЗ № 2 и № 3 в Москве показали наличие в ней 2,3,7,8-ТХДД на уровне 0,1–0,2 мкг/кг [3].

В процессе сжигания твердых бытовых отходов образуются и другие вещества. Например, при сжигании хлороформа образуются хлорированные ароматические углеводороды и ПАУ. Установлено, что если исходная смесь содержит пять веществ, то при сжигании образуется более 20 соединений, представляющих собой неполные продукты сгорания [21]. В частности, диоксины образуются в результате реакций, протекающих на стенках очистных установок в зоне охлаждения дымовых газов. В табл. 3.4 приведены эмиссионные факторы ПХДД/ПХДФ при сжигании твердых бытовых отходов [5]. Возможный диапазон технологий подразделен на четыре класса в зависимости от условий сжигания.

Видно, что эмиссия ПХДД/ПХДФ от печей сжигания уменьшается с ростом их качественного уровня. Фактор эмиссии 3500 мкг/т характерен для небольших (< 500 кг/ч) и простых печей, работающих при загрузке ТБО партиями без какой-либо системы контроля подачи воздуха в зону горения и полноты сжигания. Минимальная эмиссия ПХДД/ПХДФ наблюдается только для высокотехнологичных установок (заводов по сжиганию мусора), в которых сжигание ТБО происходит непрерывно при высокой температуре, а процесс горения контролируется автоматически. Такие заводы построены в некоторых западноевропейских странах и в Северной Америке. В дымовых газах, выбрасываемых этими заводами, содержание ПХДД/ПХДФ не превышает 0,1 нг/м<sup>3</sup>. Большая часть заводов по сжиганию ТБО обеспечивает эмиссионные факторы от 30 до 350 мкг/т отхода.

Для сжигания опасных отходов необходимы специальные технологии. К таким отходам относятся растворители, хлорсодержащие полимеры, летучие углеводороды, красители, пестициды, масла и смазочные материалы, вещества, содержащие тяжелые металлы, а также материалы, загрязненные этими веществами, например пропитанная маслами ткань или бумага. Как правило, опасные отходы сжигают в высокотемпературных ротационных печах при

температуре выше 1000 °С. На выходе из печи дымовой газ попадает в камеру с температурой 1200–1400 °С для дополнительного выгорания газов, а затем очищается. Однако из-за большого содержания хлорорганических веществ факторы эмиссии ПХДД/ПХДФ при сжигании опасных отходов больше, чем при сжигании ТБО (от 0,75 до 35000 мкг/т) [5].

Особых мер предосторожности требуют медицинские отходы, которые содержат также кровь, фармацевтические препараты, перевязочные материалы и др. Наряду с вирусами, бактериями и патогенными микроорганизмами они могут содержать токсичные химические вещества, из которых при сжигании образуются СОЗ. Во многих странах, в том числе и в России, их сжигают на месте в больнице или каком-либо другом медицинском учреждении в небольших печах. Крупные печи, работающие в непрерывном режиме, встречаются крайне редко. Поэтому эмиссионные факторы поступления ПХДД/ПХДФ в воздух при сжигании медицинских отходов выше, чем при сжигании ТБО (от 1 до 40 000 мкг/т) [5].

В некоторых случаях сжигание токсичных веществ (ПХБ, хлорфенолы, пестициды) проводят в цементных печах [22]. В таких печах отходы могут служить дополнением к топливу. Температура в цементных печах достигает 2000 °С, при этом время пребывания газов и сжигаемых отходов в них достаточно велико. Однако процесс сжигания отходов в цементных печах трудно контролировать, что может привести к поступлению в окружающую среду полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов.

Для переработки хлорированных органических и других отходов применяют также плазменно-дуговые печи, в которых источником тепловой энергии служит плазменная электрическая дуга, имеющая температуру 5000–15000 °С. Использование электроэнергии позволяет останавливать или запускать процесс за считанные секунды. Образующиеся при высокой температуре атомы и ионы рекомбинируют в более холодной зоне с образованием различных соединений, которые улавливают гашеной известью или щелочью. Такие печи имеют очень большую энергоемкость и экономически мало эффективны.

### 3.7. ТРАНСПОРТ

Общий объем выбросов загрязняющих веществ автомобильным транспортом в атмосферу в России составляет примерно 80–85 % от загрязнений всех видов транспорта и более 50 % от общего количества антропогенного загрязнения атмосферного воздуха. Как правило, уровни загрязнения атмосферного воздуха ПАУ не зависят от территории города, хотя в районах размещения промышленных предприятий и улиц с интенсивным автомобильным

**ТАБЛИЦА 3.5. Факторы эмиссии ПХДД/ПХДФ в воздух для автомобильных двигателей, мкг/т топлива [5]**

Топливо	Двигатель		
	2-х тактный	4-х тактный	дизельный
Этилированный бензин	3,5	2,2	-
Неэтилированный бензин	2,5	0,1	-
Неэтилированный бензин с каталитическим нейтрализатором	-	0,015	-
Дизельное топливо	-	-	0,1

движением они более высокие. Один автомобиль при движении выбрасывает в среднем 1 мкг ПАУ в минуту. В настоящее время основным фактором, способствующим загрязнению атмосферы в России, является рост числа автомобилей.

В выхлопных газах автомобильных двигателей присутствуют до 150 ПАУ, их замещенных производных и гомологов [3]. При этом пирена и флуорена содержится в десятки раз больше, чем бенз(а)пирена, который является индикатором загрязнения окружающей среды ПАУ. Для легковых автомобилей это соотношение достигает 25, а для дизельных грузовиков – 50. О значительном вкладе автомобильного транспорта в общее загрязнение воздуха свидетельствуют и относительно высокие концентрации коронена и бенз(g,h,i)перилена. Особенно наглядно эта связь прослеживается в местах с высоким уровнем автомобильного движения и небольшим числом промышленных предприятий. В городах с интенсивным автомобильным движением присутствуют и другие характерные ПАУ: хризен, циклопента(cd)пирен, бензнафтотиофен. Присутствие последнего характерно для стран, в которых используют автомобильное топливо с высоким содержанием серы [23].

Наряду с ПАУ, с выхлопными газами автомобильных двигателей в атмосферный воздух выбрасываются и другие стойкие органические загрязнители, в частности, как и во всех процессах горения, образуются полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны [24]. В России эта проблема особенно актуальна из-за применения до последнего времени в качестве автомобильного топлива этилированных бензинов, которые содержат хлорированные присадки. В табл. 3.5 приведены факторы эмиссии ПХДД/ПХДФ для автомобильных двигателей. Из нее видно, что применение неэтилированных бензинов и каталитических нейтрализаторов выхлопных газов позволяет снизить выбросы диоксинов более, чем в 20 раз. Установлено, что при сгорании этилированного бензина 1 м<sup>3</sup> выхлопных газов содержит около 1 нг диоксинов, тогда как

при работе двигателя на неэтилированном бензине этот показатель не превышает  $50 \text{ пг/м}^3$ . Каталитические нейтрализаторы понижают содержание диоксинов до  $7 \text{ пг/м}^3$ . Запрет на применение в Российской Федерации с 2004 г. этилированных бензинов означает, что бензиновые двигатели станут незначительным источником эмиссии ПХДД/ПХДФ в воздух.

В дизельных двигателях, используемых на тяжелых грузовиках, пассажирских автобусах, тракторах и другой крупной технике, топливо впрыскивается в цилиндр со сжатым под высоким давлением воздухом. Это приводит к его более эффективному сгоранию и снижению эмиссии ПХДД/ПХДФ. Однако при работе дизельных двигателей вследствие неполного сгорания топлива образуются частицы сажи, которые содержат высокие концентрации ПАУ. Поэтому в США тяжелые дизельные грузовики оснащают фильтрами для улавливания сажи.

### 3.8. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИЗДЕЛИЯ И ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ ТОВАРЫ

Из рассмотренных выше данных следует, что химические вещества, являющиеся стойкими органическими загрязнителями, не должны использоваться в промышленности и в быту. Однако, их еще широко применяют в производстве полимерных материалов, пестицидов, растворителей, лаков и красок, масел, для отбеливания бумаги, обработки тканей и кожи. Эти вещества используются даже в пищевой и молочной промышленности, для чистки одежды [6,25]. Многие из них при повышенной температуре образуют диоксины и родственные соединения. Так, значительные количества ПХДД/ПХДФ были найдены в дистиллятах трихлорэтилена, применяемого на текстильных фабриках для чистки тканей [6]. Еще один путь эмиссии диоксинов – получение красителей в среде высококипящих три- и дихлорбензолов [25].

До последнего времени в качестве консервантов древесины (внутри помещений и снаружи), кожи, текстиля (включая хлопок и шерсть) применяли пентахлорфенол и пентахлорфенолят натрия. В основном их использовали для защиты изделий от грибков и насекомых-вредителей. Под действием солнечного излучения и при сжигании древесины, пропитанной пентахлорфенолом, образуются ПХДД/ПХДФ, которые поступают в окружающую среду. Степень загрязнения природных объектов зависит от способа применения и свойств объекта. Содержание пентахлорфенола в окружающей среде изменяется от нескольких мкг/кг до  $1\text{--}2 \text{ мг/кг}$  [5]. Сегодня во многих странах запрещено использование пентахлорфенола и его солей в концентрациях, превышающих  $0,1 \%$  (масс.).

Потенциальным источником СОЗ являются текстильные изделия, которые могут быть загрязнены пестицидами, попавшими в

изделие с сырьем, например хлопком, и хлорированными химическими соединениями, применяемыми в процессах окрашивания и отделки, в том числе диоксинами. Из **635 000** тонн красителей, производимых в мире, около **10–15 %** попадает в стоки текстильных предприятий, в которых содержатся различные токсичные вещества. Так, в отбеленных полиэфирных тканях были обнаружены ПХДД/ПХДФ на уровне **244** нг/кг, в хлопковых тканях – на уровне **370** нг/кг и в шерстяных – **86** нг/кг [5,26]. При этом среди конгенов доминируют высокохлорированные производные (Cl<sub>7</sub> и Cl<sub>8</sub>), что указывает либо на пентахлорфенол, либо на красители на основе хлоранилина как источники загрязнения. Эти результаты вполне объяснимы, поскольку пентахлорфенол растворяется в воде и удаляется из тканей при их промывке, в то время как ПХДД/ПХДФ адсорбируются на волокнах и остаются в текстильных изделиях.

Высокие содержания ПХДД/ПХДФ обнаружены в кожаных изделиях, источником загрязнения которых также является пентахлорфенол, в частности, в кожаных ботинках – до **6,4** мкг/кг [5]. Даже после запрета применения пентахлорфенола содержание ПХДД/ПХДФ в кожаной обуви, произведенной в Германии, составляло **2,1** и **3,0** мкг/кг.

Среди продукции, используемой в быту, основным источником диоксинов является бумага [27]. Диоксины найдены в фильтровальной и упаковочной бумаге, в бумажных салфетках и пленках. Особенно много их в бумаге из вторичного сырья. Именно поэтому в конце **80-х** годов XX века в западных странах были приняты программы по снижению содержания диоксинов в бумажной продукции.

Следует упомянуть хлорсодержащие гербициды на основе **2,4-дихлорфеноксиуксусной (2,4-Д)**, **2,4,5-трихлорфеноксиуксусной (2,4,5-Т)**, **2-(2,4,5-трихлорфенокси)пропионой (2,4,5-ТП)** кислот и их производных. Установлено, что все они (особенно **2,4,5-Т**) загрязнены **2,4,7,8-ТХДД**, концентрация которого в одном из образцов **2,4,5-Т** составляла **7000** нг/кг. Хотя производителей **2,4,5-Т** не так много, номенклатура гербицидов, содержащих это соединение, насчитывает более **400** наименований. Концентрации ПХДД/ПХДФ в образцах **2,4-Д** зависят от технологии изготовления гербицида; в образцах американского производства они составляют **3** мкг I-TEQ/т, азиатского и российского – около **200** мкг/т.

Указанные гербициды попадают в окружающую среду в основном при опрыскивании растений наземными средствами или с помощью авиации. Поступление из почвы за счет испарения происходит медленнее. Кроме того, скорость испарения зависит от природы вещества и его адсорбционной способности, температуры, направления и скорости ветра над поверхностью. Очевидно, что при выборе гербицидов предпочтение следует отдать таким препа-

ратам, которые быстро разлагаются в атмосфере с образованием нетоксичных соединений. В водоемы гербициды попадают из атмосферы и почвы.

Основным источником поступления полициклических ароматических углеводородов в организм человека с пищей являются копченые продукты. Установлено, что содержание бенз(а)пирена в мясных продуктах возрастает с увеличением температуры и времени копчения. В частности, если в вареной колбасе концентрация бенз(а)пирена равна **0,4–0,6** мкг/кг, то в колбасе твердого копчения она достигает **3,7** мкг/кг, в окороке и корейке – **16,5** и **29,5** мкг/кг [3].

Как и любой другой термический процесс, курение сигарет и сигар приводит к образованию ПХДД/ПХДФ и их поступлению в организм. Исследования, выполненные в Германии, показывают, что при выкуривании одной сигареты образуется **0,1** пг диоксинов [5]. Поскольку количество табака в сигарах в **10–20** раз больше, чем в сигаретах, то эмиссия ПХДД/ПХДФ возрастает в соответствующее число раз.

Следует упомянуть и о фармацевтических препаратах. Хотя применение лекарственных веществ регламентировано законодательством, что подразумевает весьма строгую проверку на токсичность, в том числе и на канцерогенность, в большинстве случаев приходится выбирать между пользой лекарства и риском его применения. Примером может быть антимикробный препарат *хлорамфеникол* (2,2-дихлор-N-[LR, BR]-b-гидрокси-L-гидроксиметил-4-нитрофенилацетамид), который является возможным канцерогеном. Слабительное *дантрон* (1,8-дигидрокси-9,10-антрахинон) также считается канцерогеном [3]. В той или иной мере канцерогенные свойства имеют практически все противоопухолевые препараты и иммунодепрессанты.

В этом плане следует упомянуть также о консервантах и препаратах, применяемых для откорма животных – *тиреостатиках*, веществах, которые уменьшают выведение воды из организма животного и увеличивают привес. У человека тиреостатики могут вызывать увеличение щитовидной железы и ее опухоль [28]. Предполагают, что причиной роста числа врожденных уродств и онкологических заболеваний является увеличение масштабов применения химических добавок к пищевым продуктам, многие из которых действуют на половые клетки.

Из этих примеров видно, насколько важен контроль за содержанием стойких органических загрязнителей в пищевых продуктах, консервантах и фармацевтических препаратах. Действие этих соединений на человека изучено недостаточно. Дойдет ли дело до заболеваний – зависит от суммы внешних и внутренних для организма факторов. Этот процесс может быть стимулирован, задержан

или даже предотвращен, причем качество пищевых продуктов играет в нем не последнюю роль.

### 3.9. ПОСЛЕДСТВИЯ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ

К чрезвычайным ситуациям, которые сопровождаются химическим загрязнением окружающей среды, обычно относят залповые (аварийные) выбросы опасных химических веществ или их разлив при транспортировке. К ним можно отнести также пожары в жилых и производственных помещениях, содержащих материалы из ПВХ и других полимерных материалов, при горении которых образуются значительные количества СО<sub>2</sub>. Примером такого загрязнения может служить пожар, случившийся в декабре 1993 г. в Шелехове (Иркутская область) на складе готовой продукции АО «Иркутскабель». Во время пожара при горении склада пластмасс окружающей среде выделялись хлорвинил, эпихлоргидрин, диалкилфталаты, фосген, соединения свинца, ПХДД/ПХДФ [4]. В золе на месте пожара были обнаружены диоксины, концентрация которых достигало 5 мкг/кг. Содержание ПХДД/ПХДФ в соскобах со стен составило 87 пг/м<sup>2</sup> (~ 1 мкг/кг), при этом в пробах были обнаружены в основном гексахлорпроизводные. Высокие концентрации диоксинов были выявлены в снегу на расстоянии 1 км от места пожара – от 43,2 до 120,0 пг/л. Установлено также значительное загрязнение снегового покрова на глубине 8–9 см вблизи предприятия (от 17,2 до 70,1 пг/л) и незначительное содержание ПХДД/ПХДФ на глубине 20–21 см (0,07–0,09 пг/л).

Полученные данные согласуются с результатами исследований последствий пожара в Холмсунде (Швеция) в 1987 г. на складе фабрики по производству синтетических ковров [29]. Там во время пожара сгорело 700 тонн ПВХ и готовых изделий. В пробах снега, отобранных на складе через два дня после пожара, содержание ПХДД/ПХДФ достигало 305 нг/м<sup>2</sup>. С увеличением расстояния от места пожара концентрация диоксинов уменьшалась, но даже на расстоянии 1,5 км она равнялась 1,3 нг/м<sup>2</sup>. В соскобах со стен средняя концентрация ПХДД/ПХДФ составила 180 нг/м<sup>2</sup>.

Особенно широко в прессе обсуждалась авария в Севезо (Италия) на заводе компании ICMESA по производству 2,4,5-трихлорфенола [30]. Из-за повышения внутреннего давления вследствие неконтролируемой реакции в реакторе сработало предохранительное устройство и в атмосферу было выброшено около 16 м<sup>3</sup> реакционной смеси, содержащей 1,2,4,5-тетрахлорбензол, этиленгликоль, ксилол и натриевую соль 2,4,5-трихлорфенола. Кроме того, реакционная смесь в качестве примеси содержала 2,3,7,8-ТХДД. По оценкам специалистов в окружающую среду было выброшено примерно 1,75 кг этого вещества. При этом в зоне поражения пло-

щадью 17,1 км<sup>2</sup> оказались более 190 тысяч человек, из них 773 человека получили ожоги, а у 4800 – проявились симптомы хлоракне. В районе Севезо отмечалась также массовая гибель животных, причиной которой был трихлорфенолят натрия. В результате аварии никто не погиб и все пострадавшие выздоровели.

Примером чрезвычайной ситуации, вызванной аварийным выбросом продукции, содержащей ПХДД/ПХДФ, в России может служить ситуация на заводе «Химпром» в Уфе в 1965–1967 годах. В указанный период на этом заводе производилась 2,4,5-трихлорфеноксисукусная кислота (2,4,5-Т). При ее производстве неоднократно происходили выбросы в атмосферу химических веществ, содержащих диоксины. К сожалению, невозможность в то время определения диоксинов в окружающей среде не позволила должным образом охарактеризовать случившееся. Судить о масштабах аварийных выбросов можно лишь по количеству пострадавших. За медицинской помощью обратились 150 человек, из них у 128 было обнаружено хлоракне (83,5 % от числа работавших в цехе). Для сравнения, в Севезо хлоракне было выявлено примерно у 10 % лиц, обратившихся за медицинской помощью. В крови этих людей до сих пор регистрируются ПХДД/ПХДФ в концентрациях в 3,7 раза выше, чем в контрольной группе [31]. Основную массу больных составляли аппаратчики, слесари, лаборанты, т.е. лица, имевшие наиболее тесный контакт с продуктами производства.

Случаи хлоракне выявлены также у рабочих, связанных с производством ПХБ и пентахлорфенола в Дзержинске, на заводе «Химпром» в Усолье-Сибирском, Чапаевском заводе химических удобрений, где длительное время производились гексахлорциклогексан, трихлор- и гексахлорбензолы, пентахлорфенолят натрия, содержащие примеси 2,3,7,8-ТХДД [4].

### 3.10. ЗАХОРОНЕНИЯ И СВАЛКИ ОТХОДОВ

Состояние свалок и способы захоронения отходов влияют на образование и поступление в окружающую среду СОЗ. Захоронение отходов в хранилищах или их термическое уничтожение может быть причиной поступления стойких органических загрязнителей в окружающую среду в количествах, представляющих опасность для человека и животных. В экстремальных случаях это может привести к высоким уровням загрязнения природных объектов и пищевых продуктов. Так, анализ шламов, образующихся после биологической очистки сточных вод при производстве гербицида 2,4-Д на Уфимском ПО «Химпром», показал, что в шламонакопителях накоплены сотни килограммов диоксинов и фуранов [3], которые поступают в окружающую среду. Среди недавних примеров – обнаружение высокого содержания ПХДД/ПХДФ в бельгийских цып-

лятах, что обусловлено использованием вторичных кулинарных жиров, загрязненных ПХБ, для производства кормов.

Присутствие диоксинов, фуранов и фталатов в потребительских товарах и бытовых отходах, включая домашнюю пыль, приводит к тому, что даже «нормальные» бытовые отходы содержат эти соединения. Данных о содержании ПХДД/ПХДФ в твердых бытовых отходах мало: найденные величины изменяются от относительно низких значений порядка нескольких нг/кг до концентраций свыше 100 нг/кг [5]. Так, средняя концентрация ПХДД/ПХДФ в бытовых отходах в Германии в начале 90-х годов составляла 50 нг/кг. Состав отходов зависит от страны, времени года, традиций питания и других факторов.

Для захоронения токсичных отходов часто используют шахты и карьеры, образующиеся при горных разработках и добыче полезных ископаемых. Однако без специальных мер по предупреждению просачивания загрязненной воды, сбору газов и фильтрата такие хранилища являются объектами повышенной экологической опасности и, по сути дела, представляют собой ни что иное, как свалки отходов. При этом фильтраты, просочившиеся из мест захоронения отходов, могут содержать ПХДД/ПХДФ. Например, в захоронениях в Новой Зеландии концентрация диоксинов в фильтратах составляла 7,5–221 пг/л, причем наиболее высокие содержания характерны для захоронений промышленных отходов [5].

Хранилища канализационных илов (твердых остатков сточных вод) могут рассматриваться как источники СОЗ, поскольку содержат отходы жизнедеятельности человека, а также стоки бытовых и промышленных предприятий, поступающие в канализацию. Имеются данные о содержании этих веществ в канализационных илах различных стран. В некоторых странах, в частности, в Германии и Австрии, регулярное проведение таких анализов (например, на наличие диоксинов) регламентируется законодательством. Содержание СОЗ в илах зависит от источников стоков. Самые низкие концентрации наблюдаются в сельскохозяйственных районах, где отсутствует промышленность, и в областях с неразвитой инфраструктурой. Повышенные уровни характерны для городов со смешанной промышленностью, где широко применяют в быту полимерные и упаковочные материалы, содержащих СОЗ. При этом в одной тонне канализационного ила может содержаться от 100 до 1000 мкг ПХДД/ПХДФ.

#### Литература

1. Schecter A., Decin A., Weerasinghe N.C.A. et al. // *Chemosphere*. 1988. Vol. 17, N 4. P. 627-631.
2. Ligon W.V., Dorn S.B., May R.J., Allison M.J. // *Environ. Sci. Technol.* 1989. Vol. 23, N 10. P. 1286-1290.

3. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
4. *Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А. и др.* Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001. 212 с.
5. Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов. Женева: ЮНЕП, 2001. 204 с.
6. *Федоров Л.А.* Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
7. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н.* // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Проблемы. Выпуск № 1. М.: ВИНТИ, 1997. С. 25-39.
8. *Maystrenko V., Kruglov E., Amirova Z., Khamitov R.* // *Chemosphere*. 1998. Vol. 37, N 9-12. P. 1699-1708.
9. *Филов В.А., Худoley В.В.* // Журн. эколог. химии. 1993. № 4. С. 313-317.
10. *The Inventory of Sources of Dioxin in the United States – REVIEW DRAFT – EPA/600/P-98/002Aa*, Washington, D.C., USA, 1998. 360 p.
11. *Swanson S.E., Rappe C., Malstrom J., Kringstad K.P.* // *Chemosphere*. 1988. Vol. 17, N 4. P. 681-691.
12. *Amendola G.A., Barna D., Blosser R. et al.* // *Ibid.* 1989. Vol. 18, N 1/6. P. 1181-1188.
13. *Kitunen V.H., Salkinoja-Salonen M.S.* // *Ibid.* Vol. 19, N 1/6. P. 721-726.
14. *Report of the Working Group of the Subcommittee Air/Technology of the State Committee for Emission Protection (SCEP) – Germany*, 1994. 261 p.
15. *Dyke P.H., Wenbora M.J., Coleman P.J. et al.* *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*, Environment Agency Publication, UK, 1997. 373 p.
16. *Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*. March 2000. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain, 2000. 252 p.
17. *Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe*. Materialien N 43. Landesumweltamt Nordrhein-Westfal, Essen, Germany, 1997. 312 p.
18. *Woodfield M.J., Bushby B., Scott D., Webb K.* // *Waste Manag. Res.* 1987. Vol. 5. P. 410-414.
19. *Hagenmaier H., Kraut M., Brunner H., Haag R.* // *Environ. Sci. Technol.* 1987. Vol. 21, N 11. P. 1080-1084.
20. *Hiraoka M., Takeda N., Okajima S.* // *Chemosphere*. 1990. Vol. 20, N 10/12. P. 1575-1580.
21. *Туманова Н.А.* // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. М.: ВИНТИ, 1995. № 2. С. 32-42.
22. Реестр существующих в мире мощностей для уничтожения ПХБ. Женева: ЮНЕП, 1998. 72 с.
23. *Wallcave L., Nagel D.L., Smith J.W., Waniska R.D.* // *Environ. Sci. Technol.* 1975. Vol. 9, N 2. P. 143-145.
24. *Майстренко В.Н.* // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Проблемы. Выпуск № 1. М.: ВИНТИ, 1997. С. 3-16.
25. *Ошин Л.А., Трегер Ю.А., Моцарев Г.Ф. и др.* Промышленные хлорорганические продукты. М.: Химия, 1978. 654 с.

26. Horstman M., McLachlan M.S., Reissinger M., Morgenroth M. // *Organohalogen Compounds*. 1993. Vol. 11 P. 417-420.
27. Beck H., Eckart K., Mathar W., Wittkowski R. // *Chemosphere*. 1988. Vol. 17, N 1. P. 51-57.
28. Эйхлер В. Яды в нашей пище. М.: Мир, 1993. 189 с.
29. Marklund S., Andersson R. et al. // *Chemosphere*. 1989. Vol. 18, N 1-6. P. 1031-1038.
30. Маршалл В. Основные опасности химических производств. М.: Мир, 1989. 672 с.
31. Амирова З.К., Круглов Э.А. Ситуация с диоксинами в Республике Башкортостан: состояние проблемы и пути решения. Диоксины в окружающей среде, нагрузка на человека и иммунологические аспекты воздействия диоксинов на фоновом уровне и в когортных группах. Уфа: Изд-во ИППЭП, 1998. 115 с.

## Глава 4

# Особенности эколого-аналитического мониторинга стойких органических загрязнителей

Очевидно, что загрязнение окружающей среды стойкими органическими загрязнителями обусловлено их миграцией между природными средами. Опыт экологических исследований показал, что антропогенному воздействию независимо от источников подвергаются все элементы биосферы: поверхностные и подземные воды, атмосфера, почвенные экосистемы, растения, животные и др. Загрязнение атмосферы – самый мощный, постоянно действующий фактор, оказывающий негативное воздействие не только на человека, но и на важнейшие природные среды. Принимая во внимание тот факт, что в подавляющем большинстве случаев степень кумуляции СОЗ в биоте характеризует протяженность и направленность трофических цепей, можно констатировать, что поступление этих веществ в организм человека в первую очередь связано с пищевыми продуктами. Атмосферное загрязнение кормовых трав и других растений СОЗ более опасно, чем их поглощение из воды и почвы.

### 4.1. АТМОСФЕРНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ. МОНИТОРИНГ ТРАНСГРАНИЧНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Главными источниками загрязнения атмосферы стойкими органическими загрязнителями, как уже отмечалось выше, являются промышленные и транспортные выбросы. СОЗ поступают в атмосферу также при неправильной эксплуатации печей для сжигания бытовых и медицинских отходов, при открытом сжигании мусора на свалках. В частности, сжигание бытового мусора в обычных печах при 700–800 °С сопровождается образованием диоксинов [1]. Процессы деструкции последних начинают преобладать лишь при температуре выше 1100 °С. Установлено, что при попадании в отходы 1 кг ПВХ в атмосферу выбрасывается более 40 мкг диоксинов. Поэтому эколого-аналитический мониторинг СОЗ в атмосфере позволяет, исходя из фактического материала, а не путем искусственного моделирования, зачастую далекого от реальной ситуации, выяснить степень эмиссии этих веществ в окружающую среду.

В отличие от летучих соединений (хлорбензолы, хлорфенолы, фталаты, метилртуть и др.) большая часть СОЗ (ПАУ, ХОП, ПХБ, ПХДД и ПХДФ) присутствует в атмосфере одновременно в газовой фазе и в виде аэрозольных ассоциатов с частицами сажи и пыли. Соотношение между ними зависит от физико-химических свойств

**ТАБЛИЦА 4.1.** Содержание бенз(а)пирена и коронена в частицах аэрозолей, мкг/м<sup>3</sup> [2]

Диаметр частиц, мкм	Бенз(а)пирен		Коронен	
	осень	зима	осень	зима
0,05 – 0,075	30	83	431	1200
0,075 – 0,12	196	523	1390	4220
0,12 – 0,26	79	208	460	907
0,26 – 0,50	28	67	205	113
0,50 – 1,0	36	81	166	218
1,0 – 2,0	16	44	107	< 45
2,0 – 4,0	16	30	118	< 45
> 4	21	23	136	< 45

индивидуальных соединений, их концентрации, температуры воздуха, давления и влажности среды [3-7]. Так, для ДДТ и ПХБ вклад аэрозольной составляющей колеблется в пределах 5–60 % [8-10], тогда как большая часть ПАУ находится в виде аэрозольных частиц [2]. Основная доля (более 50 %) тяжелых ПАУ обнаруживается во фракциях диаметром 0,075–0,12 мкм (табл. 4.1). С учетом неизбежных потерь более мелких фракций при отборе проб ПАУ можно предположить, что официальные данные, характеризующие концентрацию бенз(а)пирена в воздухе, не полностью отражают реальный уровень загрязнения атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами. Заметим, что бенз(а)пирен составляет лишь небольшую часть ПАУ, которые поступают в атмосферу.

Из атмосферного воздуха СОЗ (за исключением тех, которые деградировали в результате фотохимических процессов, окисления и распада) выпадают на поверхность, загрязняя водоемы, почву и растения. Они выводятся из атмосферы двумя путями: за счет осадков, и за счет «сухих» выпадений. В большинстве случаев СОЗ содержатся в воздухе на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-12}$  г/м<sup>3</sup>, причем с увеличением расстояния от источника выброса их концентрация довольно быстро уменьшается. Предложены математические модели, описывающие транспорт СОЗ в атмосфере [11,12]. Выпадение этих веществ из воздуха на почву происходит по экспоненциальному закону с гауссовым распределением в поперечном направлении [13].

Контроль за концентрацией СОЗ в воздухе осуществляют на *стационарных, маршрутных (передвижных) и подфакельных* (вблизи источников выбросов) постах. Стационарные и маршрутные посты предназначены для выявления долговременных измене-

ний содержания загрязнителей в фиксированных точках. Определение мест размещения таких постов во многом зависит от результатов предварительного комплексного обследования состояния загрязнения атмосферы, при котором учитываются физико-географические особенности местности, метеорологические условия, размещение источников выбросов, перечень загрязняющих веществ и др. Важное дополнение к этой информации – данные о концентрации токсикантов на различном удалении от источников, которые получают с помощью подфакельных измерений. Кроме того, следует учитывать различные превращения СОЗ, например, в результате фотохимических реакций, которые могут привести к образованию новых, иногда более токсичных веществ. Это явление называют *трансмиссией*.

Помимо результатов прямых измерений, широко привлекают данные изучения химического состава атмосферных осадков, особенно снегового покрова, который является чутким индикатором загрязнения воздушного бассейна и отражает основные тенденции распределения загрязнителей. Такие исследования позволяют быстро, дешево и достаточно надежно оценить степень загрязнения приземного слоя атмосферы. В снеговом покрове нередко фиксируют даже те загрязнители, которые не улавливают наземными наблюдениями. Кроме того, изучение снегового покрова позволяет выяснить роль осадков в загрязнении поверхностных стоков, почвенного и растительного покрова, подземных вод. Например, изучение снегового покрова в Красноярске [14] показало, что в пробах снега среднее содержание ПХДД/ПХДФ составляет от 42 до 1470 пг/л. Для сравнения, в Уфе в 1997 г. концентрация диоксинов в снеге составляла 3–400 пг/л, а на территории завода «Химпром» – свыше 900 нг/л. Как правило, почти во всех пробах было обнаружено высокое содержание С<sub>18</sub>-конгенеров, что характерно для процессов сжигания хлорсодержащих материалов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования атмосферы. Изложенный подход интересен еще и потому, что позволяет избежать больших объемов проб воздуха: для ПАУ – до 1000 м<sup>3</sup> [3], а для диоксинов – до 2000 м<sup>3</sup>.

К сожалению, информации о концентрациях СОЗ в атмосферных осадках крайне мало. Кроме того, уровни их загрязнения зависят как от интенсивности осадков, так и от метеорологических условий. Тем не менее имеющиеся данные свидетельствуют о том, что содержание СОЗ в осадках непосредственно связано с уровнем загрязнения атмосферного воздуха (табл. 4.2).

Атмосферный воздух представляет собой нестационарную, негомогенную, многофазную мультикомпонентную систему, сложность которой следует учитывать при организации мониторинга СОЗ. Особая тщательность необходима при определении СОЗ в га-

**ТАБЛИЦА 4.2. Средние концентрации ДДТ и ПХБ в воздухе и атмосферных осадках фоновых районов [6]**

Район наблюдения	ДДТ		ΣПХБ	
	воздух, нг/м <sup>3</sup>	осадки, нг/л	воздух, нг/м <sup>3</sup>	осадки, нг/л
Западная Европа	0,05	5	0,3	30
Северная Америка	0,1	3	3	60
Азия, р-н Дели	60	1700–2460	-	-
Арктика	-	2	0,005–0,02	-
Антарктида	0,02–0,24	5	0,061	0,2
Северная часть Тихого океана	0,04–0,36	0,02–1	0,41–1	0,6
Северная часть Индийского океана	0,005–0,23	1	-	-

зах, выбрасываемых термическими установками промышленных предприятий и мусоросжигающими заводами. Для получения достоверных данных температура в месте отбора проб не должна превышать **200 °С**.

Возникшая в последние десятилетия проблема трансграничных переносов выдвинула на первый план вопросы, связанные с дальним переносом СО<sub>2</sub>. Впервые они были поставлены в связи с переносом в атмосфере на большие расстояния радионуклидов и появлением глобальных радиоактивных выпадений [15,16]. В настоящее время установлен перенос на большие расстояния многих загрязнителей, что обусловлено в первую очередь ростом объема выбрасываемых в атмосферу вредных веществ. Естественно, что приоритетное внимание уделяется тем из них, которые имеют высокую токсичность и персистентность. В частности, широкое применение хлорорганических пестицидов привело к глобальному загрязнению природной среды этими веществами. Так, ДДТ и другие ХОП обнаруживаются в самых отдаленных районах земного шара, в том числе в Арктике и Антарктиде. С 1977 г. мониторинг трансграничных переносов проводится в рамках международных программ, которые охватывают более **100** наблюдательных станций и постов в различных странах, в том числе и в России. Основная часть данных по трансграничным переносам получена на основе расчетных моделей, которые разработаны с многочисленными допущениями.

Поступающие из различных источников СО<sub>2</sub> переносятся воздушными и водными потоками и распространяются по всему земному шару. В атмосфере они перемешаются не только по горизон-

тали, но и по вертикали вследствие «сухих» выпадений (осаждения), интенсивность которых определяется турбулентностью потока, рельефом и характером подстилающей поверхности, а также вымыванием с атмосферными осадками. При средней скорости западных воздушных потоков в верхней тропосфере 30–35 м/с, наблюдаемых в умеренных широтах, аэрозольные выбросы успевают обогнуть земной шар за 10–12 суток. Трансграничные переносы в меридиональном направлении осуществляются с меньшей скоростью, чем в широтном. Вследствие этого для северного и южного полушарий характерны свои фоновые уровни загрязнения СОЗ.

При организации постоянного наблюдения за распространением СОЗ на большие расстояния следует учитывать следующие факторы:

- данные об источниках загрязнителей;
- характеристики СОЗ (токсичность, персистентность, трансмиссию, концентрацию, способность к соосаждению, растворимость в воде и др.);
- гидрометеорологические условия;
- результаты локальных наблюдений;
- уровни загрязнения природных сред в соседних областях;
- сведения о глобальном переносе СОЗ.

Для оценки трансграничных переносов СОЗ обычно применяют трехмерную эйлерову модель горизонтального переноса и турбулентной диффузии вещества в атмосфере [12], которую дополняют моделями обмена СОЗ с почвой и водной поверхностью, а также моделью обмена газовой фазы с растительностью. Уравнение, описывающее в частных производных эти процессы, имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} - W_g \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial x} = K_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2},$$

где  $C$  – концентрация СОЗ в воздухе;  $W_g$  – скорость «сухого» осаждения частиц; – скорость ветра;  $K_x$ ,  $K_y$ ,  $K_z$  – коэффициенты турбулентной диффузии.

Установлено, что от 10 до 30 % СОЗ, поступающих в атмосферу (за исключением летучих), выпадает в зоне радиусом до 10 км от источника. Остальное количество вовлекается воздушными потоками в трансграничные переносы, сопровождающиеся процессами вывода СОЗ из атмосферы за счет «сухого» осаждения и вымывания с атмосферными осадками. Расчет количества загрязнителя, выводимого из атмосферы, основан на уравнении:

$$\frac{d}{dz} K_z \rho \frac{dC}{dz} - \sigma \rho C = 0,$$

где  $K_z$  – коэффициент вертикальной турбулентной диффузии;  $\rho$  – плотность воздуха на высоте  $z$ ;  $C$  – концентрация  $\text{CO}_2$ ;  $\sigma$  – коэффициент вымывания.

В первом приближении  $\sigma$  пропорционален среднегодовому количеству осадков  $h$ , т.е.  $\sigma = \gamma h$  ( $\gamma$  – коэффициент пропорциональности).

Зависимость вымывания  $\text{CO}_2$  из атмосферы от количества осадков изучена недостаточно. Данные прямых измерений, как правило, имеют ограниченный характер, поэтому  $\gamma$  выбирают с учетом соотношения концентраций  $\text{CO}_2$  в осадках и в воздухе. В частности, для ДДТ это соотношение равно **100–200**, и поток вымывания составляет **60–70 %** от общего потока выведения ДДТ из атмосферы [6]. Обычно «мокрое» осаждение рассчитывают с учетом продолжительности вымывания, интенсивности осадков и коэффициента захвата осадками частиц разного размера.

Поскольку большинство  $\text{CO}_2$  присутствует в атмосферном воздухе и в газовой фазе, и в фазе, адсорбированной на поверхности аэрозолей, то эти фазы находятся в равновесии, которое зависит от температуры. При этом доля адсорбированных молекул загрязнителей ( $\phi$ ) равна:

$$\phi = k \theta / (p_L^0 + C \theta),$$

где  $k$  – константа;  $\theta$  – удельная поверхность частиц аэрозоля;  $p_L^0$  – давление насыщенных паров  $\text{CO}_2$  над жидкостью.

Доля  $\text{CO}_2$ , адсорбированных на аэрозольных частицах, возрастает с увеличением размера молекул и степени хлорирования. Кроме того, для всех  $\text{CO}_2$  степень адсорбции возрастает с понижением температуры. Например, при **0 °C** доля адсорбированных на частицах аэрозоля молекул **2,3',4,4',5-ПХБ** составляет **37 %**, тогда как при **25 °C** она равна **2 %** [12]. Для каждой из фаз рассчитывают свои коэффициенты вымывания  $\text{CO}_2$  из атмосферы. С их помощью определяют концентрации загрязнителей в атмосфере после вымывания и потоки «мокрых» выпадений на подстилающую поверхность.

Отдельные молекулы или частицы аэрозолей сами по себе практически не оседают на подстилающую поверхность, но ударяясь о нее, поглощаются почвой. Поэтому скорость «сухого» осаждения стойких органических загрязнителей зависит от характеристик земной поверхности. В работах [15,16] приведены соответствующие значения этой величины: **5–10 мм/с** для почв, **5 мм/с** для водоемов, **1 мм/с** для снега, **2–5 мм/с** для сухой травы и до **30 мм/с** для кустарников. Например, для хлорорганических пестицидов скорость осаждения на земную поверхность за счет «сухих» выпадений не превышает **5 мм/с**, поскольку основная часть этих веществ находится в газовой фазе или в виде высокодисперсных

аэрозолей. С учетом данного фактора уравнение, описывающее выведение CO<sub>3</sub> из атмосферы за счет «сухих» выпадений, имеет следующий вид:

$$K_z \frac{dC}{dz} - W_g \rho C + \varphi = 0 \text{ для } z = z_0,$$

где  $\varphi$  – плотность потока CO<sub>3</sub> с подстилающей поверхности в атмосфере;  $z_0$  – высота измерения приземных концентраций.

Считают, что при продолжительности переноса стойких органических загрязнителей более суток профиль их концентрации по вертикали равномерный и пропорционален  $1/H$  ( $H$  – высота загрязненного слоя воздуха).

На основании данных об источниках CO<sub>3</sub> приведенные выше уравнения позволяют рассчитать потоки загрязнителей на подстилающую поверхность вследствие атмосферных переносов. С учетом скоростей и направлений последних, полученных при обработке метеорологических и климатических данных, рассчитывают поля среднегодовых концентраций. При этом «сухое» выпадение CO<sub>3</sub> ( $D$ ) рассчитывают в виде потока на подстилающую поверхность в течение определенного промежутка времени с использованием скорости осаждения  $W_g$ :

$$D = C(x, y, 0) W_g dt.$$

Для расчета количества CO<sub>3</sub>, выпадающих с осадками ( $F$ ), применяют формулу:

$$F = C(x, y, 0) h \gamma dt.$$

Общее количество загрязнителей, поступающих с атмосферными переносами ( $D + F$ ), составляет:

$$D + F.$$

Расчеты показывают, что атмосферные переносы CO<sub>3</sub> являются одним из основных источников загрязнителей окружающей среды. В частности, вклад атмосферных переносов в загрязнение Мирового океана сопоставим с долей речного стока в общем балансе его загрязнения. Низкохлорированные летучие соединения поступают в почву в основном за счет «сухого» осаждения из газовой фазы. Чем выше степень хлорирования, тем меньше вклад газовой фазы и больше вклад аэрозольной составляющей (в особенности для «мокрого» вымывания). При этом доля CO<sub>3</sub>, поглощенная растительностью, может достигать 25–30 %, а степень деградации в воздухе под действием ультрафиолетового излучения – 10 % (для ПХБ) от общей эмиссии.

## 4.2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ И ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

В общем балансе гидросферы Мировой океан занимает ведущее место, однако для биосферы в целом существенное значение имеют пресные воды. Расчеты показывают, что ежедневное мировое потребление пресной воды в 2000 г. составило около 16 млрд. л. Поэтому мониторингу загрязнителей в водоемах уделяется особое внимание. Условно воды можно разделить на следующие типы: подземные (артезианские, ключевые и колодезные), поверхностные (речные, озерные, болотные, морские) и сточные (бытовые, промышленные, ливневые). В 1982 г. ЕС утвердило список приоритетных загрязнителей вод (его часто называют «черным списком»), насчитывающий 129 веществ. Позднее к нему были добавлены еще три вещества [17]. Установленные для некоторых соединений предельные содержания близки к пределам детектирования, поэтому определение их концентраций требует применения новейших аналитических методов, базирующихся на сочетании хроматографии с масс-спектрометрией.

Природная вода представляет собой многофазную гетерогенную систему открытого типа, обменивающуюся веществом и энергией с другими средами (водные объекты, атмосфера, донные отложения) и с биологической составляющей. Кроме того, в природной воде присутствует множество взвешенных твердых частиц и микропузырьков газа. Обычно их общее число составляет  $10^8 - 10^{11}$  шт/л [18]. Толща воды пронизана также микроорганизмами, образующими биоту, которая находится в динамическом равновесии с внешней средой и представлена совокупностью *гидробионтов*. Все эти факторы играют важную роль в формировании качества поверхностных вод и их способности к самоочищению.

С учетом преимущественно техногенного характера загрязнения водных объектов СОЗ пункты наблюдения и контроля должны находиться в зонах сброса сточных вод и расположения крупных промышленных центров. Обычно их располагают:

- в местах сброса сточных вод промышленных предприятий и крупных животноводческих комплексов, ливневой канализации городов и поселков;
- в местах сброса коллекторно-дренажных вод, отводимых с орошаемых земель;
- в устьевых зонах загрязненных притоков рек, имеющих водохозяйственное значение.

Контролируются также крупные речные системы, большие озера, водохранилища, имеющие важное народнохозяйственное значение, и объекты, расположенные на границе экономических районов, областей и стран.

Пристального внимания заслуживают донные отложения. Аккумулируя СОЗ, они, с одной стороны, способствуют их выведению из воды, а с другой, представляют собой постоянный источник вторичного загрязнения водоемов. В донных отложениях дельт крупных рек «законсервированы» сотни тысяч тонн СОЗ, включая ХОП, ПХБ, ПХДД/ПХДФ. Если учесть, что большинство СОЗ плохо растворимы в воде, то процессы их накопления в донных отложениях, протекающие главным образом за счет седиментации взвешенных частиц, на которых они сорбируются, представляют важную составляющую общего загрязнения водоемов. В частности, именно исследования донных отложений позволили судить о загрязнении диоксинами водных объектов в Европе и Северной Америке, в то время как в воде их концентрация не превышала допустимых нормативов [19,20]. Загрязнение донных отложений ПХДД/ПХДФ стало заметным с начала 40-х годов прошлого века и оставалось примерно на одинаковом уровне до середины 60-х годов, когда произошло уменьшение содержания диоксинов в донных отложениях вследствие совершенствования технологий и снижения объемов производства хлорированных ароматических соединений.

Существенным источником СОЗ являются ирригационные воды. Так, при обследовании территории Самаркандского оазиса установлено, что по ходу течения реки Зеравшан из-за накопления в донных отложениях содержание ПХБ в воде возрастает до 2,5 мкг/л [21]. Для донных отложений оросительных систем характерно также высокое содержание ХОП, что связано как с выносом последних с поверхностными стоками, так и с их депонированием в донных отложениях. Следствием этого является переход хлорсодержащих пестицидов из донных отложений в воду, достигающий по некоторым оценкам 2–18 % [22]. Высокие содержания ХОП обнаруживаются в тех водных объектах, которые в большей степени подвергаются загрязнению за счет повторного использования воды на орошение.

Расчет поступления СОЗ в водоемы от неточечных источников (например, вынос хлорсодержащих ядохимикатов с сельскохозяйственных угодий) – достаточно сложная и многоплановая задача [23–26]. До сих пор нет универсальной методики, позволяющей рассчитать вынос ХОП с водосбора и оценить степень загрязнения водных экосистем. В работе [23] для оценки степени загрязнения водных объектов пестицидами предложено использовать рассчитанные зависимости концентраций ХОП в поверхностных стоках от их содержания в почве. Определяющим фактором в данном случае является доза внесения и персистентность ядохимикатов, а общая величина выноса пропорциональна количеству осадков и площади сельскохозяйственных угодий. Методика основана на пред-

положении, что разложение пестицидов в почве подчиняется уравнению реакции первого порядка, а адсорбция протекает по закону мгновенной равновесной сорбции, причем пестициды распределяются по всему слою почвы до максимальной глубины проникновения. В случае сильной пространственной изменчивости физических параметров и однородности почвы величину смыва ядохимикатов вычисляют отдельно для каждого однородного участка.

Суммарную величину смыва за период осадков [23] определяют по формулам:

$$W_{\text{ж}} = C_{\text{п}} h_{\text{ст}} F,$$

$$W_{\text{т}} = S_{\text{т}} M_{\text{ст}} F,$$

где  $W_{\text{ж}}$  и  $W_{\text{т}}$  – величины смыва пестицида в составе жидкой и твердой фаз при заданной вероятности стока  $P$ ;  $C_{\text{п}}$  – концентрация пестицида в поверхностном стоке;  $h_{\text{ст}}$  – слой дождевого стока;  $F$  – площадь сельскохозяйственных угодий;  $S_{\text{т}}$  – концентрация пестицида в твердой фазе;  $M_{\text{ст}}$  – модуль эрозионного стока наносов (при той же вероятности) за дождевой паводок.

При условии динамического равновесия между фазами концентрация пестицида в твердой фазе равна:

$$S_{\text{т}} = K C_{\text{п}},$$

где  $K$  – коэффициент распределения пестицида между твердой и жидкой фазами.

Толщину слоя дождевого стока определяют из соотношения:

$$h_{\text{ст}} = k_1 H_{\text{ос}},$$

где  $k_1$  – коэффициент стока (безразмерная величина), который зависит от рельефа местности, условий шероховатости склона, площади водосбора и задается в пределах  $0,1 - 1,0$ ;  $H_{\text{ос}}$  – суточная высота осадков.

Значение модуля эрозионного стока вычисляют по формуле:

$$M_{\text{ст}} = h_{\text{ст}} a b k_2,$$

где  $a$  – параметр, зависящий от типа ручейковой сети на склоне рельефа местности и агротехнических характеристик сельскохозяйственных угодий;  $b$  – коэффициент, учитывающий влияние подстилающей поверхности;  $k_2$  – коэффициент крутизны склона.

Для малых и средних водосборов среднюю концентрацию ядохимиката в реке в замыкающем створе без учета трансформации в русле можно рассчитать из зависимости:

$$C_{\text{ср}} = \frac{M_1 C_1 F_1 + M_2 C_2 F_2 + \dots + M_n C_n F_n}{M_0 F_0},$$

**ТАБЛИЦА 4.3.** Средние содержания ПАУ в донных отложениях группы озер северо-востока США,  $\text{нг}/(\text{см}^2 \text{ год})$  [27]

Соединение	1900 год	1950 год	1975–1980 годы
Фенантрен	0,4	3	1
Антрацен	0,03	0,2	0,1
Метилфенантрены	0,4	4,5	1,5
Флуорантен	0,4	4	3
Пирен	0,3	3	2
Тетрафен	0,1	1,5	0,8
Хризен + трифенилен	0,2	2,5	1,5
Бенз(а)пирен	0,1	1,5	0,8

где  $M_1$ ,  $M_n$  – модули дождевого стока на отдельных сельскохозяйственных полях;  $C_1$ ,  $C_n$  – концентрации пестицида в поверхностных стоках;  $F_1$ ,  $F_n$  – площади отдельных сельскохозяйственных угодий, обрабатываемые пестицидами;  $M_0$  – модуль дождевого стока в замыкающем створе реки;  $F_0$  – площадь водосбора.

Содержание полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях зависит от близости водоемов к промышленным центрам и источникам выбросов. В табл. 4.3 приведены средние содержания ПАУ, поступающих из атмосферы в донные отложения группы озер северо-востока США [27]. Видно, что с начала прошлого века поступление ПАУ в донные отложения возросло на порядок, причем его максимум приходится на 50-е годы. Однако корреляция между техногенной нагрузкой по бенз(а)пирену и его содержанием в донных отложениях отсутствует, хотя общая тенденция снижения концентрации бенз(а)пирена с уменьшением объемов выбросов прослеживается. По-видимому, причина несоответствия заключается в наличии процессов разложения ПАУ и выноса их из донных отложений.

Специфическая проблема – перемещение загрязненных СОЗ донных отложений при углублении фарватеров рек, использовании песка и гравия для насыпных и строительных работ. Например, при строительстве дамбы для Санкт-Петербурга в Финском заливе использовали песок, который содержал большие концентрации ПХБ [28]. Оседание илов быстрее идет в застойных зонах рек и морских заливов. Поэтому при разработке песчаных отмелей и карьеров необходимо учитывать такие зоны. Проблемой остается утилизация активного ила с очистных сооружений, поскольку СОЗ мигрируют из илов в окружающую среду, загрязняя почву и воду.

В общем балансе СОЗ в илах доля метаболитов со временем становится выше доли исходных соединений. В частности, устано-

ТАБЛИЦА 4.4. Состав морской воды при 35 ‰ солености и 25 °С, моль/л

Компонент	Концентрация	Компонент	Концентрация
Cl <sup>-</sup>	0,55865	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,1 · 10 <sup>-5</sup>
Na <sup>+</sup>	0,47912	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NaNO <sub>3</sub>	3,6 · 10 <sup>-5</sup>
Mg <sup>2+</sup>	0,05449	NaHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,0 · 10 <sup>-6</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,02890	Rb <sup>+</sup>	1,4 · 10 <sup>-6</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0,01051	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NaIO <sub>3</sub> , MgIO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,7 · 10 <sup>-7</sup>
K <sup>+</sup>	0,01045	Li <sup>+</sup>	2,6 · 10 <sup>-7</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00238	Ba <sup>2+</sup> , BaCl <sup>+</sup>	1,5 · 10 <sup>-7</sup>
Br <sup>-</sup>	0,00086	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0 · 10 <sup>-7</sup>
B(OH) <sub>3</sub>	0,00043	Al(OH) <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,0 · 10 <sup>-8</sup>
Sr <sup>2+</sup>	0,00009	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,0 · 10 <sup>-8</sup>
F <sup>-</sup>	0,00006	Fe(OH) <sub>3</sub>	4,0 · 10 <sup>-8</sup>
-	-	Ni <sup>2+</sup> , NiCl <sup>+</sup> , NiCO <sub>3</sub>	3,0 · 10 <sup>-8</sup>

влено [29], что в илах сточных вод протекают процессы образования высокохлорированных конгенов ПХДД/ПХДФ из три- и пентахлорфенолов с последующим дехлорированием до 2,3,7,8-ТХДД. Аналогичные процессы протекают и в донных отложениях, содержащих хлорорганические соединения. Так, в илах дельты Волги при ее впадении в Каспийское море диоксины представлены в основном высокотоксичными пента- и тетрахлорпроизводными, тогда как в воде и донных отложениях выше Астрахани они присутствуют, как правило, в виде гепта- и октахлорпроизводных [30]. Это свидетельствует о многолетнем загрязнении хлорорганическими соединениями дельты реки, в которую поступает вода, содержащая стоки сотен промышленных предприятий, расположенных выше по течению Волги.

В последние десятилетия значительное внимание уделяется мониторингу СОЗ в морских водах, поскольку загрязнение Мирового океана позволяет судить о глобальном загрязнении биосферы этими веществами. Морская вода является водным раствором почти всех химических элементов, из которых одиннадцать ионов составляют более 99,5 % от общего количества растворенных в морской воде веществ (табл. 4.4) [31]. Полная масса солей, растворенных в 1 кг морской воды называется ее *соленостью*. В среднем соленость морской воды 35 ‰ (35 г на 1 кг раствора). Концентрация основных компонентов морской воды постоянна. Это относится и к загрязнителям, которые однородно смешиваются в Мировом океане. В морской воде присутствуют также двенадцать элементов

(см. табл. 4.4), концентрация которых (или их соединений) изменяется от  $10^{-5}$  до  $10^{-8}$  моль/л. Из-за растворенного кислорода практически все они имеют высокие степени окисления, поэтому полностью гидролизрованы или находятся в виде оксианионов, которые образуют ионные пары с катионами, либо присутствуют в виде комплексов с ионами гидроксидов и анионами. Концентрации других ионов ниже  $10^{-8}$  моль/л.

Многие СОЗ практически нерастворимы в морской воде (ПХБ, ПАУ, ПХДД/ПХДФ, хлорбензолы, хлорпарафины и др.) и присутствуют в ней в следовых количествах [5,6], либо, в зависимости от температуры, образуют плавающие сгустки или растекаются по поверхности моря (если их плотность меньше плотности морской воды). Если же плотность СОЗ превышает плотность воды, они, естественно, тонут и оседают на дно. Однако некоторые из них настолько токсичны, что даже малые концентрации могут оказывать заметное влияние на морские организмы. При попадании в воду более растворимых СОЗ (ХОП, металлоорганические соединения олова, свинца, ртути, фенолы, фталаты и др.) могут возникнуть локальные области с высокой концентрацией. Локальный эффект может наблюдаться и в случае разлива высокотоксичных веществ при их перевозке по морю или вследствие сброса промывных вод. В подобных случаях концентрации СОЗ в морской воде будут выше фоновых значений.

### 4.3. ГРУНТЫ И ПОЧВЫ

Почва, аналогично донным отложениям, является местом сбора и хранения СОЗ, куда они попадают в результате техногенной деятельности человека и выбросов загрязнителей из природных источников. Она не обладает свойством подвижности, характерным для других природных сред, и наиболее подвержена загрязнению. При оценке загрязнения почвы СОЗ всегда следует иметь в виду ее специфику и природно-климатические условия. Поэтому важны не столько уровни содержания СОЗ в почве, сколько оценки негативных последствий их воздействия на сельскохозяйственные культуры, животных и человека.

Мониторинг только валового содержания СОЗ в почве корректно отражает ситуацию лишь для хорошо адсорбирующихся на частицах почвы малорастворимых и устойчивых соединений (ПХДД/ПХДФ, ПХБ, хлорпарафины), когда установлено превышение фактического уровня над фоновым. Для более растворимых в воде веществ (ХОП, фталаты, хлорфенолы и др.), даже с учетом *коэффициентов аномальности* (отношение концентрации токсичного вещества в верхнем слое почвы к его фоновому содержанию), уровни их валового содержания в почве во многих случаях не по-

звolyют адекватно оценить степень негативного влияния на окружающую среду, качество пищевых продуктов и живые организмы. Необходимо знать концентрацию подвижных форм СО<sub>2</sub>. Без информации об уровнях загрязнения почв обратимо сорбирующимися формами загрязнителей невозможно также сделать выводы о соответствии полученных данных санитарно-гигиеническим требованиям.

Степень кумуляции СО<sub>2</sub> почвами во многом зависит от своеобразия почвообразующих и подстилающих пород, особенностей их залегания. Сама почва имеет сложный состав, причем содержание органических веществ в ней колеблется от 2 до 20 %. В свою очередь, органические вещества почв подразделяются на гумус и негуминовые вещества. Последние состоят из не полностью разложившихся остатков растительных и живых организмов, жиров, дубильных веществ, пектинов, сахаров и т.п. Гумус представляет собой устойчивую смесь коричневых или темно-коричневых частиц почвы, которые образуются из остатков полностью разложившихся растений, животных и микроорганизмов, и является важнейшим компонентом почвы, определяющим ее плодородие. Он служит источником азота, фосфора, калия и микроэлементов для растений. Кроме того, гумус повышает воздухопроницаемость и влагоемкость почв, препятствует эрозии [32]. На 35–92 % гумус состоит из ароматических соединений, остальное – алифатические органические вещества. Среди ароматических составляющих гумуса – фенолы, хиноны, карбоновые кислоты, азотсодержащие гетероциклы и др., алифатические соединения – преимущественно полиэферы. Гумус содержит также относительно устойчивые полисахариды. Кроме того, в нем в относительно высокой концентрации могут присутствовать свободные радикалы [32,33].

Качество почв определяется важными для практического использования характеристиками, такими как общее содержание гумуса, азота (аммонийного, нитратного и связанного), карбонатов магния и кальция, питательных веществ, микроэлементов. При определении качества почвы учитывают и другие ее характеристики, например, фракционный состав, рН, удельный и насыпной вес, влажность, ионообменную емкость, объем пор.

При попадании ксенобиотиков в почву они подвергаются сложным физико-химическим и биологическим превращениям. Под воздействием одних микроорганизмов СО<sub>2</sub>, хотя и медленно, окисляются до оксида углерода, под воздействием других – превращаются в менее токсичные метаболиты (рис. 4.1). Скорость деградации зависит от климатических условий зараженной местности и условий размножения микроорганизмов. Так, для почв с низкой влажностью и невысокой среднесуточной температурой период полураспада большинства ПХДД/ПХДФ на поверхности почвы

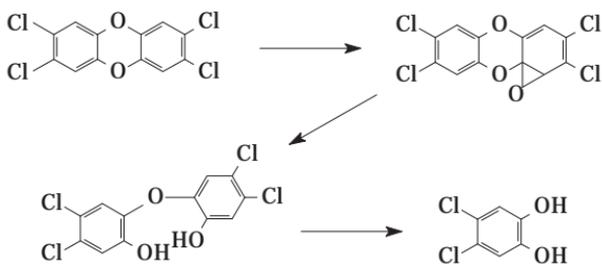


Рис. 4.1. Схема биотрансформации 2,3,7,8-ТХДД в почве

составляет примерно **330** суток; при высокой влажности и сравнительно высокой средней температуре – **190** суток; при средних условиях – **225–275** суток [30]. В глубине почвы, в зависимости от условий, период полураспада ПХДД/ПХДФ может достигать **20** лет. Вещества, являющиеся донорами протонов, ускоряют деструкцию диоксинов и их аналогов.

В отличие от других природных объектов (воды, воздуха), в которых процессы самоочищения протекают относительно быстро, в почвах они проходят намного медленнее. Более того, некоторые загрязнители, в частности, соединения свинца и ртути, накапливаются в почве. Наряду с этим в почве идет постоянная миграция поступающих в нее веществ и их перенос на большие расстояния. Очевидно, что необходим комплексный подход к оценке поведения СОЗ в почве, который учитывал бы их персистентность, т.е. время полного выведения из почвы [34]. К сожалению, большинство исследований посвящено загрязнению почв только в *импактных* зонах, причем анализируемая информация получена в разные годы и, в свою очередь, соответствует разному уровню достоверности. Кроме того, нельзя не учитывать возможность одновременного воздействия на почвенные экосистемы нескольких ксенобиотиков. Так, при содержании в почве ряда хлорсодержащих гербицидов на уровне ПДК отмечалось их синергетическое действие на процессы нитрификации аммиака до нитратов. В то же время при наличии только одного из них этот эффект не наблюдался [35].

Поскольку почвы являются депонирующей средой, при осуществлении мониторинга СОЗ естественно рассмотрение их распределения как в агроценозах, так и в природных биоценозах. Однако основная часть публикаций посвящена загрязнению СОЗ агроландшафтов [3,5,6,16]. В то же время установлено [6,12], что для ХОС, ПХБ, и диоксинов формирование фоновых концентраций в почвах связано с их региональным и глобальным переносом. В

пользу этого свидетельствует тот факт, что 90–95 % общего содержания указанных веществ находится в поверхностном слое толщиной 5–20 см. Оказалось также, что многие СОЗ довольно медленно вымываются дождями. Для некоторых почв (например суглинков) максимальные концентрации загрязнителей наблюдаются на границе с водоупорным слоем на глубине 60–70 см, что связывают с низкой адсорбционной способностью таких почв, их сухостью и хорошей дренированностью.

Специфика почв мало сказывается на горизонтальном транспорте стойких органических загрязнителей. Вертикальная миграция СОЗ в почвах в отсутствие *курьеров* протекает медленно (около 1 см в год). При загрязнении почв органическими растворителями, фенолами, нефтепродуктами скорость миграции СОЗ существенно возрастает. В нашей стране такое явление было зафиксировано в Уфе, где ПХДД/ПХДФ были обнаружены в водоносном слое на глубине 7,3 м, и в Чапаевске, в котором артезианская вода содержала 2,3,7,8-ТХДД [36]. Подобные условия не редкость для территорий промышленных предприятий. Они характерны также для мест утилизации и сбора промышленных отходов, нефтебаз и т.п. Поэтому мониторингу почв вблизи промышленных центров должно предшествовать изучение технологии производств, состава отходов, характеристик пыле- и газоочистных установок. Помимо промышленных зон особого внимания требуют территории, прилегающие к автотранспортным, энергетическим и нефтегазовым магистралям, поскольку с ними связано образование большого количества отходов, утечек, разливов и выбросов токсичных веществ.

Наибольшее загрязнение почв наблюдается непосредственно после аварий на промышленных предприятиях, сопровождающихся выбросами СОЗ в атмосферный воздух. При оценке степени загрязнения территорий (*картировании*) выделяют:

- зоны «риска» - территории с высоким уровнем загрязнения почв СОЗ;
- зоны воздействия источников СОЗ – территории «потенциального риска»;
- зоны разгрузки или деградации СОЗ – территории вокруг ликвидированных или модернизированных источников СОЗ, рекультивированные земли;
- зоны не подверженные риску – фоновые территории.

Такое картирование позволяет обосновать оптимальность сети и средств экологического мониторинга, комплекса мер для обеспечения экологической безопасности. Например, в первой зоне следует провести детальное исследование почв на содержание загрязнителей, запретить использование произведенной сельскохозяйственной продукции, мяса и рыбы. Во второй зоне необходимо организовать постоянный контроль за источниками поступления СОЗ в

окружающую среду, модернизировать производства, при работе которых они образуются. В третьей зоне следует восстановить ландшафты, подверженные техногенному воздействию. Данные мониторинга в четвертой зоне являются базовыми при оценке «экологического риска» в других зонах.

При оценке уровней загрязнения почв СОЗ необходимо также учитывать их поведение в экосистеме, поскольку конечная цель эколого-аналитического мониторинга – обеспечение безопасных условий жизни человека. Особенно важен такой подход при оценке загрязнения почв в аграрных районах, поскольку они являются основными производителями сельскохозяйственной продукции. Для загрязнителей, время полного выведения которых из системы почва/растение не превышает одного вегетационного периода, эта проблема не столь актуальна. Для СОЗ, период разложения которых до безопасного уровня или выведения из почвы составляет несколько лет, следует учитывать возможности их миграции и бионакопления. Так, если вещество сохраняется в почве и является к тому же летучим, то это открывает путь к атмосферной миграции. С осадками оно может вновь попасть в почву, а из нее – в поверхностные и подземные воды. При использовании последних для орошения существует вероятность повторного загрязнения почвы и аккумуляции СОЗ растениями.

Из рассмотренного материала видно, что роль почвы в транспорте СОЗ двоякая: она либо прерывает цепи миграции загрязнителей к человеку, либо, напротив, выступает как источник загрязнения не только сельскохозяйственных продуктов, но и гидробионтов. Кроме того, многие соединения, попадая в почву, вследствие химических и микробиологических превращений могут стать более токсичными, чем исходные. Эта особенность требует критического отношения к результатам исследований загрязнения почв СОЗ, полученных без учета данного обстоятельства.

#### 4.4. РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Считается, что возможность попадания большинства СОЗ в организм человека из почвы через корневую систему растений невелика. Однако при определенных условиях содержания сельскохозяйственных животных существует реальная возможность поступления СОЗ с пищевыми продуктами животного происхождения в организм человека [37]. В частности, при загрязнении почвы до уровня 1 мкг/кг ПХДД/ПХДФ адсорбируются на листьях растений, накапливаясь в них до 10 % от количеств, содержащихся в почве. Наземные части растений загрязняются пылью, содержащей диоксины, в результате ветровой эрозии почв. Суммарный коэффициент аккумуляции для злаков равен  $10^4$ – $10^5$ .

Транслокация хлорсодержащих соединений из корней к листьям, плодам и семенам злаковых незначительна, поэтому их обнаружение в плодах и семенах (например в рисе) должно настораживать. Так, уже через год после аварии в Севезо (Италия) в плодах яблонь, груш, персиков и зернах кукурузы, выращенных вблизи завода, не было найдено даже следов 2,3,7,8-ТХДД, тогда как в кожуре фруктов концентрация диоксинов доходила до 100 нг/кг, что свидетельствует об их поступлении из воздуха и удерживании в восковой оболочке плода. Максимальные концентрации обнаруживаются, как правило, в районах подверженных наибольшей техногенной нагрузке. Гигиенические регламенты по содержанию ПХДД/ПХДФ, ПХБ и большинства ХОП в зерновых и в фруктах не разработаны. Если ориентироваться на имеющиеся в научной литературе данные, то накопление в наземной части растений до 10 % указанных соединений заслуживает внимания и требует специальных исследований.

Наибольшей аккумулирующей способностью среди растений обладают клубневые и корнеплоды. Клубневые растения (картофель, морковь) могут накапливать ХОС до 90 % от содержащихся в почве [38]. При этом употребление загрязненных корнеплодов на корм скоту ведет к накоплению токсикантов в тканях животных. Так, в жировой ткани и печени крупного рогатого скота концентрация диоксинов может достигать того же уровня, что и в почве. При анализе степени загрязнения растительности СОЗ нельзя не указать на повышенную способность к накоплению последних мхами и лишайниками, которые содержат в 3–5 раз более высокие концентрации этих соединений по сравнению с травами. Еще лучше СОЗ аккумулируются в лесной подстилке.

Водорастворимые СОЗ (фталаты, хлорфенолы, металлоорганические соединения, некоторые ХОП) способны проникать в растения через корневую систему, накапливаясь в зеленой массе [3]. При этом чем интенсивнее они переходят из почвы в воду, тем в большей степени усваиваются растениями. В частности, токсичность ртути и свинца проявляется на кислых и редко на нейтральных и щелочных почвах. Поглощение этих металлов и их аккумуляция растениями зависит от природы металла. Так, олово концентрируется преимущественно в корнях растений, тогда как свинец накапливается в листьях. Поскольку ионы тяжелых металлов малоподвижны в почве, их удаление из нее включает, как правило, удаление загрязненного слоя, либо применение специальных химических реагентов, например этилендиаминтетрауксусной кислоты. При этом металлы переходят в подвижную форму и опускаются до водоупорного слоя ниже корневой системы. Поступление токсичных металлов по трофической цепи можно минимизировать, выращивая на загрязненных полях такие культуры, которые не исполь-

зуют для скормливания животным. Эффективным средством является известкование кислых почв для увеличения pH. Недостаточное внимание к данной проблеме увеличивает риск от воздействия токсичных металлов.

Врачи и диетологи обычно рекомендуют ограничивать потребление жиров, в которых накапливаются липофильные загрязнители (ПХДД и ПХДФ, ПХБ, ПАУ, хлорпарафины и др.). Рекомендации, касающиеся потребления овощей и продуктов животного происхождения, загрязненных тяжелыми металлами, практически отсутствуют. Для решения этой проблемы необходима тщательная оценка всех факторов: диеты, статуса питания, содержания металлов в организме и пищевых продуктах, их влияния на здоровье и т.п. Большинство людей подвергается воздействию не одного металла, а смеси токсичных веществ из окружающей среды. Поэтому чрезвычайно трудно установить допустимый уровень концентрации каждого из металлов в природных объектах. Пока можно сделать единственный вывод: поступление токсичных тяжелых металлов в растения должно быть минимальным.

#### 4.5. БИОСРЕДЫ

Помимо мониторинга СОЗ в отдельных средах важно контролировать процессы, регулирующие поступление токсикантов в живые организмы. Это обусловлено тем, что в реальных условиях именно живые организмы являются индикаторами загрязнения окружающей среды. Результаты обследования фауны на содержание СОЗ показывают, что в отличие от наземных животных, для которых основным путем поступления этих веществ является трофический, для гидробионтов поступление СОЗ происходит с водой, тем более, что морские и пресные водоемы – это резервуары, куда в конечном итоге попадают загрязняющие вещества. Большие содержания стойких органических загрязнителей обнаружены в ракообразных, моллюсках, рыбе [3,5,6].

При рассмотрении проблем мониторинга СОЗ в живых организмах следует учитывать особенности их накопления в биотканях и воздействие окружающей среды на этот процесс. Как уже отмечалось выше (см. разд. 2.2.4), степень биоаккумуляции СОЗ живыми организмами зависит от многих факторов, в том числе от физических и химических свойств токсикантов, прежде всего стойкости и липофильности, внешних условий, видовых особенностей организмов и др. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в пределах межфазных переходов в различных объектах неживой природы для большинства СОЗ в основном сохраняется то соотношение концентраций, которое было характерно для источников их эмиссии. Картина меняется при переходе к живым организмам.

Представители фауны особенно эффективно удерживают хорошо растворимые в жирах СОЗ. Нельзя не учитывать и биологические особенности отдельных видов. Так, дельфины и касатки концентрируют в жировой ткани в основном ПХДФ и ПХБ, а ПХДД обнаружены лишь на уровне следов [39]. Это различие во многом связано с особенностями биоконцентрирования и метаболизма различных соединений в организмах животных, а также с занимаемым видом местом в трофической цепи.

Для водных организмов большое значение имеет температурный режим; при повышении температуры скорость биоаккумуляции возрастает. С ростом концентрации СОЗ в воде коэффициенты их накопления гидробионтами уменьшаются, что связано с насыщением организма токсикантом. При этом наивысшие содержания обнаруживаются у хищных рыб, в организм которых СОЗ поступают с пищей, а также у донных рыб, питающихся личинками водных насекомых, моллюсками, падалью (сом, лещ и др.). Самые высокие концентрации СОЗ найдены в жировой ткани рыб. Высокие содержания ПАУ и ХОП характерны также для жировой ткани морских и речных животных. Так, относительно большие концентрации ПХБ в жировой ткани тюленей Рижского залива позволили сделать вывод о наличии в этом районе источника загрязнения экосистемы залива ПХБ [40]. Интересно, что содержание ДДТ в лягушках пропорционально содержанию в них жира [41]. Фактически все пресноводные организмы так или иначе оказываются под пресом загрязняющих окружающую среду СОЗ. К тому же эти вещества накапливаются в водоемах, и живущие в них организмы становятся источниками загрязнения других представителей ихтиофауны, связанных с ними трофическими цепями.

У птиц и млекопитающих, как и у рыб, липофильные СОЗ в основном накапливаются в подкожном жире. Так, при скармливании в течение большого промежутка времени сорокопутам насекомых с большим содержанием ДДТ увеличение его концентрации наблюдалось только в жировой ткани и мозге, т.е. в тех тканях, в которых откладывается жир. Повышенное содержание СОЗ в жировой ткани характерно в первую очередь для хищных птиц (коршун, филин, сова, лунь, ястреб, сыч и др.) и насекомоядных (воробей, ласточка, скворец, дятел, стриж и др.). При этом более восприимчивы к воздействию СОЗ молодые особи, а самки более чувствительны, чем самцы. Заметим, что многие виды птиц питаются дождевыми червями, содержание токсикантов в которых зависит от загрязнения почвы. В частности, установлена взаимосвязь между концентрацией ДДТ, ПХДД/ПХДФ в дождевых червях и их содержанием в почве, причем у червей, обитающих на поверхности, концентрация СОЗ оказалась выше, чем у глубоко живущих. Судя по имеющимся данным, особенно высокие концентрации СОЗ

наблюдаются у хищных и насекомоядных животных. Так, в тканях землероек, питающихся беспозвоночными, концентрация хлорсодержащих пестицидов оказалась в **28** раз выше, чем у растительноядных полевых мышей [6].

Биоткани человека также концентрируют и сохраняют многие СОЗ в течение длительного времени, что объясняется их устойчивостью к биодegradации. Поэтому мониторинг СОЗ в биотканях человека, в том числе в крови, позволяет судить об уровнях загрязнения этими соединениями окружающей среды и популяции в целом [42]. Оценка загрязнения СОЗ (например, ПХДД/ПХДФ) больших территорий на сегодняшний день возможна лишь на качественном уровне, тем не менее подобный подход полезен не только для обобщения имеющихся результатов, но и для выявления недостающих, либо противоречивых данных. Он интересен еще и потому, что биоаккумуляция некоторых СОЗ в тканях человека в **20** раз выше, чем у других млекопитающих. Изучение закономерностей накопления СОЗ в жировой ткани и крови людей, проживающих на данной территории, позволяет провести ее зонирование, выявить последствия трансграничных переносов.

Конечно, организация мониторинга СОЗ в крови и жировой ткани населения – дело будущего. В силу экономических причин в России такой мониторинг не реален, по крайней мере, в ближайшее десятилетие. В настоящее время рациональнее ориентироваться на проведение в местах расположения источников эмиссии СОЗ отдельных анализов на содержание этих веществ в биотканях человека. Так, определение содержания ПХДД/ПХДФ в крови жителей Республики Башкортостан позволило установить, что при средней для региона концентрации диоксинов **24,36** нг/кг липидов в крови жителей крупных промышленных центров содержится **39,8** нг/кг, жителей малых городов – **25,0** нг/кг и сельских жителей – **12,4** нг/кг [42]. Зонирование территории в зависимости от уровней ПХДД/ПХДФ в крови практически повторяет территориальное распределение загрязнения грудного молока и свидетельствует о наличии источников эмиссии диоксинов в крупных промышленных центрах республики.

#### 4.6. ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

Различия в аккумуляции СОЗ животными можно оценить по содержанию этих веществ в пищевых продуктах (мясо, молоко, яйца и т.п.). В частности, при определении уровней содержания ПХДД/ПХДФ в мясных и молочных продуктах оценено загрязнение тканей животных диоксинами [42–44]. Наибольший вклад в поступление ПХДД/ПХДФ в организм человека вносят мясо (**41** %), молоко и молочные продукты (**32** %). При этом коэффици-

ент концентрирования ПХДД/ПХДФ в биотканях человека составляет 10–13 относительно среднего содержания этих веществ в мясомолочных продуктах.

Мониторинг содержания СОЗ позволяет также оценить роль упаковочных материалов в загрязнении пищевых продуктов указанными загрязнителями. Впервые данные о миграции СОЗ из бумажной упаковки, произведенной из отбеленной хлором целлюлозы, в молоко были представлены на конференции «Диоксин-88» в Стокгольме в 1988 г. [45]. Затем появилось большое число публикаций по этому вопросу. В результате исследований установлено, что уровень концентраций ПХДД/ПХДФ в молочных продуктах, контактирующих с бумажной упаковкой, зависит от продукта и технологии изготовления упаковки. Содержание токсичных соединений в молоке тем выше, чем больше в нем содержание жира. Полиэтиленовое покрытие бумажных пакетов не препятствует проникновению СОЗ в молочные продукты. Кроме того, их концентрация в продукте возрастает с увеличением времени его хранения. На скорость миграции СОЗ влияет и температура пищи (например горячий кофе в бумажных стаканчиках или разогретые в микроволновой печи мясные продукты в одноразовой бумажной посуде).

Особенности состава СОЗ и уровни их содержания в коровьем молоке позволяют судить об источниках атмосферных выбросов рассматриваемых соединений. Так, на основании данных о содержании ПХБ в коровьем молоке был сделан вывод о наличии источника эмиссии в районе Ангарска [44], что подтверждено впоследствии результатами снеговой съемки. Точно так же, уровни содержания СОЗ в рыбе позволяют судить о загрязнении водоемов этими загрязнителями. В частности, на примере голомянки рассмотрены различия в загрязнении северной и южной частей Байкала [43]. Более высокие содержания ПХДД/ПХДФ (в 2–3 раза) и ПХБ (в 2–5 раз) обнаружены в рыбе из южной части Байкала. При этом весьма контрастны концентрации (на порядок ниже), найденные для сороги и окуня в Верхней Ангаре, которые, вероятно, соответствуют тому уровню токсикантов, какой должен был быть в Байкале при отсутствии хозяйственной деятельности человека.

В заключение отметим, что эколого-аналитический мониторинг СОЗ требует значительных финансовых и временных затрат, которые могут быть уменьшены при внедрении автоматизированных систем принятия решений при авариях на промышленных предприятиях и в критических экологических ситуациях. В этих системах должны использоваться современные технологии картирования и математического моделирования распространения загрязнений, оценки риска [46], они должны включать в себя необходимые информационно-поисковые блоки, в том числе базы данных. Основой для создания подобных систем могут служить информа-

ция о наличии в регионе предприятий, являющихся источниками эмиссии СО<sub>2</sub>, и данные о высоких уровнях загрязнения этими соединениями объектов окружающей среды. Особое внимание следует уделить мониторингу СО<sub>2</sub> в крови и жировой ткани населения. Это позволит судить о том, какой уровень содержания СО<sub>2</sub> в воде, почве и продуктах питания оказывает влияние на организм человека.

### Литература

1. Liberti A., Brocco B. // Chlorinated Dioxins and Related Compounds: Impact Environ. Proc., Workshop; Roma, 22210ct. 1980. Oxford E.A. 1982. P. 245-251.
2. *Ирха Н.И., Курсо У.Э., Литтмаа Э.Т.* // Журн. эколог. химии. 1994. Т. 3, № 3/4. С. 251-258.
3. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
4. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 287 с.
5. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 223 с.
6. *Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др.* Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеоздат, 1990. 270 с.
7. *Ровинский Ф.Я., Афанасьев М.И., Буйолов Ю.А. и др.* // Журн. эколог. химии. 1992. № 1. С. 46-64.
8. *Афанасьев М.И., Вулых Н.К., Сверчкова Г.Н.* // Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеоздат, 1982. Вып. 1. С. 127-131.
9. Bidleman T.F., Billings W.N., Foreman W.T. // Environ. Sci. Technol. 1986. Vol. 20, N 10. P. 1038-1042.
10. Tanabe S., Tanaka H., Tatsukawa R. // Arch. Environ. Contam. and Toxicol. 1984. Vol. 13. P. 731-738.
11. Josephson J. // Environ. Sci. Technol. 1983. Vol. 17, N 3. P. 124A-128A.
12. *Дутчак С.В., Павлова Н.К., Шаталов В.Е., Вулых Н.К.* // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 158-181.
13. Cavallaro A., Tebaldi G., Gualdi R. // Atmos. Environ. 1982. Vol. 16, N 4. P. 731-740.
14. *Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.А.* Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001. 212 с.
15. *Кароль И.Л.* Радиоактивные изотопы и глобальный перенос в атмосфере. Л.: Гидрометеоздат, 1972. 237 с.
16. *Израэль Ю.М.* Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеоздат, 1984. 560 с.
17. *Соньясси Р., Сандра П., Шлетт К.* Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство. СПб.: ТЕЗА, 2000. 250 с.

18. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. 400 с.
19. Jobb B., za M., Hunsinger R. et al. // *Chemosphere*. 1990. Vol. 20, N 10/12. P. 1553-1558.
20. Meyer C., O Kee e D., Hilker D. et al. // *Ibid*. 1989. Vol. 19, N 1/6. P. 21-26.
21. Башкин В.Н., Евстафьева Е.В., Снакин В.В. и др. Биогеохимические основы экологического нормирования. М.: Наука, 1993. 304 с.
22. Гапонюк З.И. // Загрязнение атмосферы и почвы. М.: Гидрометеоиздат, 1977. Вып. 7(76). С. 65-88.
23. Еремеева А.О. // Журн. эколог. химии. 1995. Т. 4, № 2. С. 141-149.
24. Donigian A.S., Meier D.W. Stream transport and agricultural runoff of pesticide for exposure assessment. Athens: Environ. Res. Lab, 1986. 104 p.
25. Борзилов В.А., Седунов Ю.С., Новицкий М.А. и др. // Метеорол. и гидрол. 1989. № 1. С. 5-13.
26. Сысоев В.В. Моделирование процессов в ландшафтногеохимических системах. М.: Наука, 1986. 301 с.
27. Gischwend P.M., Hites R.A. // *eochim. Cosmochim. Acta*. 1981. Vol. 45, N 12. P. 2359-2368.
28. Ливанов Г.А., Худoley В.В., Колбасов С.Е. // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 70-86.
29. Муслимова И.М. Разработка мероприятий по снижению загрязнения окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами, содержащимися в сточных водах химических предприятий. Автореф. дисс. Уфа: 2002. 23 с.
30. Михайлов Г.М., Филатов Б.Н., Семенов С.Ю., Симонов В.Н. // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Регионы России. Выпуск № 3. М.: ВИНТИ, 1998. С. 126-149.
31. Кормак Д. Борьба с загрязнением моря нефтью и химическими веществами. М.: Транспорт, 1989. 365 с.
32. Корте Ф. И др. Экологическая химия. Основы и концепции. М.: Мир, 1997. 396 с.
33. Ревель П., Ревель Ч. Среда нашего обитания. Загрязнение воды и воздуха. М.: Мир, 1995. 296 с.
34. Соколов М.С., Терехов В.И. // *Агроэкология*. 1994. № 6. С. 86-96.
35. Моргун Л.В. Биохимические показатели почв как индикаторы загрязненности их пестицидами. М.: ВАСХНИЛ, 1990. 48 с.
36. Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. Обзорная информация. М.: ВИНТИ, 1995. Выпуск № 10. С. 15-17.
37. Fries G.F. // *Chemosphere*. 1987. Vol. 16, N 8/9. P. 2123-2128.
38. Fchetti S. et al. // *Ibid*. 1986. Vol. 15, N 9/12. P. 1387-1388.
39. Оно М., Kannan N., Wakimoto T., Tatsukawa R. // *Mar. Poll. Bull*. 1987. Vol. 18, N 1. P. 29-36.
40. Ротмс О.О. // Журн. эколог. химии. 1994. Т. 3, № 1. С. 35-37.
41. Harry M.N., Laitinen J., Valkama E.-L. // *Environ. Poll*. 1979. Vol. 20, N 1. P. 45-55.
42. Амирова З.К. Техногенное загрязнение экосистем промышленного региона полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами. Автореф. дисс. Уфа, 1999. 48 с.

43. Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н. // Диоксины. Супертоксиканты XXI века. Озеро Байкал. Регионы России. Выпуск № 6. М.: ВИНТИ, 2001. С. 54-164.
44. Загрязнение диоксинами и родственными соединениями окружающей среды Иркутской области (гигиенические аспекты проблемы). Методическое пособие / Под ред. Галазий Г.И. Иркутск: 2000. 46 с.
45. Papke O., Ball H., Lis A.Z. // *Organohalogen Compounds*. 1991. Vol. 4. P. 365-370.
46. Биненко В.И. // Эколог. химия. 2003. Т. 12, № 4. С. 256-268.

## Глава 5

### Методы отбора проб

Успехи в решении задач эколого-аналитического мониторинга СОЗ во многом зависят от эффективности аналитического контроля. Для получения достоверной и надежной информации о содержании загрязняющих веществ пробоотбор следует проводить так, чтобы проба была представительной, т.е. содержание определяемых компонентов не изменялось при отборе проб, их хранении и транспортировке к месту анализа. Иными словами, отношение матрицы к анализируемым ингредиентам должно оставаться постоянным как в массе исходного материала, так и во взятой пробе. Состав матрицы может изменяться во времени, например, из-за переменного состава воды в реке или флуктуаций состава дымовых газов промышленного предприятия.

Биологические процессы, протекающие в живых организмах, также обуславливают переменный состав проб. Изменение концентраций составных частей матрицы и следовых компонентов наблюдаются и в образцах пищевых продуктов (овощи, рыба, мясо и т.п.). Химические превращения даже одного компонента приводят к изменению относительных концентраций загрязнителей и, следовательно, к неправильным результатам анализа. Поэтому на практике представляют интерес не только данные аналитического контроля в определенный момент времени, но и результаты определения среднего состава за некоторый временной интервал. Последние необходимы при изучении изменения содержания загрязнителей в природных объектах за длительные промежутки времени, например, при оценке загрязнения территорий и их реабилитации.

Вследствие низких уровней содержания большинства СОЗ в природных объектах очень часто в процессе отбора проб определяемое вещество выделяют из матрицы с целью его концентрирования (например, при отборе проб из воздуха на твердые сорбенты). В этом случае не выполняется требование постоянства соотношения компонентов матрицы и определяемого вещества во время пробоотбора. Применение методов концентрирования СОЗ в каждом конкретном случае требует специальных исследований и не может быть рекомендовано для матриц неизвестного состава. Такой способ применяют обычно при отборе проб из атмосферного воздуха; только в исключительных случаях отбирают большую пробу и хранят ее в специальном резервуаре для последующего анализа. Иногда этот способ применяют при анализе воды, чтобы не транспортировать ее от места отбора проб до лаборатории.

Таким образом, в процедуре пробоотбора критическим параметром является репрезентативность пробы, т.е. ее соответствие

составу исходной матрицы. Однако при определении СОЗ, содержащихся в образце в следовых количествах, часто приходится работать с неоднородными матрицами, что усложняет как пробоотбор, так и анализ в целом. Для неоднородных материалов иногда прибегают к *стратификации* (разделению пробы на более однородные части). Этот способ пробоотбора основан на использовании статистических процедур с применением классического дисперсионного анализа. При этом представительность и оценка однородности пробоотбора обеспечиваются планом отбора проб и их *рандомизацией*, т.е. вероятностью попадания определяемого компонента в пробу. Для контроля за однородностью проб и воспроизводимостью методов пробоотбора широко применяют также *контрольные карты* [1,2].

К сожалению, большинство публикаций, в которых обсуждаются проблемы пробоотбора и достоверности анализа следовых количеств загрязнителей, относятся к определению неорганических веществ [3,4]. Из публикаций последних лет следует выделить книги [5–7], посвященные пробоотбору приоритетных органических загрязнителей и их определению методами хроматографии. Нет нужды повторять, что мониторинг СОЗ представляет особый интерес для специалистов в области экоаналитической химии. Большая часть исследований по определению высокотоксичных органических соединений в природных объектах, пищевых продуктах и биотканях, так или иначе, посвящена СОЗ.

## 5.1. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА

Ошибки, допущенные при отборе проб, могут полностью исказить результаты химического анализа (см. разд. 1.2.2). Поскольку в воздухе промышленных центров и производственных помещений содержится до нескольких сотен веществ различных классов, в том числе неорганические и органические летучие соединения, аэрозоли, мелкодисперсные твердые частицы и др., универсального способа пробоотбора, позволяющего улавливать из воздуха СОЗ в различных агрегатных состояниях, не существует. Наибольшие методические трудности возникают при отборе проб следовых количеств ПХДД/ПХДФ, ПХБ, ПАУ, так как они находятся в воздухе одновременно в газообразной и аэрозольной фракциях в очень низких концентрациях. Исходя из этого большинство аналитиков применяют для отбора таких проб одновременно фильтры и сорбенты [5,6]. При этом определяемое вещество вместе с пылью частично осаждается на фильтре, а затем улавливается сорбентом.

Основная погрешность, возникающая при данном способе пробоотбора, связана с несоответствием состава пробы составу анализируемой воздушной среды. Последняя является крайне под-

вижной системой, причем поступление CO<sub>3</sub> в нее может происходить как прерывисто, так и монотонно в зависимости от метеорологических, климатических и географических факторов (направление и скорость ветра, температурные инверсии, давление и влажность воздуха, рельеф местности, расстояние от источника загрязнения). При отборе проб в течение длительного периода времени (иногда несколько часов и даже суток) результаты определений CO<sub>3</sub> в воздухе усредняются и не отражают реальных колебаний концентраций загрязнителей. При отборе проб в течение короткого периода времени для исключения случайностей требуются повторные измерения. Для предотвращения погрешностей следует по возможности гарантировать неизменность условий (давления, температуры, скорости потока воздуха и др.). Важными моментами являются также выбор места и средств пробоотбора, чистота пробоотборников, тары для хранения проб. Способы отбора проб большинства CO<sub>3</sub> регламентируются государственными и международными стандартами [8-12].

На практике находят применение два основных способа отбора проб – *аспирационный* и *вакуумный*. Аспирационный способ основан на пропускании известного объема воздуха через поглотительную среду или трубку с сорбентом, которую после завершения пробоотбора транспортируют в лабораторию, где сконцентрированные примеси извлекают и анализируют подходящим методом. Этот способ применяют в основном при определении очень малых концентраций токсикантов. Если метод анализа позволяет ограничиться небольшим объемом воздуха, применяют быстрые способы отбора проб с помощью сосудов различной емкости, газовых пипеток, шприцов, заполнение которых осуществляют вакуумным способом.

При определении CO<sub>3</sub> оптимальное пробоотборное устройство должно обеспечивать улавливание из воздуха низких концентраций загрязнителей в различных агрегатных состояниях – пары, аэрозоли, твердые частицы. Как правило, это аспиратор с автономным питанием (электрическая «воздуходувка»), позволяющий пропускать через поглотительную трубку от 0,1 до 20 л воздуха в минуту. Для отбора проб ПХДД/ПХДФ, ПХБ и ПАУ выпускают аспираторы с расходом воздуха от 20 до 400 л/мин. В зависимости от поставленных задач поглотительные трубки заполняют различными сорбентами, причем диаметр трубки и количество сорбента зависят от мощности пробоотборного устройства. Для достижения высоких скоростей пробоотбора используют трубки с большим внутренним диаметром. В качестве сорбентов для заполнения поглотительных трубок применяют угли, силикагели, а также многочисленные полимерные сорбенты (табл. 5.1), позволяющие эффективно извлекать из воздуха определяемые соединения, а затем десорбировать

**ТАБЛИЦА 5.1. Характеристики сорбентов, применяемых для извлечения СО<sub>2</sub> из воздуха [13]**

Сорбент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Диаметр пор, нм	Предельная температура применения, °С
Активный уголь			
кокосовый	800 – 1000	2,0	-
нефтяной	800 – 1000	1,8 – 2,2	-
Оксид алюминия	300	1 – 2	300
Силикагели	100 – 800	2 – 4	300
Порасил	100 – 185	8 – 10	400
Сферосил	5 – 500	8 – 300	-
Пористые полимеры			
Тенакс С	19 – 30	140	400 – 500
Тенакс ТА	35	-	350
Хромосорб 101	350	300 – 400	300
Хромосорб 102	300 – 400	85	250
Хромосорб 103	350	300 – 400	275
Хромосорб 104	100 – 200	60 – 80	250
Хромосорб 105	600 – 700	-	250
Хромосорб 106	700 – 800	5	250
Хромосорб 107	400 – 500	-	250
Хромосорб 108	100 – 200	25	200
Порапак Р	100 – 200	-	250
Порапак Q	500 – 600	7,5	250
Порапак N	225 – 350	12	200
Порапак R	500 – 550	-	250
Порапак S	300 – 450	-	200
Порапак T	250 – 350	9,1	200
Порапак K	500 – 550	7,6	250
Графитированные сажи и углеродсодержащие полимеры			
Карбосив В	1000	1,0 – 1,2	-
Карбосив С	1000	-	200
Карбопак ВНТ	100	-	-
Карбопак В	100	300	300
Карбопак С	10	200	500
Карбопак F	5	-	175
Карботрап	100	-	> 400
Карботрап С	10	-	400
Карботрап F	5	-	175
Карбосфер	20	120	-
Амберсорб ХЕ-340	400	30	-
Карбосил	130 – 400	40 – 60	-
Карбохром В	7 – 9	-	-
Молекулярные сита			
5А	-	0,3 – 0,5	350
13Х	-	1	350
Полисорб-1	200 – 250	13	200
Флорисил (силикат магния)	-	-	320
Полидифенилфталид ПДФ-1	85	-	360 – 380

их экстракцией растворителем или с помощью термодесорбции. Они не должны давать фона и иметь достаточно большую сорбционную емкость, чтобы не было «проскока» определяемых компонентов. Аэрозоли и твердые частицы улавливают полимерными или стекловолокнистыми фильтрами. Основные проблемы извлечения и концентрирования СО<sub>2</sub> из воздуха изложены в обзорах [13,14] и монографиях [5,6,15–17].

Сорбционно-десорбционные свойства сорбентов зависят от полярности поверхности, размера пор и их формы. Самые эффективные сорбенты имеют объем пор 0,5–0,6 см<sup>3</sup>/г. Сорбенты, применяемые для извлечения СО<sub>2</sub> из воздуха, можно разделить на три группы. К *первой группе* относят гидрофильные неорганические материалы типа силикагелей и молекулярные сита. Их применяют для концентрирования веществ с гидроксильными группами и кислородсодержащих соединений (фенолы, фталаты, некоторые пестициды и др.). Молекулярные сита (цеолиты) – синтетические сорбенты со строго определенным размером пор в кристаллической решетке – извлекают из воздуха практически все вещества, размеры молекул которых меньше или совпадают с диаметром пор. Недостаток сорбентов этой группы – высокое сродство к водяным парам, которые могут вытеснять сорбированные органические соединения.

*Вторая группа* сорбентов включает в себя гидрофобные природные и синтетические материалы на основе активных углей с сильно развитой пористой поверхностью. Они избирательно поглощают углеводороды и их производные (например, хлорпарафины), ароматические соединения (ПАУ, ПХБ, ПХДД/ПХДФ, хлорбензолы и др.), слабее – алифатические спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры.

*Третья группа* сорбентов – синтетические макропористые полимерные сорбенты с высокой степенью гидрофобности и большой удельной поверхностью. Их применяют в условиях повышенной влажности, когда использование силикагелей или активных углей практически невозможно. Иногда для отбора проб воздуха применяют непористые сорбенты: силикаты меди и магния, хлорид кальция и др., которые проявляют избирательные сорбционные свойства по отношению к некоторым веществам.

Для изготовления поглотительных трубок используют материалы, которые не сорбируют химические вещества: тефлон, нержавеющей сталь, полированный алюминий, стекло, кварц. Не рекомендуется использовать поливинилхлорид, полиуретан и резину.

Конструкция поглотительного устройства зависит от количества сорбента и метода десорбции поглощенного вещества. Наибольшее распространение получили прямые сорбционные трубки из стекла длиной 7 см с внешним диаметром 6 мм и внутренним –

4 мм, имеющие две секции с сорбентом, разделенные полиуретановой перегородкой толщиной 2 мм (рис. 5.1). На сорбент могут быть нанесены химические реагенты, селективно взаимодействующие с определяемым веществом. Один из примеров – *пленочные сорбенты*, представляющие собой стеклянный порошок или стекловолоконно, обработанные жидким пленкообразующим сорбентом. Такие сорбенты иногда называют «молекулярными щетками», их применяют для извлечения из воздуха высококипящих загрязнителей: ПХДД/ПХДФ, ХОП, ПХБ и др. Сорбция происходит за счет растворения молекул органического соединения в тонком слое жидкой фазы, что обеспечивает высокую эффективность извлечения. В частности, пленочные сорбенты применяют при определении полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в атмосферном воздухе [11].

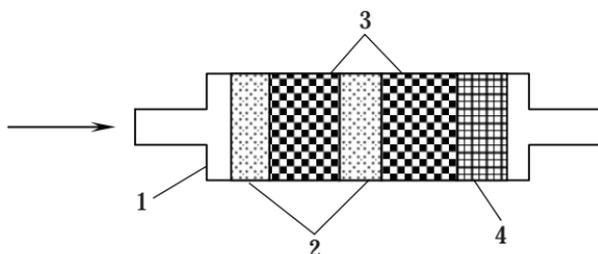


Рис. 5.1. Сорбционная трубка для отбора проб воздуха  
 1 – стекло; 2 – пробки из пенополиуретана; 3 – сорбент;  
 4 – тампон из стекловолокна

Для улавливания из воздуха высокодисперсных аэрозолей и твердых частиц применяют различные фильтрующие материалы: тонковолокнистое перхлорвиниловое волокно, ацетилцеллюлозу, полистирол, стекловолоконно, пенополиуретан, мембранные фильтры из нитроцеллюлозы и полимеров, фильтры из ткани. Некоторые фильтры импрегнируют химическими реагентами. Тонковолокнистая структура материала фильтра, содержащая химический реагент, обеспечивает селективное улавливание паров и аэрозолей. Так, для улавливания паров ртути применяют фильтры АФАС-Р, пропитанные раствором иода. При отборе проб на содержание диоксинов воздух для отделения пыли сначала пропускают через фильтры из стекловолокна [18–20] или вату из кварцевого стекла [21], а затем для поглощения аэрозолей через патрон с сорбентом (пенополиуретан [18,22], смола ХАД-2 [20,22], силикагель [19] и др.). Скорость пропускания воздуха – 250–500 л/мин, объем пробы – 350–2000 м<sup>3</sup>. Указанные сорбенты позволяют эффективно

(от 80 до 100 %) улавливать из воздуха газообразную фазу, которая извлекается из поглотительного устройства экстракцией толуолом, бензолом, метилхлоридом [18,20,23,24].

За рубежом для улавливания аэрозольных частиц большое распространение получили многослойные фильтры фирм «Сартorius» и «Ватман» из стекловолокна, керамики, фторопласта, полиакрилонитрила и других материалов [25]. Они практически полностью задерживают частицы с размером от 0,1 до 0,2 мкм. В нашей стране для этих целей применяют фильтры типа АФА, удовлетворяющие требованиям анализа аэрозольных дисперсных систем. Для определения экотоксикантов в аэрозолях и адсорбированных на твердых частицах (например, в воздухе рабочей зоны) применяют фильтры Петрянова (АФА-ВП), изготовленные из ультратонких волокон перхлорвинила, устойчивые в агрессивных средах и хорошо растворяющиеся в органических растворителях [26]. Эти фильтры гидрофобны, имеют малое сопротивление и даже при высоких скоростях пропускания воздуха (более 1 м/с) улавливают 90 % аэрозолей с размером частиц 0,3 мкм и выше. Фильтры Петрянова позволяют эффективно извлекать аэрозоли металлоорганических соединений ртути, свинца, олова и др. [27]. Высокая эффективность улавливания аэрозолей (даже в нанограммовых концентрациях) характерна также для фильтров из стекловолокна ФСВ/А. Их применяют до температуры 500 °С при отборе проб из агрессивных сред. Для улавливания мелкодисперсных аэрозолей применяют мембранные фильтры из тефлона, полипропилена, нейлона, нитроцеллюлозы, а также из поливинилхлорида и полиэфира [28].

При извлечении СО<sub>2</sub> из газовой фазы особую роль играет выбор сорбента, который должен быть гидрофобным, селективным, химически инертным, механически прочным, хорошо адсорбировать анализируемые компоненты, сохранять свои свойства в течение длительного времени, быть дешевым и легко доступным. Как видно из приведенных в табл. 5.1 данных, ни один из наиболее распространенных сорбентов не отвечает всем этим требованиям. Обычно выбор сорбента определяется спецификой задачи. Так, Тенакс С (поли-2,6-дифенилфенилен) поглощает из воздуха большинство СО<sub>2</sub> и имеет высокую термостабильность. Однако он плохо сорбирует летучие соединения.

Для извлечения следовых количеств неполярных СО<sub>2</sub> в основном используют активные угли различных марок. В нашей стране для этих целей применяют угли марок СКТ и БАУ. Поскольку скорость сорбции СО<sub>2</sub> зависит главным образом от длины и размеров пор, по которым они перемещаются к микропорам, то при измельчении угля она возрастает. Адсорбционная же способность зависит от структуры микропор. Лучшие сорта углей имеют площадь удельной поверхности около 1000 м<sup>2</sup>/г, причем 70–75 % поверхно-

сти составляют поры диаметром менее 2 нм [6]. Активные угли эффективно извлекают хлорпарафины, полициклические ароматические углеводороды и другие неполярные органические загрязнители с температурой кипения 200–260 °С. Однако у активных углей есть два главных недостатка, во-первых, они хорошо сорбируют влагу, а во-вторых, сорбированные на активных углях органические соединения удерживаются очень прочно и их практически невозможно десорбировать при нагревании. Поэтому ловушку приходится нагревать до 250–450 °С, что может привести к деградации определяемых компонентов. Конкуренцию исследуемым соединениям могут составить другие органические примеси, присутствующие в воздухе, поскольку активные угли хорошо сорбируют предельные углеводороды и их производные.

От этих недостатков свободны графитированные сажи (Карбопаки и Карботрапы) и углеродные молекулярные сита (Карбосивы и Карбоксены), которые все чаще применяют в сорбционных трубках вместо активных углей [7]. По физическим свойствам графитированные сажи подобны углям, но имеют гораздо меньшую удельную поверхность (5 – 100 м<sup>2</sup>/г), с которой легче десорбировать молекулы СО<sub>2</sub>. Кроме того, эти сорбенты гидрофобны и присутствие влаги практически не влияет на эффективность сорбции. В частности, они являются идеальными сорбентами для улавливания из воздуха ПХБ и других органических молекул больших размеров. Карбосивы (сферические углеродные молекулярные сита) имеют большую удельную поверхность (800 – 1000 м<sup>2</sup>/г) и поры размером 15 – 40 Å. Эти сорбенты применяют для определения небольших молекул углеводородов [28].

Углеродсодержащие сорбенты – прекрасный материал для заполнения многослойных сорбционных трубок, которые дают возможность из одной пробы улавливать как легкие, так и тяжелые СО<sub>2</sub>. Большие молекулы улавливаются первым слоем сорбента, а более легкие – последующими слоями. Примером такого устройства является ловушка, содержащая сорбенты Карботрап и Карбоксен 1000. При этом воздух сначала проходит через слой Карботрапа (улавливаются тяжелые молекулы), а затем через слой Карбоксена 1000 (поглощаются легкие примеси) [29].

Из других углеродсодержащих сорбентов следует упомянуть карбонизированные полимерные сорбенты Карбосил и Амберсорбы ХЕ-340, 347 и 348. Они занимают промежуточное положение между активными углями и полимерными сорбентами. Концентрационные трубки с амберсорбами лучше других сорбентов улавливают из воздуха высоколетучие органические загрязнители. Эти сорбенты имеют удельную поверхность около 400 м<sup>2</sup>/г и высокую сорбционную емкость. Они в 3–5 раз эффективней улавливают летучие углеводороды и их производные, чем активные угли.

Силикагель и оксид алюминия обычно используют как дополнение к активному углю, если нужно сконцентрировать полярные соединения. Однако полярная поверхность силикагелей хорошо сорбирует влагу, что может привести к их дезактивации и проскоку определяемых компонентов. Высокая гидрофильность силикагелей ограничивает их применение, хотя они эффективны при анализе сухого воздуха и применяются для извлечения ХОС, хлорфенолов и других полярных соединений. Кроме самого силикагеля применяют и сорбенты на его основе: Порасил, Сферосил, Карбосил и Хромосил [7]. Наилучшими являются силикагели с диаметром пор от **0,2** до **0,3** нм и удельной поверхностью **100–200** м<sup>2</sup>/г при плотности **0,7–0,8** г/см<sup>3</sup> [13]. Для извлечения ХОП и ПХБ широкое распространение получили макропористые сорбенты Силохром С-**80** или С-**120** (фракция **0,3–0,5** мм) и Силипор **300** (фракция **0,16–0,20** мм). Указанные сорбенты практически полностью поглощают фракции высокохлорированных бифенилов и ХОП, а аэрозоли улавливают на фильтрах АФА-ВП. Фильтр и сорбент располагают последовательно друг за другом [30]. В зависимости от марки сорбента максимальный объем проб может достигать **300–500** м<sup>3</sup>. СОЗ экстрагируют из сорбционных трубок с силикагелями полярными гидрофобными растворителями, которые хорошо десорбируют полярные органические соединения.

В настоящее время повысился интерес к химически модифицированным силикагелям (ХМС), которые представляют собой матрицу диоксида кремния с «пришитыми» к ней алкильными радикалами или иными группами [31]. Повышенное внимание к ним объясняется тем, что свойства поверхности, контактирующей с газовой фазой, из которой извлекают СОЗ, отличаются от свойств исходного кремнезема. Изменив природу модифицирующего слоя, можно изменить характер взаимодействия сорбент/сорбат от полностью неспецифического (для пришитых алкильных групп) до электростатического (для ионов). Поэтому ХМС применяют для концентрирования различных веществ, причем можно выбрать такой сорбент, который будет избирателен только к определенному классу соединений или даже к отдельному веществу. ХМС удобны при концентрировании из воздуха ПАУ, пестицидов и других высококипящих органических соединений. Для этих целей применяют силикагели с пришитыми оксидипропионитрильными, октильными, фенилизоцианатными и другими группами. Их достоинство – количественная десорбция сконцентрированных соединений небольшим объемом растворителя. В частности, их применяют для определения ХОП, которые сорбируют из воздуха в патронах с Дурапаком С (Поросил С, модифицированный октанолом) или с Дурапаком F (Поросил С, модифицированный фенилизоцианатом). Степень извлечения ХОП составляет **88–96** %, в то время как обыч-

обычные сорбенты (активный уголь, силикагель, оксид алюминия) не применимы для этих целей. Применение сорбентов этого типа во влажной атмосфере может привести к изменению их свойств, поскольку они содержат легко гидролизующиеся связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ . В этом случае целесообразно применять ХМС со связями  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}-$  или  $-\text{Si}-\text{C}-$ , которые более устойчивы в присутствии влаги.

Оксид алюминия для отбора проб воздуха применяют редко. Им обычно заполняют сорбционные трубки для улавливания полярных соединений, которые десорбируют полярными растворителями [6]. Молекулярные сита (цеолиты) 5А и 13Х применяют, в основном, для разделения и концентрирования примесей токсичных неорганических соединений, поскольку большинство органических веществ адсорбируется ими необратимо. Исключение составляют легколетучие акролеин, формальдегид и некоторые сероорганические соединения.

Пористые полимерные сорбенты для извлечения  $\text{CO}_2$  применяют так же широко, как и активные угли. Они относительно инертны, гидрофобны, имеют достаточно высокую сорбционную емкость, их используют, как правило, для улавливания из воздуха токсичных веществ большой молекулярной массы, например пестицидов, в тех случаях, когда угли или силикагели неприемлемы из-за плохого извлечения  $\text{CO}_2$ . В зависимости от сорбционной емкости полимерные сорбенты подразделяются на три группы: с высокой емкостью (Карбосфер, Хромосорб 102, ХАД-7), со средней емкостью (ХАД-2, Хромосорб 106, Порапаки R и S) и с низкой емкостью (Тенакс С, Хромосорбы 104 и 105). Для характеристики сорбционных свойств сорбентов используют значения удельных объемов удерживания органических соединений при постоянной температуре.

За рубежом наиболее популярны такие полимерные сорбенты, как Тенакс С, Порапаки R и S, Хромосорбы 104, 105 и 106, смолы ХАД, пенополиуретан, применяющийся для улавливания паров и аэрозолей пестицидов. В нашей стране для этих целей чаще всего применяют полисорбы, которые являются отечественными аналогами порапаков. Кроме того, синтезированы полимерные смолы (полиимиды, полиакрилаты, полифосфонаты и др.), многие из которых имеют высокую полярность и специфичны по отношению к альдегидам, карбоновым кислотам, эфирам. Большинство полимерных сорбентов относятся к сополимерам, в которых один из мономеров – стирол или этилбензол, а другой – производное винила. Соотношение мономеров определяет полярность, термическую стабильность, площадь поверхности и размер пор сорбентов, физические и химические свойства которых описаны в монографии [32]. Тенакс С является полимером 2,6-дифенил-*n*-фениленоксида.

Пористые полимерные сорбенты, несмотря на свою эффективность, дорогостоящи и поэтому малодоступны. К недостаткам следует отнести также необходимость их очистки. Например, сорбенты ХАД-2, ХАД-4, ХЕ-340, ХЕ-348 перед применением промывают водой, метанолом, метилхлоридом и сероуглеродом. При определении следовых количеств СОЗ предварительно необходимо проверить чистоту не только сорбентов, но и растворителей, фильтрующих материалов и других реагентов, поскольку они могут служить источниками погрешности. В частности, эти требования обязательны при определении диоксинов [11].

Как уже отмечалось, среди полимерных сорбентов большинство аналитиков предпочитают Тенакс С, порапаки и хромосорбы. Тенакс С имеет высокую термическую стабильность, что облегчает термодесорбцию сорбированных веществ. Для порапаков характерен большой диапазон полярности. Хромосорбы подобны порапакам, их применяют для концентрирования органических соединений кислого и основного характера. Чаще других сорбентов этого типа применяют Хромосорб 102, который имеет наибольшую удельную поверхность и извлекает из воздуха ХОП. В 90-х годах XX века в России были синтезированы новые пористые полимерные сорбенты (нитрополисорбы, аминополисорбы, сульфополисорбы и т.п.), позволяющие проводить селективное извлечение различных органических соединений. Эти сорбенты можно использовать для извлечения из воздуха нитросоединений, нитрилов, карбоновых кислот, аминов. Из других полимерных сорбентов следует упомянуть полидифенилфталиды [5] и стиросорбы [33–35], которые не уступают лучшим зарубежным образцам и применяются для решения широкого круга задач.

Наряду с ними для улавливания микропримесей СОЗ применяют смолы типа ХАД (амберлиты). Чаще других применяют смолу ХАД-2, которая по своим свойствам аналогична Хромосорбу 102. Этот сорбент на 83–97 % улавливает ПХБ, причем пропуск происходит лишь после пропускания через ловушку от 100 до 400 м<sup>3</sup> воздуха. Смолу ХАД-4 применяют для концентрирования пестицидов. Смолы ХАД-7, -8, -9 и -12 более удобны для извлечения полярных соединений, а ХАД-1, -2 и -4 – для неполярных. Особенно широко амберлиты применяют для извлечения фосфорсодержащих пестицидов, которые плохо удерживаются активными углями и силикагелями. Степень их извлечения амберлитами ХАД-2 и ХАД-7 составляет 80–100 %. Высокая эффективность извлечения достигается благодаря большой удельной поверхности сорбентов и небольшим размерам пор.

Сорбционная емкость полимерных сорбентов уменьшается в ряду: ХАД-4 > ХАД-7 > Порапак Q > ХАД-2 ≫ Порапак P > ХАД-1 ≈ Тенакс С [5]. По полярности их можно расположить

следующим образом: Хромосорб 106 < Порапак Q < Хромосорб 102 < Порапак R  $\approx$  Хромосорб 105 < Порапак N < Хромосорб 101 < Порапак P < Хромосорб 103 < Хромосорб 104 [36]. Выбор сорбента зависит от многих факторов, среди которых немаловажное значение имеет объем пробы до прорыва ( $V$ ). Его можно рассчитать по формуле:

$$V = V_g (1 - 2/\sqrt{n}),$$

где  $V_g$  – удельный объем удерживания примеси на сорбенте;  $n$  – число теоретических тарелок сорбционной трубки.

Видно, что эффективность улавливания соединений возрастает с увеличением числа теоретических тарелок.

Весьма селективным сорбентом хлорсодержащих пестицидов, ПХБ, хлорпарафинов является пенополиуретан (ППУ) [37]. Этот сорбент (в быту – поролон) дешев, прост в изготовлении, легко меняет форму и позволяет проводить пробоотбор с высокой скоростью. Малолетучие ХОС почти полностью задерживаются пенополиуретаном, в то время как достаточно летучие пестициды, например альдрин, сорбируются лишь на 50 %. Блок из пенополиуретана толщиной 15 см способен полностью поглотить примеси ПХБ из объема воздуха 2700 м<sup>3</sup> [5]. Подтверждением высокой эффективности пенополиуретана служат данные, представленные в табл. 5.2.

В настоящее время получил развитие *пассивный пробоотбор* [38]. В отличие от активного пробоотбора, когда воздух с помощью аспиратора пропускают через трубку с сорбентом, поглощение вещества в условиях пассивного пробоотбора происходит вследствие его диффузии в объем сорбента через мембрану. Пассивные пробоотборники не требуют аспираторов, малы по массе, экономичны и просты в работе. Чаще всего их применяют в качестве «химических дозиметров» при мониторинге токсичных веществ в воздухе рабочей зоны. После накопления вещества из дозиметра экстрагируют подходящим растворителем и определяют его содержание в экстракте. Достоинство метода – высокая селективность, которая обеспечивается выбором мембраны, пропускающей в ловушку с сорбентом лишь целевые примеси. В качестве примера можно привести дозиметры для контроля за содержанием в воздухе фталатов, ПАУ, ПХБ, пестицидов.

К одному из наиболее часто применяемых способов пробоотбора относится поглощение СО<sub>2</sub> растворами (барботирование воздуха через жидкий поглотитель) [5,6,39]. Достоинства метода заключаются в возможности концентрирования различных веществ с высокой селективностью извлечения, которая определяется выбором соответствующего растворителя. Преимуществом данного способа является также то, что для последующего определения иссле-

**ТАБЛИЦА 5.2. Эффективность улавливания ХОС различными сорбентами, [40]**

Вещество	Концентрация, нг/м <sup>3</sup>	ППУ	ППУ, Хромосорб 102	ППУ, Порапак R	ППУ, ХАД-2	ППУ, Тенакс С
Альдрин	0,3 – 3,0	28	34	35	33	-
ДДЭ	0,6 – 6,0	89	83	93	100	71
ДДТ	1,8 – 18	83	77	89	100	69
α-Хлордан	1,5 – 15	100	100	96	100	100
γ-Хлордан	1,5 – 15	100	100	91	96	93
4,4'-Дихлор- бифенил	2,0 – 20	62	82	82	96	85
2,4,5-Трихлор- бифенил	0,2 – 2,0	36	80	87	91	-
2,4',5'-Три- хлорбифенил	0,2 – 2,0	86	81	89	93	80
2,2',5,5'-Тетра- хлорбифенил	0,2 – 2,0	94	81	88	88	81
2,2',4,5,5'- Пентахлор- бифенил	0,2 – 2,0	92	79	92	96	84
2,2',4,4',5,5'- Гексахлор- бифенил	0,2 – 2,0	86	84	92	95	85

дуемого вещества можно брать аликвотную часть раствора или паров над ним. К недостаткам абсорбционного пробоотбора следует отнести невозможность получения представительной пробы при наличии в воздухе аэрозолей и твердых частиц, а также невысокие коэффициенты концентрирования. Последнее обстоятельство обусловлено достаточно высоким разбавлением пробы, поскольку для отбора проб применяют не менее 5–10 мл жидкого поглотителя, а анализируют лишь несколько микролитров. Кроме того, при отборе больших объемов существенно возрастает погрешность, связанная с испарением поглотительного раствора или потерей целевых компонентов из-за высоких скоростей аспирирования. По этим причинам абсорбцию редко используют для извлечения ХОП и ПХБ, присутствующих в воздухе в низких концентрациях, либо применяют высококипящие растворители такие, как ДМФА, ДМСО и др.

Более эффективно примеси СОЗ из загрязненного воздуха можно извлечь с помощью *криогенного концентрирования* [5]. Этот метод основан на вымораживании загрязнителей при температурах более низких, чем температуры их кипения. Отбор проб

сводится к пропусканию воздуха через охлаждаемую ловушку с достаточно большой поверхностью (трубки со стекловатой и т.п.). В качестве хладагентов применяют жидкий азот или кислород, твердую углекислоту и др. Иногда ловушки заполняют сорбентом. Сочетание криогенного концентрирования и сорбции обеспечивает **1000-кратное** и более концентрирование определяемых веществ. Особенно часто этот способ применяют при хромато-масс-спектрометрическом определении СО<sub>2</sub>. Так, при определении ХОС воздух пропускают через ловушку с Тенаксом С, десорбируют примеси при **250–270 °С**, а затем определяют методом хромато-масс-спектрометрии.

Ценность метода криогенного концентрирования не только в его высокой эффективности, но и в возможности извлечения загрязнителей, которые в других условиях (при обычной температуре) взаимодействуют с материалом ловушки, делая пробоотбор невозможным. Однако в любом варианте низкотемпературного концентрирования при извлечении примесей в ловушке конденсируется влага, которая мешает дальнейшему их определению. Поэтому в большинстве случаев этот метод применяют не на стадии пробоотбора, а на стадии пробоподготовки. При этом воздух пропускают через патроны с осушителями, среди которых наиболее часто применяют молекулярные сита 3А.

С новой методологией извлечения и концентрирования токсичных примесей из воздуха связаны появившиеся в начале **90-х** годов *капиллярные ловушки* [41,42]. Обычно они представляют собой короткие капилляры из кварца или стекла длиной от **5 до 100 см** и диаметром **0,3–0,5 мм**, внутренние стенки которых покрыты микрочастицами активного угля или других сорбентов. Воздух пропускают шприцем через капилляр и после термической десорбции анализируют методом газовой хроматографии с капиллярными колонками. Эту же технику применяют и при работе с микроловушками, внутренние стенки которых покрыты пленкой неподвижной фазы или изготовлены из силоксанового полимера.

При отборе проб из источников загрязнения атмосферного воздуха СО<sub>2</sub> следует учитывать температуру, влажность, запыленность и химическую агрессивность отходящих газов. Как правило, применяют специальные устройства для отбора проб газоздушных смесей (зонды), которые представляют собой трубку из нержавеющей стали или титана диаметром **10–30 мм** и длиной **0,5–2,5 м** [43]. Первичную очистку газов от пыли осуществляют с помощью фильтров из стеклоткани или кварцевого волокна, которые анализируют отдельно. Поскольку нагретые газы могут взаимодействовать с сорбентами, применяемыми для извлечения СО<sub>2</sub>, в процессе концентрирования пробы необходимо предусмотреть ее охлаждение до температуры ниже **200 °С** в специальных устройствах,

снабженных холодильником и емкостью для сбора конденсата. Последний анализируют на содержание определяемых веществ. По данным о расходе воздуха, времени пробоотбора, концентрации СО<sub>2</sub> в пыли, конденсате и газовой фазе рассчитывают их общее содержание в выбросах.

Аналогично отбирают пробы при определении ПХДД/ПХДФ, ПАУ и других высокотоксичных веществ в выхлопных газах автомобилей. При определении общей массы выбросов загрязняющих веществ в атмосферу необходимо знать температуру газового потока и влажность отходящих газов. Большие проблемы возникают при отборе проб в условиях низких температур окружающей среды.

## 5.2. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Процедуры и техника отбора проб природных и поверхностных вод при определении СО<sub>2</sub> существенно не отличаются от описанных в литературе для других загрязнителей [1,44]. Вследствие низкого содержания указанных веществ в воде при их определении необходима стадия предварительного концентрирования, которую зачастую совмещают со стадией пробоотбора. Иногда вместо отбора отдельных проб можно использовать принцип непрерывного пробоотбора. Хотя во всех случаях следует принимать во внимание возможность изменения состава проб при хранении, основная проблема заключается в отборе такой пробы, которая отражала бы загрязнение СО<sub>2</sub> водной экосистемы. На состав пробы могут влиять глубина и расположение места ее отбора, температура воды, характер течения и многие другие факторы, которые необходимо учитывать при пробоотборе.

Различают следующие виды пробоотбора [1]:

- *разовый отбор*, при котором пробу воды берут один раз в определенном месте (с поверхности реки, на определенной глубине или со дна);
- *периодический отбор*, когда пробу воды берут через определенные промежутки времени на определенных участках реки или же на различных глубинах;

При этом можно получить простые или смешанные пробы. *Простая проба* характеризует состав воды в данный момент времени в данном месте. Ее получают однократным отбором требуемого количества воды. *Смешанная проба* характеризует средний состав воды за определенный промежуток времени. Ее получают смешением простых проб, взятых одновременно в разных местах (усреднение по объему) или в одном и том же месте через определенные промежутки (усреднение по времени). Различают также *среднесменную*, *среднесуточную* и *среднепропорциональную* сме-

шанные пробы. Среднесменную и среднесуточную пробы готовят смешением равных объемов проб, отобранных в течение смены или суток. Среднепропорциональную пробу готовят из различных объемов проб, пропорциональных колебаниям расхода воды. Средняя проба тем точнее, чем меньше временной интервал между отдельными пробами.

Место для отбора проб воды выбирают в соответствии с целями анализа с учетом всех обстоятельств, которые могут оказать влияние на состав пробы. При отборе проб воды *морей и океанов* место пробоотбора выбирают с учетом приливных течений, влияния ветра, плотности воды, состояния дна, удаленности от берега и других факторов.

При отборе проб *поверхностных вод* необходимо тщательное обследование окружающей местности – притоков реки и источников ее загрязнения, находящихся выше места отбора пробы. Усредненную пробу обычно берут в створе реки в трех точках (у обоих берегов и в фарватере). На небольших водоемах в зависимости от характера водопользования или распределения сточных вод пробу можно отбирать в одной-двух точках. В случае централизованного водоснабжения пробу отбирают в месте водозабора по глубине и ширине реки, а при нецентрализованном водоснабжении – в 5–10 м от берега на глубине 0,5 м. При использовании реки для зоны рекреации отбор проб осуществляют на расстоянии 1 км вверх по течению, а на водохранилищах и озерах – 0,1–1 км в обе стороны; на водоемах в черте города – исходя из конкретной обстановки. Придонные пробы на расстоянии 0,3–0,5 м от дна отбирают для оценки вторичного загрязнения воды вредными веществами, накопленными в донном иле. Для большей надежности оценки загрязнения водоемов СОЗ отбор проб в первую очередь проводят в наихудших гидрогеологических условиях – в межень и подледный период (при минимальном расходе воды), а также в паводок, когда происходит интенсивный смыв загрязнителей с прилегающей территории. Не рекомендуется отбор проб воды перед плотинами, в изгибах рек, глухих рукавах и т.д.

*Стоячие воды* (пруды, озера) неоднородны по составу в различных местах, поэтому пробы отбирают в разных местах и с различных глубин. Пробоотбор следует проводить таким образом, чтобы как можно меньше взмучивать осадки. Из родников и колодцев отбор проб лучше проводить в летнее время при сухой погоде, когда расход воды и ее обмен максимальны.

Для определения СОЗ в *дождевой воде* пробы отбирают в течение всего времени, пока идет дождь. Стандартные осадкомеры, изготовленные из химически нестойких материалов, для этой цели непригодны. Кроме того, важно собрать первые, наиболее загрязненные порции осадков. Поэтому, как правило, применяют ручной

способ отбора проб в специальные емкости из химически стойкого стекла или полимеров. Пробы отбирают на открытой ровной площадке, удаленной не менее чем на 100 м от деревьев, холмов, зданий, линий электропередач и источников загрязнения атмосферы. Осадкосборники устанавливают на подставках с таким расчетом, чтобы верхний край сосуда находился на высоте 1,5–2 м от подстилающей поверхности. Простые пробы отбирают во время отдельного дождя; сбор осадков может продолжаться от нескольких минут до часов, а иногда и суток. Смешанная проба объединяет осадки, собранные за сутки, неделю, месяц. Для ее получения отдельные осадки сливают в бутылки-накопители.

Пробы *питьевой воды* отбирают перед поступлением в распределительную сеть, а также в самой сети после пуска воды в течение 15 мин при полностью открытом кране. На кран надевают полиэтиленовый шланг, конец которого опускают на дно бутылки, и медленно его открывают, пока вода не потечет непрерывной струей толщиной около 0,5 см. На водопроводных станциях пробы отбирают из выходных труб насосов, сборных желобов и резервуаров. Следует иметь в виду, что состав воды в резервуаре в различных слоях может быть неодинаковым.

*Сточные воды* отличаются непостоянным составом, зависящим от технологии производственных процессов. Поэтому место для отбора проб сточных вод выбирают только после подробного изучения технологии предприятия, потребления воды, расположения очистных сооружений, системы канализации. Пробу отбирают в турбулентных, хорошо перемешиваемых потоках на прямолинейных участках водоотводящих магистралей. Особые затруднения возникают в тех случаях, когда загрязняющие вещества присутствуют в сточных водах в твердом виде или в другой жидкой фазе. Если сточные воды сбрасываются в водный объект, то пробы отбирают у мест их выпуска в водоем. В этих местах необходимо также отбирать воду в водоеме выше и ниже сброса в него стоков. Частоту отбора проб сточных вод устанавливают с учетом условий производства. Определяют суточный максимум и минимум количества сточных вод и по мере надобности проводят отбор проб. Во время аварий, ремонтных работ, при запуске оборудования частоту отбора проб увеличивают. Следует также обращать внимание на возможные колебания состава сточных вод в течение суток и в зависимости от времени года. Однократного отбора пробы бывает недостаточно. Как правило, содержание стойких органических загрязнителей определяют не в простых, а в смешанных пробах, отобранных за более длительные периоды времени (час, смену, сутки). Усредненные пробы составляют таким образом, чтобы они отражали среднее содержание в сточной воде сбрасываемых загрязнителей.

Для отбора проб снега используют стеклянные емкости или пакеты из полиэтилена, не содержащего химических добавок и примесей. Отдельная проба объединяет керны снега, взятые в начале, середине и конце маршрута. Точки отбора необходимо выбирать так, чтобы пробы характеризовали среднюю высоту снежного покрова на данном участке, причем каждый керн вырезается на полную глубину. Следует избегать захвата частиц грунта. Количество точек, в которых отбирают пробу, определяют на месте, исходя из необходимого объема пробы, толщины снега и равномерного охвата участка. Пробы снега отбирают в период его максимального накопления (для европейской части России и юга Сибири в феврале-марте, для остальных районов – в апреле-мае). Отобранную пробу хранят на холоде, не допуская ее таяния.

При отборе проб льда куски, взятые в различных местах, очищают на фильтровальной бумаге ножом и помещают в стеклянный сосуд, откуда переносят в широкогорлую емкость и оттаивают при комнатной температуре.

Приборы и устройства для отбора проб воды подразделяют на автоматические, полуавтоматические и ручные. При определении СОЗ в основном применяют ручные пробоотборники и батометры, позволяющие отбирать пробы с различной глубины. Тип пробоотборника выбирают в каждом конкретном случае в зависимости от предъявляемых требований и условий. Так, морской батометр предназначен для отбора проб воды с больших глубин с одновременным измерением ее температуры. Из мелких водоемов или из недоступных для отбора проб мест воду откачивают насосом. Главное требование к пробоотборным устройствам – обеспечение постоянства химического состава воды, а также исключение ее загрязнения. В процессе отбора легко окисляющихся проб воды необходимо избегать ее перемешивания с воздухом.

В качестве пробоотборных сосудов для воды чаще всего используются химически стойкие стеклянные, фарфоровые или пластмассовые бутылки различных форм с притертыми или завинчивающимися пробками. Материал, из которого изготавливают пробоотборники, должен быть химически инертным. Особые условия отбора проб обычно указываются при описании методик анализа. Так, пробы воды для определения ПХДД/ПХДФ (1–20 л) отбирают в охлажденные стеклянные бутылки, изготовленные из химически стойкого темного стекла, которые доверху заполняют водой и закрывают притертыми стеклянными пробками. Пробы поверхностных вод можно отбирать прямо в бутылки, которые при необходимости прикрепляют к шесту.

До анализа пробы хранят при 0–4 °С в темном месте не более 7 суток от момента отбора. В пробы, содержащие остаточный хлор, добавляют тиосульфат натрия из расчета 80 мг на 1 л воды [45].

Посуда для отбора проб воды, содержащей диоксины, должна быть тщательно вымыта хромовой смесью и обработана водяным паром. После обработки посуду многократно ополаскивают дистиллированной водой, которую получают в условиях, исключающих контакт с пластмассами. Перед отбором пробы посуду желательно несколько раз ополоснуть исследуемой водой. Транспортируют пробу в упаковке, гарантирующей сохранность и предохраняющей воду от замерзания или нагревания.

Для получения достоверных данных пробы воды следует анализировать как можно скорее, поскольку в ней протекают различные физико-химические и биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов, сорбцией, седиментацией и т.п. В результате некоторые компоненты могут окисляться или восстанавливаться, адсорбироваться на стенках сосудов, а из стекла выщелачиваются примеси металлов. При невозможности анализа воды в установленные сроки ее консервируют. Однако универсальных консервантов не бывает. В зависимости от природы определяемых веществ в воду добавляют различные реагенты. Способы консервации отдельных компонентов, сроки и условия хранения проб описаны в литературе [44,46,47].

При определении стойких органических загрязнителей в воде все большую роль играют методы, совмещающие отбор проб и концентрирование [5,6,48,49]. Их очевидное преимущество заключается в уменьшении массы и объема проб, которые необходимо доставлять в лабораторию. К тому же в этом случае обеспечивается хорошее усреднение результатов и увеличиваются возможности анализа за счет высоких коэффициентов концентрирования, сокращения числа подготовительных стадий и времени на их выполнение (в 7–8 раз по сравнению с классическим вариантом). Термин «пробоотбор» очень часто в литературе применяют для обозначения именно таких комбинированных методов. В них, в частности, широко используют полимерные сорбенты (табл. 5.3).

Аппаратура в этих методах весьма проста. Основным устройством является вакуумный коллектор со специальной крышкой с гнездами для микроколонок, заполненных сорбентом (*сорбционных патронов*). Внутри вакуумного коллектора расположены сменные приемники для сбора воды. Их применяют в тех случаях, когда отобранную воду транспортируют в лабораторию. Существует и другая возможность, когда анализируемые компоненты извлекают непосредственно из водоема при пропускании воды через сорбционные патроны. Сорбция в динамических условиях позволяет концентрировать определяемые вещества из больших количеств воды. В этом случае воду в лабораторию не транспортируют. Иногда вместо готовых патронов сорбент засыпают в микроколонку непосредственно перед отбором пробы.

ТАБЛИЦА 5.3. Сорбенты, применяемые для извлечения СО<sub>2</sub> из воды [48]

Сорбент	Состав	Пористость, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер пор, нм
ХАД-1	Сополимер стирола с дивинилбензолом	37	100	20
ХАД-2	То же	42	290 – 330	8,5 – 9
ХАД-4		51	750 – 780	5
ХАД-7	Сополимер метилакрилата с дивинилбензолом	55	450	8
ХАД-8	Сополимер метилметакрилата с дивинилбензолом	52	140	25
Порапак Q	Сополимер этилвинилбензола с дивинилбензолом	-	630 – 840	7,5
Хромосорб 102	Сополимер стирола с дивинилбензолом	-	300 – 400	-
Хромосорб 105	Полимер полиароматического типа	-	600 – 700	-
Хромосорб 106	Сополимер полистирола	-	700 – 800	-
Тенакс С	Поли(2,6-дифенил- <i>n</i> -фенилендиоксид)	-	19 – 30	72
Сферон МД-30/70	Сополимер метилметакрилата с дивинилбензолом	-	320	32 – 40
Сферон SE	Сополимер стирола с этилендиметакрилатом	-	70	-

Достоинствами метода являются высокая скорость пробоотбора, простота извлечения, экономичность, десорбция определяемых веществ малым объемом растворителя, возможность автоматизации. Основная задача заключается в выборе соответствующего сорбента и оптимизации условий его применения, обеспечивающих количественное извлечение СО<sub>2</sub>. Так, при пропускании 2 л воды со скоростью 20–200 мл/мин через стандартный патрон, содержащий в качестве неподвижной фазы октадецилсиликагель (Sep-Pak C<sub>18</sub>), ПАУ [50] и хлорфенолы [51] практически количественно извлекаются из воды и элюируются 1–2 мл растворителя. Гербициды на основе 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусных кислот хорошо извлекаются сорбентами типа бондапак C<sub>18</sub> [48]. В зависимости от объема воды и природы определяемых веществ концентрирование можно проводить с использованием не только сорбционных патронов (*картриджей*), но и мембранных дисков.

В качестве сорбентов для извлечения СО<sub>2</sub> из воды применяют и активные угли. Их преимущества очевидны: они способны сор-

бировать многие органические соединения из водных растворов, практически не набухают в воде, имеют достаточно жесткую структуру, химически и термически стойкие. Основным недостатком активных углей в том, что десорбция большинства СОЗ при элюировании органическими растворителями, как правило, не бывает полной. Поэтому активные угли чаще применяют для очистки воды от органических загрязнителей, тогда как для целей химического анализа их используют реже. Для этих целей более широко применяют графитированные сажи, которые позволяют избежать осложнений, встречающихся при использовании активных углей, поскольку имеют меньший адсорбционный потенциал. Обычно они представляют собой пудру, из которой получают рыхлые гранулы. Однако прочность последних мала и они разрушаются при высокой скорости потока, что делает пробоотбор невозможным. Для придания большей прочности гранулам на них наносят пироуглерод. Получаемые таким способом карбохромы (карбопаки) можно с успехом применять при определении стойких органических загрязнителей в воде. Карбохромы относятся к неспецифическим сорбентам с гладкой, однородной и химически инертной поверхностью. Адсорбция СОЗ тем сильнее, чем ближе они могут подойти к поверхности сорбента. В частности, молекулы с разветвленной углеродной цепью удерживаются слабее, чем изомеры линейного строения. Высокие коэффициенты концентрирования характерны для циклических углеводов [52].

Как уже отмечалось выше, наиболее часто для извлечения следовых количеств СОЗ из воды применяют синтетические полимерные сорбенты. Так, с помощью смол ХАД концентрируют ХОС (в том числе ПХБ, ДДТ и др.), пестициды [53,54], фенолы и хлорфенолы. Для извлечения ПХБ и ДДТ эффективны также Тенакс С [55] и пенополиуретан [56]. При использовании пенополиуретана воду пропускают со скоростью 100 мл/мин через колонку диаметром 2 см и длиной 20 см. Тенакс С позволяет концентрировать ХОП при их содержании в воде на уровне 1 мкг/л. Описано также применение макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом [5]. В работе [57] приведены значения степени извлечения некоторых пестицидов, ПАУ, фенолов при концентрации 20–200 мкг/л в зависимости от рН. На амберлитах ХАД-2 и ХАД-4 для большинства этих соединений она составляет 90–100 % при рН 7 и несколько меньше на ХАД-7. Для альдрина и ДДТ во всех случаях степень извлечения меньше 68 %. Сорбция на амберлитах – один из лучших методов извлечения ПАУ. Так, при их извлечении из питьевой воды достигнут предел обнаружения 0,05–14 нг/л [58].

Перечисленные возможности сорбционного извлечения СОЗ из воды демонстрируют широкую применимость этого метода при определении как обычных загрязнителей, так и высокотоксичных.

В настоящее время промышленностью выпускаются специальные наборы сорбентов и патронов для контроля загрязнений окружающей среды. Одно из существенных преимуществ сорбционных патронов – экспрессность пробоотбора и легкость их замены. Кроме того, они позволяют сохранять отобранную пробу в небольшом объеме достаточно длительное время, что весьма важно при работе в полевых условиях и при транспортировке проб к месту анализа.

Предложен также метод отбора нанограммовых количеств СОЗ, заключающийся в адсорбции вещества на внутренней поверхности иглы микрошприца, модифицированной сорбентом. После концентрирования определяемых соединений на поверхности сорбента иглу помещают в горячую зону испарителя хроматографа, где они десорбируются [48]. В другом варианте при определении ХОП на игле закрепляли короткий отрезок кварцевого капилляра (длиной 1 см), модифицированного метилсилоксаном [59]. Разработаны и другие методы извлечения летучих СОЗ. По одному из них пробу воды, вылетающую с большой скоростью из сопла, направляют на стеклянную пластинку. Образующийся мелкий туман конденсируется, а более летучие вещества остаются в газовой фазе. С помощью этого метода (спрэй-экстракция) в водопроводной воде были определены различные высокотоксичные СОЗ, содержащиеся в следовых количествах [5,48].

### **5.3. ОТБОР ПРОБ ПОЧВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Отбор проб почв, предусматривающий получение характерного для контролируемого объекта статистически усредненного образца, в принципе, не сложная задача. Программу отбора составляют в зависимости от целей мониторинга, и проводят отбор проб в соответствии с ГОСТ [60,61]. Стандарт предназначен для контроля общего и локального загрязнения почвы в районах воздействия промышленных, сельскохозяйственных, хозяйственно-бытовых и транспортных источников загрязнения.

Отбор проб проводят с учетом структуры почвы, неоднородности покрова, рельефа местности и климата, а также особенностей загрязнения на пробных площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализа из-за влияния окружающей среды. При оценке общего загрязнения пробные площадки намечают по координатной сетке, указывая их номера и координаты. При локальном загрязнении для выбора пробных площадок применяют систему концентрических окружностей, расположенных на определенных расстояниях от источника загрязнения, указывая номера окружностей и азимуты мест отбора проб. В зависимости от целей размеры пробных площадок, количество и тип проб могут

различаться. Обычно пробы отбирают с одной либо двух-трех площадок размером  $25 \text{ м}^2$  каждая. С каждой из них отбирают по пять точечных проб по типу конверта (по углам и в центре). Поскольку почвы состоят из трех разных слоев, называемых горизонтами, отбор проводят на глубинах 0–20, 20–40 и 40–60 см. Объединенная проба, состоящая из смеси проб, отобранных с разных горизонтов, должна иметь массу не менее 1 кг. Если обследуемый участок имеет различный рельеф, то объединенную пробу отбирают с каждого элемента рельефа.

Чаще всего пробы отбирают лопатой и помещают в мешочки из ткани. Если требуется изучение миграции загрязнителей по глубине почвы, применяют специальные буры или перфораторы. Отбранные пробы нумеруют и регистрируют в журнале, указывая место, горизонт и глубину отбора, рельеф местности, тип почвы, вид загрязнения и дату отбора. Затем пробы, освобожденные от камней и корней растений, рассыпают равномерным слоем на ровной поверхности и высушивают при комнатной температуре (в темноте) до воздушно-сухого состояния, после чего просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм и упаковывают в пакеты из плотной бумаги. Пробы, предназначенные для анализа на содержание летучих веществ, помещают в стеклянные банки с притертыми пробками. Для хранения проб почв, загрязненных ХОС и другими органическими загрязнителями, не следует использовать пластмассовые емкости. При необходимости в почву добавляют консервирующие вещества, рекомендованные для каждой конкретной методики. Иногда почвы смешивают с безводным сульфатом натрия или другим инертным материалом.

Для определения влажности навеску почвы (15 – 50 г) помещают в химический стакан и доводят до постоянной массы. Гумусовые глинистые почвы с высокой влажностью высушивают при  $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Для песчаных почв достаточно 3 ч. Загипсованные почвы сушат 8 ч при  $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Влажность почвы  $\omega$  (в %) вычисляют по формуле:

$$\omega = 100 (m_1 - m_0)/(m_0 - m),$$

где  $m_1$  – масса влажной почвы со стаканом;  $m_0$  – масса высушенной почвы со стаканом;  $m$  – масса стакана.

Вычисление  $\omega$  проводят с точностью  $\pm 0,1 \%$ . При необходимости пересчета с сухой на абсолютно сухую почву гигроскопическую влажность определяют аналогичным образом.

Концентрацию определяемого вещества в почве (в %) вычисляют по формуле:

$$C = 100 a/b,$$

где  $a$  – найденное количество вещества в пробе;  $b$  – масса пробы.

При пересчете на абсолютно сухую почву вводят коэффициент  $K$ :

$$K = 100 / (100 - \omega).$$

Если известна концентрация определяемого вещества в растворе пробы, его процентное содержание в почве можно найти из соотношения:

$$C = 100 C_{\text{п}} V_{\text{п}} / b,$$

где  $C_{\text{п}}$  – концентрация вещества в растворе пробы;  $V_{\text{п}}$  – объем раствора;  $b$  – масса пробы.

При отборе проб пыли с гладких, твердых и несорбирующих поверхностей (глина, стекло, кафель, пластмасса, металл, лаковые покрытия и др.) применяют ватные тампоны, смоченные водой или органическим растворителем (например, в случае ПХДД/ПХДФ). Иногда берут мазки со стен, полов и окон производственных и бытовых помещений (обычно с площади  $0,5 \text{ м}^2$ ). С поверхности зданий соскабливают внешний слой толщиной  $1-2 \text{ мм}$  с площади  $0,1-0,25 \text{ м}^2$ .

Донные отложения отбирают для определения характера, степени и глубины проникновения СОЗ в них, изучения закономерностей процессов самоочищения водоемов, выявления источников их вторичного загрязнения и учета воздействия антропогенных факторов на водные экосистемы [62]. Проба должна представлять водный объект или часть его за определенный промежуток времени. В водоемах и реках точки отбора проб выбирают с учетом распределения донных отложений и их перемещения. В частности, отбор проб обязателен в местах максимального накопления донных отложений (места сброса сточных вод и впадения боковых притоков, приплотинные участки водохранилищ), а также в местах, где обмен загрязняющими веществами между водой и донными отложениями наиболее интенсивен (судоходные фарватеры рек, перекаты, участки волнений и др.). При оценке влияния сточных вод на степень загрязнения донных отложений и динамики накопления загрязняющих веществ пробы отбирают выше и ниже мест сброса в характерные периоды гидрологических режимов водных объектов.

Способ отбора проб выбирают в зависимости от свойств исследуемых веществ и поставленной задачи. Для оценки сезонного поступления СОЗ и их поверхностного распределения в донных отложениях пробы отбирают из верхнего слоя, а при изучении распределения загрязнителей по годам донные отложения отбирают послойно. При этом пробы, отобранные на разных горизонтах, помещают в отдельную посуду. В некоторых случаях может быть взята объединенная проба. Применяют следующие ручные и механические пробоотборники: дночерпатели, драги, стратиметры,

трубки различной конструкции. Последние обеспечивают отбор проб с сохранением вертикального распределения загрязнителей в донных отложениях.

Отобранные пробы хранят в охлажденном или замороженном состоянии (до  $-20$  °С). Сосуды для хранения проб должны быть из химически стойкого стекла или полиэтилена, полученного при высоком давлении, с герметически закрывающимися крышками. Перед отбором проб сосуды тщательно моют и сушат. При необходимости к пробам добавляют консервирующие вещества.

При отборе проб растительных материалов предполагают, что большинство СОЗ (ПАУ, ПХДД/ПХДФ, ПХБ, ХОП и др.) оседает на поверхности растений и находится там в подвижной форме. Частицы пыли или почвы, содержащие загрязнители, прилипают прежде всего к листьям, стеблям и плодам, покрытым воскообразным веществом. Поэтому рекомендуется отбирать растения, не подвергавшиеся химической обработке. Целые растения или их части следует отбирать в поле. В этом случае представительность проб определяется правильностью выбора индикаторных растений и мест отбора. Вещества, которые мигрируют в растения из почвы (ХОС, металлоорганические соединения, хлорфенолы), могут прочно связываться с тканями растений. Для их выделения из матриц применяют специальные методы. В некоторых методиках эта стадия предшествует непосредственно анализу.

Травы с пастбищ или лугов отбирают непосредственно перед выпасом животных или сенокосом. Для этого выделяют 8–10 участков площадью 1–2 м<sup>2</sup>, расположенных по диагонали. С каждого участка берут по 400–500 г зеленой массы и готовят объединенную пробу, из которой отбирают усредненную пробу массой 1,5–2 кг. При отборе образцов мелких растений следует брать их полностью. Пробы корнеплодов и фруктов берут из однородной партии. Из точечных проб составляют объединенную пробу массой 1–1,5 кг. Пробы зерна отбирают в 4–8 точках из различных мешков. Объединенная проба должна иметь массу не менее 2 кг и быть хорошо перемешанной. К сожалению, корректный отбор проб растительных материалов остается одной из важнейших проблем. Имеющиеся рекомендации по пробоотбору далеко не всегда обеспечивают правильность получаемых результатов, поскольку возможны загрязнения почвой, которая содержит более высокие концентрации СОЗ, чем растущие на ней растения. Для определения истинных содержаний загрязнителей в ткани растений их необходимо тщательно промыть водой.

Методам отбора проб почв, донных отложений и растительных материалов посвящен ряд обзоров [63–65] и монографий [15,66], в которых описаны также методики отбора проб в морских донных отложениях и взвесах.

#### 5.4. ОТБОР ПРОБ БИОТКАНЕЙ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

В отличие от проб природных объектов, к пробам биологического происхождения, в которых предполагается наличие следовых количеств СОЗ, предъявляются особые требования. Важно, чтобы проба была репрезентативной для организма (человека или животного) в целом. В частности, в пробах крови, взятых из различных органов, нередко обнаруживаются существенные различия [67]. По этой причине необходимо точно указывать условия отбора проб, в том числе и место их отбора в организме. Следует учитывать особенности биологии исследуемых видов, стадию их развития и степень контактов с природной средой [68,69]. Пробы можно отбирать отдельно для каждой из особей, как это рекомендуется при обследовании человека и крупных животных, либо усреднять в единую пробу, что нередко делают, например, при отборе проб и анализе крови новорожденных на содержание ПХДД/ПХДФ [70]. На определении ХОП в усредненных образцах тканей птиц одного вида основан, в частности, мониторинг загрязнения природной среды этими веществами в США. Каждый образец включает 10 тушек скворцов из 139 мест в 48 штатах страны.

С целью сохранения тканей в условиях, гарантирующих постоянство состава в отношении определяемых загрязнителей, пробу обычно сразу же замораживают и сохраняют при низкой температуре (до  $-180^{\circ}\text{C}$ ). Применяют и другие методы консервации, например в формалине. Иногда ткани перед замораживанием гомогенизируют. Замороженные образцы хорошо сохраняются длительный период и могут находиться в таком состоянии многие годы. Так, в Канаде банк образцов содержит свыше 10 тысяч тканей 210 видов птиц, 43 видов млекопитающих, 50 видов рыб, 11 видов рептилий и 6 видов амфибий. В качестве емкостей для замороженных проб обычно используют фольгу или стеклянную посуду.

В большинстве методик отбора проб биологических материалов в качестве индикаторных для оценки загрязнения природной среды СОЗ рекомендуются следующие виды: хищные млекопитающие – волк, лисица, песец, соболь, белый медведь; рыбы – щука, окунь, судак; двусторчатые моллюски – перловицы, беззубки. При обнаружении в них повышенных концентраций загрязнителей отбирают пробы тканей других животных, например зайцев, оленей, кабанов, тюленей и т.д. Обычно пробы тканей млекопитающих отбирают в зимний период. От свежей туши крупного животного (волка, лисицы и др.) отрезают кусок мышечной ткани (100 г) и жира (50 г), а от небольшого хищника (соболя, куницы и др.) – нижнюю половину туши без хвоста. Еще более мелкие особи (до 300 г) берут для пробы целиком. В один сезон достаточно отобрать

биологический материал от 5–7 особей одного вида. Образцы хранят в замороженном состоянии.

Для отбора проб тканей рыб их вылавливают в летний период. Отбирают 5 экземпляров взрослых половозрелых шук или окуней (если этих видов нет, то других хищников, обитающих в водоеме). Для определения возраста измеряют длину рыб и снимают чешую, которую упаковывают отдельно. Отбирают пробы мышц с боков и хвоста рыбы, а также икру или молоки. Навеску пробы (около 100 г) заворачивают в фольгу и помещают в стеклянную банку. Образцы хранят и транспортируют в замороженном состоянии. Иногда для контроля за содержанием CO<sub>2</sub> в воде в местах сброса сточных вод вылавливают придонных рыб (каarp, лещ).

Моллюски собирают из расположенных в исследуемом районе водоемов: водохранилищ, прудов, озер, ручьев, рек (желательно по одной пробе из каждого водоема). Проба должна содержать особи одного вида: 5–8 экземпляров половозрелых моллюсков общей массой без раковин не менее 50 г. Отобранных моллюсков помещают на фильтровальную бумагу и после удаления раковин заворачивают в фольгу или бумагу (недопустимо применение полиэтиленовых пакетов). Если обследуют один водоем, то пробы отбирают с пяти участков, расположенных в разных местах водоема. Желательно также отбирать моллюсков в местах сброса сточных вод и вблизи источников эмиссии CO<sub>2</sub>.

Особого внимания требуют процедуры отбора проб крови. Образцы следует отбирать в емкости из химически стойкого стекла с соблюдением необходимых мер предосторожности; для предотвращения загрязнения тканевой жидкостью существенно, чтобы отбирались пробы только свободно вытекающей крови. На состав образца влияет положение человека в ходе отбора крови. В положении «лежа» внеклеточная жидкость устремляется в кровеносные сосуды, разбавляя тем самым кровь [48]. При этом изменение концентрации токсикантов в крови может достигать 20 %. В большинстве случаев рекомендуется хранить пробы при +4 °C (для летучих соединений при –20 °C). При необходимости хранения проб длительное время возникает проблема их стабильности вследствие протекания процессов коагуляции. Поскольку неомогенность, вызываемая коагуляцией, может быть источником ошибок, то к пробе крови сразу же после отбора добавляют определенное количество антикоагулянта, например гепарина. Естественно, что он не должен содержать загрязняющих веществ. Надежным способом получения правильных результатов является лиофильная сушка проб.

Пробы желчи отбирают в стерильную химическую посуду при дуодональном зондировании. Для анализа берут порцию желчи 5 мл, которую консервируют, добавляя 0,05 мл хлороформа. Пробу можно хранить в холодильнике в течение 3 суток.

Пробы волос длиной не более 3 см срезают с затылочной части головы, где их рост наиболее интенсивен, и укладывают в бумажные пакеты. В таком состоянии они выдерживают длительное хранение. Оптимальная навеска для анализа – 150–200 мг.

Пробы замороженного или охлажденного мяса отбирают из однородной партии [71–73]. Пробы мяса (без жира) от туш должны быть не меньше 200 г в области шейных позвонков, лопатки, бедра, мышц спины. Общая масса пробы 1–2 кг. В таком же количестве отбирают образцы субпродуктов. Каждый образец упаковывают в фольгу или пергамент и хранят в замороженном состоянии. При отборе проб мяса птицы из каждой партии отбирают три тушки. Аналогично отбирают мясо кроликов. Колбасные изделия берут по две упаковки каждого вида, а при массе менее 2 кг – по две упаковки на анализ. От изделий без оболочки отбирают не менее трех проб. При необходимости пробы помещают в холодильник и замораживают. Иногда их охлаждают до температуры сухого льда или жидкого азота. При этом образцы становятся хрупкими и легко превращаются в порошок. Измельчение проводят в ступках из фарфора, корунда, карбида бора или агата, в которых возможность загрязнения пробы или ее потери из-за сорбции на стенках практически полностью исключается.

Мелкую рыбу отбирают целыми тушками (у крупной берут лишь среднюю часть). Яйца отбирают на птицефабриках (3 штуки от партии в 1000 яиц). Пробы молока и молочных продуктов берут после тщательного перемешивания, добываясь полной однородности и не допуская сильного вспенивания. Из серии точечных проб составляют объединенную пробу объемом около 1 л. Посуда, в которую помещают пробы молока, должна быть химически стойкой и закрываться крышкой. Хранят пробы при температуре от 2 до 8 °С. При длительном хранении молоко замораживают.

### Литература

1. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.
2. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
3. Анализ металлов. Пробоотбор / Под ред. Энслина Ф., Андре В., Бенша Х. и др. М.: Металлургия, 1981. 432 с.
4. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 285 с.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: Анатолия, 2002. 755 с.
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб.: ТЕЗА, 1999. 624 с.

7. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Газохроматографический анализ газов. СПб.: Анатолия, 2001. 426 с.
8. *Муравьева С.И.* и др. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991. 368 с.
9. *Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А.* Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. 386 с.
10. Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. Сборник методических указаний. МУК 4.1.591-96 – 4.1.645 -96, 4.1.662-97, 4.1.666-97. М.: Минздрав России, 1997.
11. Изомерспецифическое определение массовых концентраций полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов в атмосферном воздухе методом хромато-масс-спектрометрии. Методические указания МУК 4.1.023-95. М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1995.
12. EPA Method 8290A. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HR C/HRMS). 1998. 67 p.
13. *Другов Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 12. С. 1252-1278.
14. *Namiesnik J.* // Talanta. 1988. Vol. 35, N 7. P. 567-587.
15. *Keith L.H.* Environmental sampling and analysis: a practical guide. Lewis Publ. Inc., 1991. 120 p.
16. *Winegar E., Keith L.H.* Sampling and analysis airborne pollutants. Ibid., 1993. 364 p.
17. Environmental sampling for trace analysis / Ed. Market B. London: VCH, 1994. 524 p.
18. *Eitzer B.D., Hites R.A.* Environ. // Sci. Technol. 1989. Vol. 23, N 11. P. 1389-1401.
19. *Smith R.W., O Kee e P.W., Hilker D.R., Aldous K.M.* // Anal. Chem. 1986. Vol. 58, N 12. P. 2414-2420.
20. *Rappe C., Kjeller L.-O., Bruckmann P., Hackhe K.-H.* // Chemosphere. 1988. Vol. 17, N 1. P. 3-20.
21. *Sheidl K., Kuna R.-P., Wurst F.* // Ibid. 1985. Vol. 14, N 6/7. P. 913-9122.
22. *Wagel D.J., Tiernan T.O., Taylor M.L. et al.* // Ibid. 1989. Vol. 18, N 1/6. P. 177-184.
23. *Fairless B.J., Bates D.J., Hudson J. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1987. Vol. 21, N 6. P. 550-555.
24. *Oehme M., Mano S., Mikalsen A.* // Chemosphere. 1986. Vol. 15, N 5. P. 607-617.
25. *Robertson D.J., Mehta D.V., Meltzer T.H.* // J. Air Pollut. Control. Assoc. 1980. Vol. 30. P. 261-267.
26. *Прохорова Е.К., Первухина И.В., Гаевая Т.Я.* и др. // Научные работы институтов охраны труда ВЦСПС. 1977. Т. 107. С. 42-46.
27. *Другов Ю.С., Муравьева Г.В., Гринберг К.М.* и др. // Завод. лабор. 1972. Т. 38, № 12. С. 1305-1307.
28. SUPELCO. Хроматографические продукты. 2001. 608 с.
29. *McClenny W.A., Colon M.* // J. Chromatogr. (A). 1998. Vol. 813, N 1. P. 101-111.
30. Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04. 186-89. М.: Государственный комитет СССР по гидрометеорологии. 1991. 693 с.

31. *Сердан А.А., Лисичкин Г.В.* // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 28-44.
32. *Сакодынский К.И., Панина Л.И.* Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 167 с.
33. *Tsyurupa M.R., Davankov V.A. et al.* // *React. polymers.* 1995. Vol. 25. P. 69-78.
34. *Цюрупа М.П. и др.* // Журн. физич. химии. 1997. Т. 71, № 8. С. 1488-1491.
35. *Белякова Л.Д. и др.* // Там же. 1996. Т. 70, № 8. С. 1476-1481.
36. *Другов Ю.С., Ягодовский В.Д.* // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 113-143.
37. *Crisp S.* // *Ann. Occup. Hyg.* 1980. Vol. 23, N 5. P. 47-76.
38. *Diffusive sampling. An alternative approach to workplace air monitoring* / Eds. Berlin A, Brown R.H., Sounders K.J. London: Royal Society of Chemistry. 1987. 484 p.
39. *Fox D.L.* // *Anal. Chem.* 1985. Vol. 57, N 2. P. 223-238.
40. *Levis R.G., Jackson M.D.* // *Ibid.* 1982. Vol. 54, N 3. P. 592-594.
41. *Burger B.V., Le Roux M., Burger W.J.* // *J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1990. Vol. 13. P. 777-779.
42. *Burger B.V., Le Roux M., Munro L.M., Wilken M.E.* // *J. Chromatogr.* 1991. Vol. 552. P. 137-142.
43. Общегосударственный нормативный документ ОНД-90. Руководство по контролю источников загрязнения атмосферы. СПб: Министерство природопользования и охраны окружающей среды СССР, 1992. 176 с.
44. *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
45. Временная методика изомерспецифического определения полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов в воде. (№ 5783-91). М.: Минздрав СССР, 1991. 14 с.
46. *Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А.* Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 269 с.
47. *Резников А.А., Муляковская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 427 с.
48. *Байерман К.* Определение следовых количеств органических веществ. М.: Мир, 1987. 429 с.
49. *Кузьмин Н.М.* // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 5-27.
50. *Symons R.K., Crick J.* *Anal. chim. acta.* 1983. Vol. 151. P. 237-243.
51. *Werhoven-Goewie C.E., Brinkman A., Frei R.W.* // *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. P. 2072-2080.
52. *Авгуль Т.В., Гудыно Т.В., Сенявин М.М.* // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 211-220.
53. *Osterroht C.* // *J. Chromatogr.* 1974. Vol. 101. P. 289-298.
54. *Przyjazny A.* *Ibid.* 1985. Vol. 346. P. 61-67.
55. *Agostiano A., Caselli M., Provenzano M.R.* // *Water, Air and Soil Pollut.* 1983. Vol. 19. P. 309-320.
56. *Dressler M.* // *J. Chromatogr.* 1979. Vol. 165. P. 167-206.
57. *Moore R.A., Karasek F.W.* // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1984. Vol. 17. P. 187-202.
58. *Benoit F.M., Lebel G.L., Williams D.T.* // *Ibid.* 1973. Vol. 6. P. 277-287.

59. Magdic S., Boyd-Boland A.A., Pawliszyn J.B. // *Organohalogen Compounds*. 1995. Vol. 23. P. 47-51.
60. ГОСТ 17.4.4.02-84. Почва. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. М.: Изд-во Стандартов, 1985. 11 с.
61. ГОСТ 17.4.3.01-83. Почвы. Общие требования к отбору проб. М.: Изд-во Стандартов, 1984. 16 с.
62. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. ГОСТ 17.1.5.01-80. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. 24 с.
63. Clement R.E., Yang P.W. // *Anal. Chem*. 1999. Vol. 71, N 12. P. 257-292.
64. Tack F.M.G., Verloo M.G. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem*. 1995. Vol. 59, N 2. P. 309-318.
65. Dirx W.M.R. et al. // *Anal. chim. acta*. 1994. Vol. 286, N 3. P. 309-318.
66. *Compilation of EPA sampling and analysis methods* / Ed. Keith H. Lewis Publ. Inc., 1991. 803 p.
67. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
68. *Sample preparation for biomedical and environmental analysis*. / Eds. Stevenson D., Wilson I.D. New York: Plenum Press, 1994. 246 p.
69. Определение химических соединений в биологических пробах. Сборник методических указаний МУК 4.1.763 – 4.1.779-99. Издание официальное. М.: Минздрав России, 2000. 152 с.
70. Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.А. Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001. 212 с.
71. Яцула Г.С., Слободкин В.И., Береза В.Я. и др. Санитарно-гигиенические методы исследования пищевых продуктов и воды. Киев: Здоровье, 1991. 288 с.
72. Гратицилд-Хьюзген А., Шустер Р. Анализ пищевых продуктов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Справочное пособие. М.: Изд-во фирмы Хьюлетт-Паккард, 2000. 115 с.
73. Shibamoto T. *Chromatographic analysis of environmental and food toxicants*. New-York: Marcel Dekker, 1998. 344 p.

## Глава 6

### Методы подготовки проб

Аналитическая химия СОЗ развивается по двум направлениям: разработка максимально селективных и чувствительных методов определения индивидуальных веществ (например масс-спектрометрия высокого разрешения) и сочетание методов разделения и концентрирования с неселективными методами определения в комбинированных методах анализа. Понятие *комбинированные методы анализа* находится в полном соответствии со смысловым содержанием этого слова: объединенные вместе для достижения общей цели [1]. Предварительная подготовка проб, включающая операции разделения и концентрирования определяемых компонентов, обеспечивает оптимальное измерение аналитического сигнала как функции концентрации или содержания. Комбинированные методы зачастую позволяют получить необходимый результат, отвечающий метрологическим требованиям (предел обнаружения, погрешность, воспроизводимость и т.д.), быстрее и с меньшими материальными затратами, чем методы с использованием уникального оборудования. Кроме того, некоторые комбинированные методы анализа, как, например хромато-масс-спектрометрия, дают результаты, недостижимые прямыми методами.

Методы разделения и концентрирования имеют для аналитической химии СОЗ и самостоятельную ценность. Далеко не всегда можно проанализировать образец без предварительного выделения определяемого вещества из природной матрицы. При этом, как правило, возникает необходимость его концентрирования по отношению к матричным компонентам, присутствующим в растворе или в газовой фазе. Даже такими методами, как хромато-масс-спектрометрия и капиллярная газовая хроматография в сочетании с ИК-спектроскопией, не всегда можно решить задачи следового анализа стойких органических загрязнителей. Целью концентрирования является снижение нижней границы определяемых концентраций, тогда как разделение позволяет упростить анализ и устранить влияние мешающих веществ.

Известны десятки методов подготовки проб, число их постоянно увеличивается [1–7]. О важности и областях их применения свидетельствует большое число методик по определению загрязнителей в природных объектах [8–10] и пищевых продуктах [11], которые утверждены в качестве руководящих документов по контролю загрязнений атмосферы, воды, почвы и др. Прежде чем перейти к их обсуждению, рассмотрим общие подходы к пробоподготовке при определении СОЗ.

## 6.1. ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДАМ ПОДГОТОВКИ ПРОБ

Процессы подготовки проб заключаются в отделении определяемых соединений от матрицы или мешающих веществ таким образом, чтобы достигался максимальный эффект. Однако пробоподготовка при определении СОЗ, особенно в следовых количествах, нужна не только для того, чтобы сконцентрировать определяемые вещества и отделить их от мешающих компонентов, но и для «подстройки» пробы к анализатору, причем так, чтобы аналитический сигнал был достоверным и воспроизводимым во времени. Что касается функционального анализа или определения различных форм загрязнителей, то операции пробоподготовки не должны изменять исходные вещества. Последнее обстоятельство особенно важно при идентификации их природы. Решение подобной задачи возможно лишь при обоснованном выборе методов пробоподготовки природных (воздух, вода, почва и др.) и биологических объектов.

При выборе методов подготовки проб при определении СОЗ можно руководствоваться устоявшейся практикой анализа объектов окружающей среды (табл. 6.1). Предпочтительны решения, которые позволяют обойтись минимальным числом операций. Кроме того, они должны быть адекватны друг другу по точностным параметрам. Как уже отмечалось выше (см. разд. 1.2.2), при анализе объектов окружающей среды в большинстве случаев именно пробоботбор и пробоподготовка лимитируют надежность и качество получаемых результатов. Проблема осложняется еще и тем, что, наряду с определением содержания известных загрязнителей, зачастую необходимо знать концентрацию веществ неизвестной природы, которые могут присутствовать в образце либо образоваться в процессе пробоподготовки. Отметим и такой фактор, как обязательная гарантия метрологически обоснованного результата анализа. В литературе имеется большое число публикаций по решению конкретных задач пробоподготовки при определении СОЗ [7]. Однако универсальные способы отсутствуют. В каждом конкретном случае аналитик должен экспериментально установить и проверить их, а нередко и провести специальные исследования. При дефиците стандартных образцов состава желательно иметь два независимых метода пробоподготовки для каждой пробы, хотя этот прием не всегда обеспечивает правильность результатов анализа.

Из всех операций пробоподготовки основная доля затрат приходится на процедуры перевода проб в форму, удобную для анализа (растворение, разложение, перевод в другую фазу и т.п.), и отделения определяемых компонентов от мешающих веществ. При их выполнении пока преобладает ручной труд, что обуславливает высокую стоимость определений. В идеале пробоподготовку следует проводить так, чтобы добиться определения загрязнителей в пото-

**ТАБЛИЦА 6.1. Распространенность методов подготовки проб при определении стойких органических загрязнителей\***

Объект	Жидкостная экстракция	Газовая экстракция	Твердофазная экстракция	Сорбция	Упаривание и дистилляция	Криогенное концентрирование	Мембранное разделение	Микроволновая пробоподготовка	Дериватизация	Хромографические методы	Электрофорез	СФЭ**
Вода	•••	••	••	•••	•••	•	••	•	•	••	•	
Воздух				•••		••	••		•			
Почва	••	••	•	•••			•	•••		••	•	•••
Растения	••	•	•	•••			•	••		••	•	••
Корма и пища	••	•	•	•••			•	••		••	•	•
Биоткани	••	•	•	•••			•	••		•••	••	•

\* Число точек характеризует распространенность метода.  
 \*\* Сверхкритическая флюидная экстракция.

ке. Длительные операции следует интенсифицировать, используя более высокую температуру и давление, катализ, микроволновое излучение и иные приемы. На основании фазового состояния объектов окружающей среды – газы, жидкости и твердые вещества – предложены три основные схемы пробоподготовки при определении экотоксикантов [12], которые можно распространить и на стойкие органические загрязнители.

Эти схемы рассчитаны на идентификацию и определение различных форм загрязнителей, о которых нет информации к моменту проведения анализа. Поэтому они основаны на щадящих методах пробоподготовки. По мере выяснения природы загрязнителей и состава пробы физико-химическое и/или химическое воздействие на пробу может нарастать. В частности, при анализе газовых матриц (рис. 6.1) проводят *дериватизацию* целевых компонентов – перевод их в форму, удобную для выделения и детектирования [7], что сводит к минимуму влияние мешающих веществ. Изменение природы исследуемых соединений позволяет извлечь из анализируемой смеси строго определенные вещества. Тем самым облегчается идентификация загрязнителей и повышается надежность определений. Дериватизацию удобно проводить при отборе проб воздуха в жидкие среды, так как соответствующие реагенты можно добавить в поглотительный раствор.

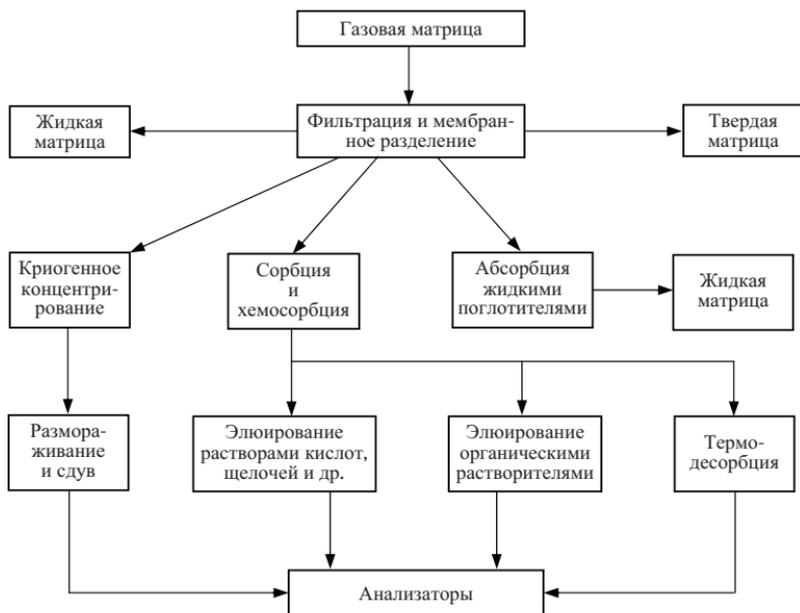


Рис. 6.1. Схема пробоподготовки при определении  $\text{CO}_2$  в воздухе и газовых выбросах

Для изменения свойств отдельных компонентов пробы в процессе пробоподготовки рекомендуются и другие способы. Можно, например, изменить растворимость вещества, что сказывается на его поведении при извлечении из жидких (рис. 6.2) и твердых (рис. 6.3) матриц. В большинстве случаев физическое, физико-химическое или химическое преобразование определяемых соединений базируется на изменении их полярности, молекулярной массы, размеров молекул или их формы. Так, полярность молекул изменяют путем превращения их в менее полярные производные, что повышает летучесть соединений. Можно ввести хромофорные группы или электрофильные группировки для последующего определения методами спектрофотометрии или вольтамперометрии. Иногда бывает необходимо перевести определяемые вещества в удобную для хроматографирования форму, поскольку многие полярные соединения (карбоновые кислоты, альдегиды и др.) с трудом поддаются прямому хроматографическому определению. В этом случае дериватизация не только облегчает анализ, но часто позволяет реализовать саму возможность детектирования. В прин-

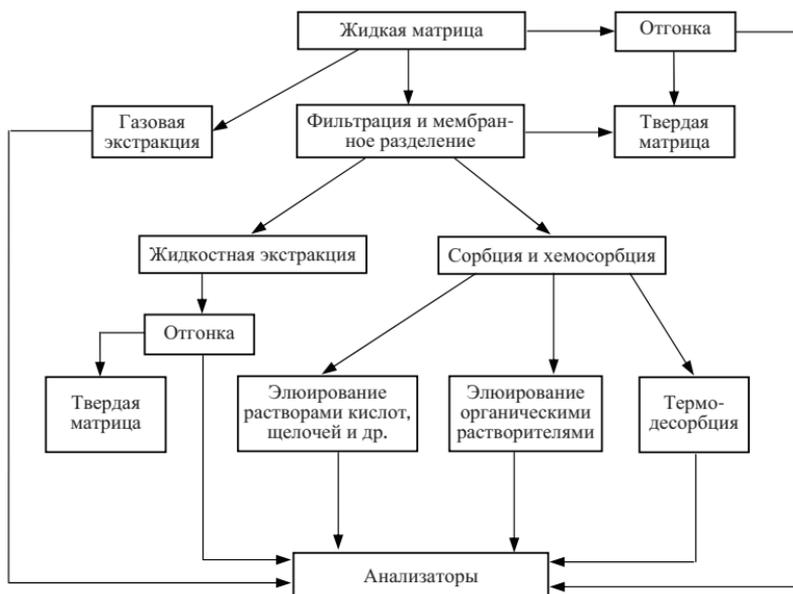


Рис. 6.2. Схема пробоподготовки при определении СО<sub>2</sub> в воде и жидких средах

ципе дериватизацию можно осуществлять на различных стадиях пробоподготовки:

- до выделения определяемого вещества из матрицы (пред-дериватизация);
- в процессе выделения, например непосредственно в хроматографической колонке;
- после выделения из матрицы (пост-дериватизация).

Каждый из вариантов имеет свои преимущества и недостатки. Большинство реакций хорошо известны в функциональном органическом анализе. Чаще всего дериватизации подвергают соединения с amino- и гидроксигруппами, а также содержащие карбонильную, карбоксильную и тиольную группировки [13].

Отделение определяемых компонентов от мешающих веществ может быть осуществлено двумя способами: удалением матрицы и выделением микрокомпонентов [6]. Оба способа с успехом используют на практике, причем отдать предпочтение одному из них довольно трудно. Как правило, выбор способа пробоподготовки зависит от анализируемого объекта. Если объект простой (содержит одно-два соединения), легче удалить матрицу. В частности, удале-

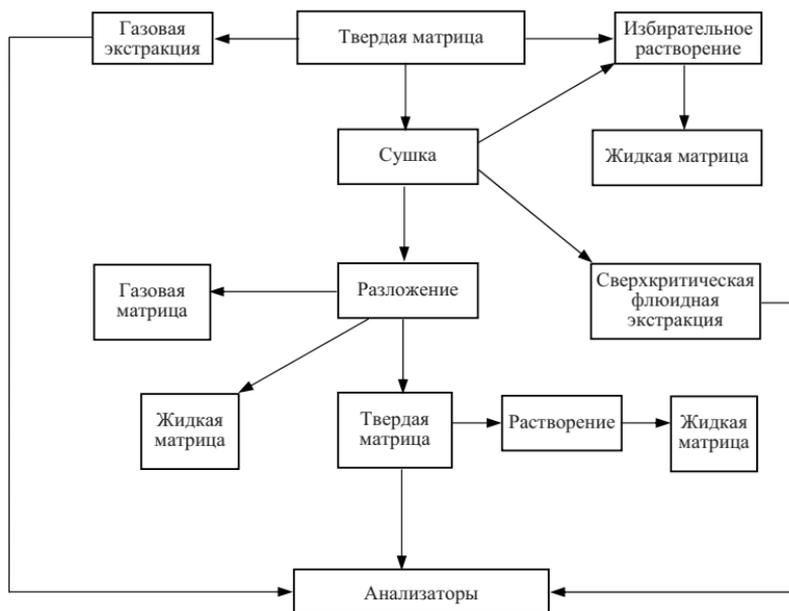


Рис. 6.3. Схема пробоподготовки при определении CO<sub>2</sub> в твердых образцах

ние матрицы используют в анализе питьевой и минеральной воды. Если же матрица содержит большое количество загрязнителей, то выделяют микрокомпоненты. Выбор способа пробоподготовки зависит также от метода концентрирования. Например, для отделения матрицы (вода, органические растворители и т.п.) от сравнительно простых и однородных летучих веществ удобно использовать отгонку. Для группового концентрирования применяют как удаление матрицы, так и выделение микрокомпонентов. Однако, по сравнению с выделением микрокомпонентов, удаление матрицы связано с большим расходом времени, энергии, а также с потерями выделяемых веществ.

Пробоподготовка при определении CO<sub>2</sub> в биосредах и пищевых продуктах в принципе та же, что и при определении загрязняющих веществ в воде и почве. Токсичные компоненты выделяют из матриц методами жидкостной и твердофазной экстракции, сверхкритической флюидной экстракции, электрофореза и др. В литературе подробно рассмотрены методология и техника пробоподготовки при анализе этих сред [7,14,15]. Для определения сле-

довых количеств СОЗ в биологических жидкостях (кровь, сыворотка и плазма крови, моча, слюна, желчь, желудочный сок) в основном используют хроматографические методы и капиллярный электрофорез. Для ускорения пробоподготовки применяют воздействие микроволновым полем, автоматизированные экстракционные и хроматографические установки, проточные системы и др.

Приведенные в табл. 6.1 данные дают достаточно полное представление о распространенности современных методов пробоподготовки при определении СОЗ. Видно, что широко применяется весьма ограниченное число методов разделения и концентрирования, прежде всего экстракция из жидких и твердых матриц, а также хроматография. Методы, требующие сложного оборудования, большого количества высокочистых реагентов и значительных затрат времени, в практических целях обычно не используют. Упростить, ускорить и удешевить анализ можно только за счет применения современных методов пробоподготовки. Замена приборов (детекторов) не дает существенного выигрыша ни во времени, ни в себестоимости (в рамках конкретного метода), хотя повышение чувствительности детектирования позволяет уменьшить объем пробы и тем самым снизить расход материалов при пробоподготовке. Однако надежность получаемой информации в конечном итоге зависит от умения и квалификации аналитика.

## 6.2. ХРАНЕНИЕ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ

Ошибки, обусловленные режимом хранения проб, содержащих следовые количества СОЗ, обычно связаны с адсорбцией определяемых веществ на стенках сосудов или с их трансформацией в процессе хранения. Известно, например, что ПАУ, ХОП и ПХДД/ПХДФ, содержащиеся в пробах воды, адсорбируются стенками сосудов [4], а ионы металлов и органические соединения переходят из стекла и полимеров в воду. Для устранения ошибок такого рода рекомендуется применять сосуды с малой поверхностью. С целью минимизации адсорбционных эффектов в растворы можно вводить изотопные аналоги определяемых соединений, которые адсорбируются на стенках сосудов и уменьшают адсорбцию последних. К сожалению, этот метод применим лишь в ЯМР- или масс-спектрометрии, когда имеется возможность раздельной регистрации аналитических сигналов определяемого вещества и его изотопного аналога. Кроме того, степень адсорбции во многом зависит от природы следового и добавляемого компонентов, свойств поверхности сосудов и многих других параметров, что затрудняет выработку каких-либо рекомендаций.

При хранении проб СОЗ всегда существует возможность их окисления, гидролиза, фотолиза, ферментативных и бактериальных

превращений. Эти эффекты часто зависят от концентрации веществ, что еще больше усложняет задачу. Так, под влиянием примесей металлов при весьма низких температурах (ниже 10 °С и даже 0 °С) из простейших и циклогексановых углеводородов могут образоваться ПАУ с малой, средней и относительно большой молекулярной массой [16]. Многие аминокислоты, например фенилаланин, триптофан, тирозин, пуриновые основания нуклеотидов, также имеют в своем составе ароматические кольца. Из этого следует, что повышение температуры (даже незначительное) нежелательно при хранении растительных и животных тканей, пищевых продуктов, почв и донных отложений, поскольку возникает реальная опасность получения искаженных результатов. Поэтому, как правило, образцы хранят при низких температурах.

Особые меры предосторожности необходимо соблюдать при хранении проб водопроводной воды, содержащей ПАУ в концентрациях 1–3 нг/л. Установлено, что даже при 5 °С при хранении проб воды 18 суток многие из углеводородов исчезают практически полностью вследствие окисления хлором. Для устранения потерь ПАУ рекомендуется добавлять к каждой пробе сульфит натрия и хранить пробы в темноте. Кроме того, все ПАУ склонны к адсорбции на стенках сосудов, поэтому нежелательно переливание проб из одной емкости в другую. При хранении проб сточных вод нефтехимических предприятий следует учитывать присутствие в воде диспергированных нефтепродуктов, в капельках которых растворяются многие СОЗ. В частности, содержание бенз(а)пирена в стоках нефтеперерабатывающих предприятий может на 3–4 порядка превышать его растворимость в воде [5].

При добавлении к пробам стабилизаторов всегда необходимо учитывать их свойства и те осложнения, которые могут возникнуть при анализе из-за применения консервирующих добавок. Так, для предотвращения коагуляции крови очень часто к ней добавляют ЭДТА, который связывает тяжелые металлы.

Большие трудности при определении фоновых концентраций СОЗ возникают в связи с тем, что уровни их содержания в природных объектах могут быть сравнимы с количествами этих веществ, вносимыми в пробу с реагентами или из атмосферы. Их влияние на результаты анализов оценить довольно сложно. Обычно это учитывают с помощью холостого опыта (фона). Источником загрязнений может быть и сам аналитик. Так, человек выделяет около 135 различных соединений, часть из которых поглощается из воздуха (растворители, ХОС, ПАУ и др.) и концентрируется на волосах и коже, а табачный дым, выдыхаемый курильщиком, содержит от 0,1 до 27 нг диметилнитрозамина и ПХДД/ПХДФ. Содержащиеся в воздухе лабораторий примеси могут поглощаться сорбентами, применяемыми для концентрирования и разделения определяемых

соединений. По этой же причине фильтровальная бумага и пластинки для ТСХ должны храниться в специальных условиях. Если аналитическая лаборатория расположена вблизи транспортных магистралей или по соседству с промышленными предприятиями, то пылевые и газовые выбросы автомобильного транспорта и технологических установок могут вызвать загрязнение пробы, на порядок и более превышающее истинное содержание определяемого вещества. В таком случае всю лабораторную работу следует выполнять в специальных помещениях, оборудованных фильтрами для очистки воздуха. Фильтры предотвращают попадание в воздух лабораторных помещений пыли, но не газообразных веществ, например паров ртути или летучих углеводородов.

Все реагенты, особенно применяемые в больших количествах, должны быть по возможности высочайшей чистоты. Для определения очень низких концентраций перед применением их необходимо дополнительно очищать. Поэтому реагенты следует выбирать не только исходя из их химических свойств, но и с точки зрения возможности качественной очистки. Так, предпочтительны кислоты, которые можно перегнать при низкой температуре ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.). Реактивы и растворы реагентов желательно хранить в контейнерах, снабженных устройством для предотвращения загрязнения при введении пипетки.

Материалы, из которых изготовлены сосуды, устройства и инструменты для отбора и подготовки проб, должны быть устойчивыми к действию образца или реагента. Их поверхность должна быть гладкой и легко очищаться. В этом отношении наилучшие свойства имеет посуда из тефлона. Однако следует учитывать, что благодаря зернистой структуре тефлон может адсорбировать многие соединения, особенно при повышенных температурах. Стеклоянная и полиэтиленовая посуда накапливает загрязнения из воздуха лаборатории. Поэтому ее необходимо подготавливать непосредственно перед анализом. В некоторых методиках предлагается выдерживать стеклянную посуду перед применением 12 ч при  $500^\circ\text{C}$ . Не рекомендуется ее ополаскивание органическими растворителями. Следует избегать также использования окрашенных пробок, поскольку пигменты могут содержать  $\text{CO}_2$ . Чем ниже концентрация загрязнителей, тем более тщательной должна быть очистка посуды.

Полимерные контейнеры выдерживают несколько дней с разбавленной (10 %-ной) азотной кислотой с ежедневным ее обновлением и промывкой водой высокой чистоты. Полиэтиленовые бутылки для проб воды при определении соединений ртути необходимо обрабатывать хлороформом и парами царской водки; только в этом случае можно избежать потерь ртути из-за взаимодействия с добавками, содержащимися в полиолефиновых пластмассах. Если

контейнер используют для отбора биопроб, то его заполняют водой, поскольку кислоты могут впитываться в полимеры. Следует учитывать особенности биопроб, поскольку предметом исследования могут быть жидкости, ткани растений и животных, пищевые продукты. В частности, при работе с мочой требуется постоянный контроль за изменением рН, так как со временем концентрация ионов водорода изменяется из-за действия бактерий. Активность последних уменьшается при добавлении борной кислоты и антибактериальных препаратов, однако следует учитывать возможность их влияния на результаты анализа. Многолетние исследования позволили разработать оптимальный вариант процедуры хранения образцов: 1 мл ледяной уксусной кислоты добавляют к 100 мл мочи. Это предохраняет ее от разложения, а величина рН (3,3 – 4,3) имеет значение, подходящее для большинства аналитических процедур.

К факторам, определяющим получение корректных результатов при анализе крови, относятся, помимо правильности отбора проб и пробоподготовки, ее хранение до анализа и содержание в ней метаболитов. Если для предотвращения свертывания крови применяют антикоагулянты, необходимо иметь в виду, что гепарин вытесняет жирные кислоты из их соединений с альбумином. Это, с одной стороны, уменьшает степень связывания токсикантов с белками, а с другой, влияет на их накопление в липидах. Кроме того, некоторые антикоагулянты вызывают дегидратацию эритроцитов и разбавляют плазму.

При хранении проб слюны в первую очередь следует замедлить ее ферментативную активность, поскольку присутствующие в ней ферменты (амилаза, фосфатаза, эстеразы и пр.) могут влиять на метаболические изменения определяемых веществ. Чтобы избежать поглощения следовых количеств СО<sub>2</sub> стенками посуды, слюну обычно хранят в склянках из фторопласта. В слюне содержатся белковые вещества (альбумины, липопротеиды, глобулины и др.), поэтому необходимо учитывать фактор связывания токсичных веществ белками.

Многообразные функции печени обуславливают присутствие в ней самых разных эндо- и экзогенных соединений. Это продукты белкового, углеводного и жирового обмена, биотрансформации токсичных веществ, синтеза желчных кислот и т.п. Поэтому печень является одним из самых неудобных объектов для хранения. Даже после принятия всех необходимых мер, например глубокого замораживания, в конечном итоге не удастся устранить все погрешности, связанные с хранением и пробоподготовкой, при определении СО<sub>2</sub> в печени.

Обычно химическим или бактериальным превращениям биопроб способствует наличие воды. Поэтому в некоторых методиках перед хранением проб рекомендуется их сушка. Однако она необ-

ратимо изменяет биологическую матрицу. Так называемую *сухую массу*, как правило, применяют лишь для сравнения данных, полученных в различных лабораториях, поскольку после сушки состав образца изменяется в зависимости от температуры, вида биологического материала и природы токсикантов. Так, большая часть ртути теряется при сушке, то же наблюдается для мышьяка и селена. Более предпочтительна лиофилизация, в ходе которой биологический материал изменяется меньше.

Гомогенизацию твердых образцов осуществляют путем размола, дробления, диспергирования, измельчения, смешения и т.п. Аналогичные операции применяют при подготовке проб к растворению или химической обработке, поскольку уменьшение размера частиц сопровождается увеличением их поверхности и, соответственно, повышением скорости взаимодействия с реагентами. В частности, перед растворением образцы почвы тщательно перемешивают, растирают в ступке и отбирают среднюю пробу [17].

Подготовка к анализу биологических образцов и пищевых продуктов также включает гомогенизацию [11,18,19]. Обычно ее проводят в миксерах с вращающимися ножами. Однако последние являются источниками загрязнения биопроб, поскольку сильно истираются в процессе работы. Потери могут быть обусловлены адсорбцией СО<sub>2</sub> стенками миксера, а также испарением загрязнителей. Поэтому рекомендуется применять высокоскоростные миксеры с охлаждением. Иногда биоткани и пищевые продукты охлаждают жидким азотом до хрупкого состояния и измельчают путем резкого встряхивания. В отличие от природных сред, в биологических объектах СО<sub>2</sub>, как правило, находятся в связанном с белками виде. Это затрудняет их извлечение и может привести к значительным потерям. Для предупреждения потерь ткани смачивают 4–10 %-ными растворами неорганических солей, в основном хлоридами калия и натрия [20]. Обработка тканей солями увеличивает степень извлечения токсикантов. Кроме того, смачивание уменьшает вероятность образования труднофильтруемых тонкодисперсных суспензий.

Помимо гомогенизации анализ биообъектов практически всегда включает также их деструкцию, осаждение белков и удаление липидов. Простейшей и наименее загрязняющей процедурой является обработка проб разбавленными кислотами (хлорной, трихлоруксусной, сульфосалициловой). При pH < 0,5 многие СО<sub>2</sub> освобождаются от своих связей в биологических матрицах. Эта методика применима как к жидким, так и к твердым образцам. Она имеет то преимущество, что большинство мешающих веществ при этом выпадает в осадок и их можно отделить от раствора центрифугированием. Депротенизация достигается также при добавлении суль-

фата аммония и некоторых органических растворителей. Основная опасность здесь заключается в адсорбции или окклюзии следовых количеств СО<sub>2</sub> осадком. Обычно влияние окклюзии сводят к минимуму не добавлением осадителей к пробе, а наоборот. В последнее время для осаждения белков все чаще применяют ацетонитрил, особенно удобный в тех случаях, когда раствор далее анализируют методом ВЭЖХ. Для предотвращения разложения белков следует избегать нагревания, либо использовать мягкие способы их разрушения с помощью ферментов – трипсина, папаина, протеиназа и др. Ткани печени гидролизуют алкалазой, а коллагеназу и гиалуронидазу применяют для расщепления жиров [4]. Связанные с белками токсиканты можно выделять и без гидролиза, с помощью специфических ферментов, например субтилизина. Известен и такой прием, как постепенное высвобождение определяемых соединений из белка при центрифугировании или изменении рН. Применяют также мембранное отделение суспензий и обработку ультразвуком. Последний способ используют для извлечения ПАУ в концентрациях 0,5–5 мкг/г.

С негативным влиянием липидов сталкиваются при работе с кровью, тканями печени, мозга и женским молоком. Основные трудности связаны с образованием эмульсий в присутствии липидов. Минимальное содержание последних добиваются с помощью различных приемов: экстракции–реэкстракции, вымораживания, сорбции и др. [21].

В биологических образцах могут присутствовать и другие вещества, оказывающие нежелательное влияние на процессы пробоподготовки. К ним относятся продукты метаболических превращений эндо- и экзогенных соединений, пищи, консервантов, лекарственных препаратов и т.п. Их удаляют из биопроб специальными приемами, которые выбирают с учетом свойств указанных веществ.

Из изложенного выше следует, что этапы отбора и предварительной подготовки проб включают целый ряд трудоемких операций, каждая из которых несет объективные и субъективные источники погрешностей, причем общая погрешность складывается из суммы систематических и случайных погрешностей, возникающих на каждом из этапов. К ним, в частности, относятся:

- изменение образца при отборе проб (разрушение, испарение, химические реакции);
- недостаточная степень измельчения и плохое перемешивание проб;
- несовершенство методик хранения (высыхание проб, протекание ферментативных реакций и т.п.);
- потери токсикантов при предварительной обработке проб, обусловленные их истиранием, испарением, окислением;

- загрязнение веществами, входящими в состав материалов, из которых изготовлены сосуды для хранения проб и измельчающие устройства;
- загрязнение проб компонентами воздуха, упаковочных материалов, воды или реагентов, следы которых остались на стенках сосудов при обработке предыдущих образцов.

При определении СОЗ крайне важно оценить эти погрешности по сравнению с погрешностью измерения аналитического сигнала. Для их уменьшения необходимо точно соблюдать схемы и правила предварительной подготовки проб, чистоты оборудования и рабочих мест, использовать проверенные методики пробоотбора и пробоподготовки.

### 6.3. УПАРИВАНИЕ, ДИСТИЛЛЯЦИЯ И СУБЛИМАЦИЯ

Упаривание, дистилляция и сублимация – старейшие методы аналитической химии, которые широко применяются и в современных условиях. Так, при определении следовых количеств загрязнителей после (иногда до) стадий разделения и концентрирования практически всегда возникает необходимость упаривания раствора с целью уменьшения его объема. Главные достоинства этих методов – простота, доступность, экспрессность, малая поправка на холостой опыт, относительно большая степень концентрирования. Часто их объединяют под общим названием *методы испарения* [6], среди которых различают *простую отгонку* (упаривание), *ректификацию*, *молекулярную дистилляцию* (вакуумную перегонку), *сублимацию* (возгонку). При этом отгоняться могут как матрица, так и примеси.

В основе всех методов испарения лежит различие в давлении паров разделяемых компонентов или основного вещества и примеси, другими словами, различие в коэффициентах распределения макро- и микрокомпонентов в системах жидкость/пар или твердое тело/пар (газ). Система жидкость/пар реализуется при простой отгонке, ректификации и молекулярной дистилляции. Наиболее распространен вариант упаривания раствора. Его применяют в тех случаях, когда матрица (основа) имеет более высокую летучесть по сравнению с летучестью микрокомпонентов (упаривание воды, летучих кислот или органических растворителей из сравнительно разбавленных растворов). Отгонку микрокомпонентов практически не проводят, поскольку они редко присутствуют в форме более летучих по сравнению с растворителем соединений. Несмотря на кажущуюся простоту эта операция может существенным образом влиять на конечный результат, так как многие вещества при нагревании разлагаются или превращаются в другие соединения. Кроме того, в процессе упаривания возможны потери определяемых ве-

ществ из-за заметного давления паров при комнатной температуре. Тем не менее упаривание применяют даже тогда, когда оно может служить источником погрешности. В частности, даже при определении летучих СОЗ методом ГЖХ раствор упаривают, а остаток растворяют в небольшом количестве растворителя и вводят в колонку хроматографа. Обычно для уменьшения потерь применяют специальные приборы, например Кудерны-Даниша, которые позволяют упарить раствор до нескольких миллилитров [4], или ротторные испарители. Последние заметно интенсифицируют процесс испарения. Если определяемые вещества разлагаются при нагревании или окисляются, то прибегают к вакуумной отгонке в токе инертного газа. Так, при определении ХОС в воде методом ГЖХ их выделяют в вакуум-испарителе при  $\sim 20$  °С и концентрируют в криогенной ловушке.

При определении СОЗ в следовых количествах упаривают только низкокипящие растворители (дихлорэтан, метилхлорид, метанол, гексан и др.). Иногда к ним добавляют растворители с более высокой температурой кипения (0,5–1 %), которые смачивают стенки перегонной колбы и способствуют удержанию СОЗ в растворе. В частности, при упаривании 100 мл метанольного раствора, содержащего от 1 до 50 мг/л ДДТ, до объема 1 мл к нему добавляют 0,5 мл полиэтиленгликоля. В этом случае удается снизить потери до 1 %.

Растворы веществ с низкой летучестью можно упаривать до суха. Такую операцию следует выполнять при возможно более низкой температуре, а нагревание осуществлять источником тепла, расположенным над раствором, например инфракрасной лампой. При этом в качестве сосудов для упаривания лучше всего применять небольшие конические колбы. Упаривание пробы до суха применяют при замене растворителя на последующих стадиях анализа либо при последующей экстракции загрязнителей другим растворителем.

Методом ректификации разделяют компоненты с весьма близкими свойствами. Ее применяют для препаративного разделения хлорбензолов, хлорпарафинов, производных фенола. При выделении веществ с относительно высокой температурой кипения применяют перегонку с водяным паром (кодистилляцию). Этот метод используют, в частности, для разделения соединений на группы, например, для выделения следовых количеств ХОП из природных вод. Предварительно следует выяснить, не разрушается ли исследуемое вещество при температуре отгонки. В противном случае следует применять отгонку при пониженном давлении. Отогнанные с водой соединения обычно извлекают жидкостной экстракцией. Иногда применяя перегонку с другими растворителями (метанол, циклогексанон и т.п.). В другом варианте добавляют раствори-

тель, кипящий при сравнительно низкой температуре, но с которым совместно отгоняются определяемые соединения, например метиленхлорид. Этот способ позволяет отделить СОЗ от липидов, которые хорошо растворяются в метиленхлориде.

Важнейшим способом концентрирования Hg и Sn перед атомно-абсорбционным определением стала возгонка их летучих гидридов, получаемых при взаимодействии с NaBH<sub>4</sub> [22]. Этот метод позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования, обеспечивает чистоту отделения от макрокомпонентов. Пределы обнаружения элементов достигают  $1 \cdot 10^{-7}$ %. К описанному близко примыкает метод *термической сублимации* примесей СОЗ путем их непосредственного перехода из твердой матрицы в газовую фазу. Процесс сублимации возможен в том случае, когда вещество, нагретое до температуры ниже точки плавления, имеет достаточно высокое давление паров. Для ускорения его следует осуществлять в вакууме. Это удобно еще и потому, что удаляется кислород воздуха, который может окислять определяемые соединения.

#### 6.4. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Среди методов разделения и концентрирования, применяемых при определении СОЗ, широкое применение находит жидкостная экстракция – распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами [1,2,4,23,24]. Наиболее часто используются системы, в которых одной фазой является вода, а другой – органический растворитель. Многочисленный ассортимент экстрагентов позволяет найти удовлетворительное решение практически для любой задачи. Кроме того, для жидкостной экстракции не требуется сложное оборудование, достаточно делительной воронки или автоматического экстрактора непрерывного действия. Высокая степень извлечения определяемых соединений достигается также в перегонно-экстракционных устройствах (аппаратах Сокслета) при одновременной конденсации водяного пара и не смешивающегося с водой растворителя. Такие устройства применяются для извлечения ПХБ, ХОП, ПАУ, хлорфенолов и других соединений [7]. Важным преимуществом жидкостной экстракции является практически полное отсутствие влияния матрицы. По этой причине она является идеальным методом для разделения СОЗ на группы. Так, с помощью жидкостной экстракции проводят групповое разделение полярных и неполярных веществ, их разделение на кислые, нейтральные и основные. Однако разделение соединений внутри групп, как правило, происходит неселективно, поскольку энергия сольватации для большинства из них превышает энергию гидратации. Кроме того, коэффициенты распределения многих СОЗ не столь значительно отличаются друг от друга, чтобы добиться разделения при

однократной экстракции. Оптимальные условия экстракции создают путем выбора рН, температуры, времени контакта фаз, добавления высаливателей.

Экстрагент, обеспечивающий извлечение определяемого вещества из матрицы, выбирают в основном эмпирически. Экстрагенты, применяемые в жидкостной экстракции должны удовлетворять довольно жестким требованиям: количественно извлекать контролируемые компоненты, иметь малую растворимость в воде и достаточно высокую (не ниже 50 °С) температуру кипения. Плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности раствора, при этом он не должен реагировать с определяемыми веществами и компонентами пробы. Особенно важное условие – чистота экстрагента или возможность его сравнительно простой очистки до необходимой степени чистоты (промывкой, перегонкой, сорбцией и т.п.). В частности, широко используемый в качестве экстрагента гексан обычно содержит примеси углеводов С<sub>18</sub>–С<sub>30</sub>, метиловых эфиров жирных кислот, фталатов, для очистки которых требуются большие затраты времени и довольно сложные процедуры [3].

Как правило, выбирают систему с наивысшим коэффициентом распределения определяемого вещества. В порядке увеличения полярности органической фазы для облегчения выбора экстрагентов рекомендованы следующие экстракционные системы: гексан (циклогексан) – этанол + вода < бензол – метанол + вода < хлороформ – метанол + вода < этилацетат – вода < бутанол (бутанол-2) – вода и др. При изучении экстракции пестицидов было показано, что независимо от природы извлекаемого вещества (если оно, конечно, не имеет ярко выраженных кислотных или основных свойств) растворители по возрастанию экстрагирующей способности располагаются в ряд: предельные < непредельные < хлорпроизводные < ароматические углеводороды < простые эфиры < спирты < сложные эфиры < растительные масла [25]. Такая классификация обусловлена различной способностью органических растворителей к сольватации извлекаемых веществ. Наименее эффективно экстрагируют пестициды предельные углеводороды, образующие связи с ними за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Непредельные углеводороды, как и ароматические, вследствие дополнительного π-взаимодействия являются более эффективными экстрагентами. Еще большую экстракционную способность имеют хлорсодержащие углеводороды, образующие с пестицидами водородные связи, причем метилхлорид и хлороформ являются более эффективными экстрагентами, чем четыреххлористый углерод. По этой же причине хорошо извлекают пестициды спирты и эфиры, различная природа которых позволяет дифференцировать действие экстрагентов.

Микропримеси СОЗ обычно экстрагируют из 0,5–1 л воды несколькими порциями растворителя, конечный объем которого составляет 50–200 мл, при этом коэффициент концентрирования составляет 3–10 и лишь в отдельных случаях 20–100 (например, при извлечении ПХДД/ПХДФ из 20 л воды 1 л органического растворителя). Так, при определении бенз(а)пирена его трижды экстрагируют из воды бензолом из расчета 100 мл на 1 л воды, деля экстракт на три части [17]. Экстракцию проводят в делительных воронках при интенсивном встряхивании в течение 10 мин. Объединенный экстракт упаривают на водяной бане до 3 мл. По другой методике пробу воды объемом 250 мл переносят в делительную воронку и экстрагируют бенз(а)пирен трижды метиленхлоридом порциями по 30 мл [26]. Экстракт высушивают безводным сульфатом натрия и упаривают при пониженном давлении на ротационном испарителе при 40 °С до объема 10 мл. При извлечении из воды ПХДД/ПХДФ применяют смеси гексан – ацетон и гексан – метиленхлорид [15]. Экстракцию неполярных ХОП проводят гексаном или петролевым эфиром [7]. Для их количественного извлечения из 1–3 л воды достаточно трехкратной экстракции растворителем порциями по 75, 50 и 50 мл. Экстракционное извлечение СОЗ из больших объемов воды осуществляют в экстракторах непрерывного действия.

Особенно удобна жидкостная экстракция при извлечении из воды неполярных и малополярных веществ, присутствующих в водных растворах в неионизированной форме. В частности, ее применяют для группового извлечения ПАУ, фенолов. Одновременно достигается высокая степень их концентрирования и отделения от полярных веществ. В качестве примера в табл. 6.2 приведены характеристики некоторых методик экстракционного выделения ПАУ из воды [27]. Видно, что для извлечения ПАУ применяются неполярные или малополярные растворители. Хотя считается, что лучшие экстрагенты для ароматических соединений – это галогенсодержащие углеводороды ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ) и бензол, высокая эффективность при извлечении ПАУ достигается и при использовании гексана [7]. При этом соотношение объемов ( $V_B/V_0$ ) редко превышает  $10^2$ . Для проб с низким содержанием ПАУ достаточно 1–3 экстракций, а для сильно загрязненных образцов число повторных операций может составлять от 3 до 6. Фенолы (а также хлор- и нитропроизводные фенолов) из водных растворов экстрагируют метиленхлоридом [26] или изобутилацетатом [7].

Степень извлечения СОЗ может быть повышена за счет введения в водную фазу высаливателей и/или органических растворителей. В частности, при экстракции бенз(а)пирена диэтиловым эфиром в воду добавляют хлорид натрия до насыщения [17]. Высаливающее действие соли повышается с увеличением заряда катиона

**ТАБЛИЦА 6.2. Характеристики методик экстракционного выделения ПАУ из воды [27]**

Вода	Экстрагент	$V_B/V_0$ , мл/мл	$\tau$ , мин	$n$	R, %
Питьевая	Циклогексан	50/1000	2	3	85
Пластовая	Хлороформ	100/1000	30	6	100
Грунтовая	Гексан	200/1000	5	1	-
Пластовая сточная	То же	3/100	3	3–4	90
Речная	Петролейный эфир	100/1000	-	1	-
Морская	$CCl_4$	5/1000	-	1	90
Сточная	Дихлорметан	100/3000	3	3	98
	Диэтиловый эфир	100/300	30	> 3	-

металла. С применением высаливания извлекают также фенол и его производные [23]. Согласно теории, высаливание снижает растворимость органических веществ в воде. Количественно этот процесс описывается выражением [24]:

$$\lg(D/P_0) = KC,$$

где  $D$  – коэффициент распределения при экстракции вещества из солевого раствора;  $P_0$  – коэффициент распределения при экстракции из водного раствора;  $K$  – константа высаливания;  $C$  – молярная концентрация соли в водном растворе.

Обычно величина  $K$  не превышает 0,5. Кроме того, высаливатели заметно снижают влияние поверхностно-активных веществ, связывая последние в комплексные соединения.

Иногда применяют системы из двух несмешивающихся органических растворителей. Так, при определении пестицидов практическое применение нашли системы изооктан – диметилформамид и гексан – ацетонитрил [4]. Последнюю с большим успехом применяют для отделения хлорсодержащих соединений от липидов, так как ХОП хорошо растворяются в ацетонитриле, а липиды остаются в гексане. Для выделения ПАУ применяют систему циклогексан – нитрометан. Эффективность экстракции можно повысить, используя смешивающиеся растворители, образующие молекулярные комплексы. Последние фактически представляют собой третий растворитель, имеющий более высокую экстракционную способность.

Экстракцию следовых количеств СОЗ обычно проводят на специальном оборудовании, обеспечивающем высокую эффективность извлечения и хорошее разделение фаз даже при небольшом объеме одной из них. Как правило, стараются не применять дели-

тельные воронки, поскольку их недостатком является необходимость смазывания запорных кранов. Значительно удобней конические пробирки для центрифугирования, снабженные притертыми пробками. При экстракции из очень больших объемов воды ограниченным объемом органического растворителя, например гексана, фазы не встряхивают, а перемешивают, поскольку эффективность экстракции в этом случае не зависит от интенсивности встряхивания. Для таких же целей применяют различные механические устройства (в том числе центробежные), позволяющие ускорить процесс экстракции и повысить эффективность разделения. Иногда для улучшения разделения одну из жидких фаз замораживают и отделяют фильтрованием.

Жидкостную экстракцию применяют также для выделения СОЗ из биологических матриц, почв, донных отложений и пищевых продуктов. Главное, на что следует обращать внимание при выборе экстрагентов и условий экстракции, это избирательность и степень извлечения веществ. Экстрагенты должны обеспечивать высокие значения коэффициентов разделения макро- и микрокомпонентов, иметь достаточную емкость и быть селективными [21]. Лучшие условия экстракции создаются в аппаратах Сокслета при повышенной температуре с использованием смеси растворителей. Так, для извлечения ПХДД/ПХДФ из почвы ее обрабатывают смесью гексан – ацетон (4:1). Иногда применяют последовательную экстракцию несколькими растворителями, например, смесью метилхлорида с циклогексаном, а после этого – гексана с диметилсульфоксидом [5].

Для интенсификации процессов экстракции СОЗ из твердых образцов применяют микроволновое излучение [7]. По сравнению с экстракцией по Сокслету предложенный способ обеспечивает снижение расхода растворителей и сокращение времени экстракции с часов до минут. Однако при этом необходимо учитывать, что при повышенных температурах возможно протекание нежелательных процессов. В частности, методы подготовки проб при определении ПАУ должны исключать все виды температурного или какого-либо другого жесткого воздействия, особенно для таких объектов, как растительные и животные ткани, поскольку при пиролизе органического вещества всегда образуются эти соединения. Кроме того, температурное воздействие может привести к появлению смолистых продуктов и соответственно к потемнению экстрактов, что требует проведения процедур их осветления перед детектированием ПАУ. Необходимость применения мягких методов экстракции при определении стойких органических загрязнителей в биопробах обоснована в работах [5,15].

Хлоросодержащие пестициды из образцов растительного происхождения извлекают ацетонитрилом и ацетоном [7]. Для извле-

чения ХОП из растений, содержащих большие количества восков и липидов, лучше применять ацетон, а для образцов с большим содержанием пигментов – смесь гексана с изопропиловым спиртом (1:1). При экстракции пестицидов из почв используют ацетон, метанол, этилацетат, ацетонитрил и хлороформ. Присутствующая в почвах вода, как правило, облегчает экстракцию. Поэтому перед извлечением ХОП из почв последние рекомендуется увлажнить или обработать растворами кислот (щелочей). Обычно используют хорошо растворимые в воде растворители (метанол, ацетон, ацетонитрил и др.) или их смеси с полярными жидкостями, тогда как при экстракции из воды в основном применяют не смешивающиеся с водой органические растворители. Следует подчеркнуть, что степень извлечения СОЗ из твердых образцов зависит от прочности их связей с белками и другими составляющими субстратов.

Фенолы из почв экстрагируют ацетонитрилом [23,24]. Металлоорганические соединения олова из тканей рыб экстрагируют толуолом, а из почв – раствором трополона (циклического кетона) в эфире [7]. Другая методика определения оловоорганических соединений основана на их извлечении из донных отложений смесью метанола и соляной кислоты. Большинство малолетучих СОЗ можно быстро и достаточно полно извлечь из почв горячей водой под высоким давлением (*субкритической водой*).

## 6.5. ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Метод подготовки проб, основанный на процессах распределения вещества между фазами в результате сорбционных или ионообменных взаимодействий, называют *твердофазной экстракцией* (ТФЭ). В основном его применяют для быстрого извлечения СОЗ из воды. При этом пробу большого объема пропускают через сравнительно небольшое количество твердой фазы, а затем десорбируют сконцентрированные соединения малым объемом растворителя. В зависимости от объема пробы и свойств определяемого вещества твердофазная экстракция может быть проведена либо с помощью *картриджей* (патронов, заполненных сорбентами), либо на *мембранных дисках*. Картриджи широко используют во многих лабораториях, что позволило автоматизировать процедуры пробоподготовки, поскольку они значительно упростились. Многие стандартные методики определения малолетучих веществ, которые первоначально были рассчитаны на применение жидкостной экстракции, модернизированы в расчете на твердофазную экстракцию. Значительно чаще этот метод стал использоваться и в стандартных российских методиках [28].

Как и колоночная хроматография, метод твердофазной экстракции базируется на специфических взаимодействиях выделяе-

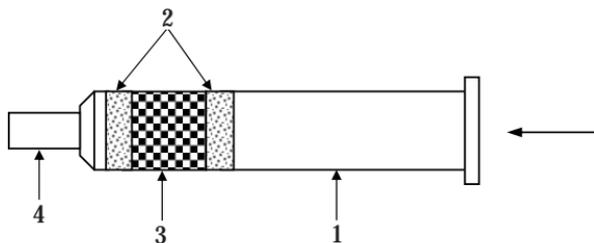


Рис. 6.4. Сорбционный патрон для ТФЭ:

1 – трубка из полипропилена; 2 – пористые фильтры; 3 – сорбент на основе силикагеля; 4 – выход элюента

мых компонентов с сорбентом (ионообменником) при пропускании раствора через патрон со сравнительно малым количеством твердой фазы, что в свою очередь влечет меньший расход растворителя для последующей десорбции сконцентрированных соединений и устраняет необходимость упаривания. Если матрица представляет собой многокомпонентную систему, требующую детального исследования, применение ТФЭ позволяет провести фракционирование пробы. На последовательно соединенных патронах можно одновременно выделять и разделять соединения различных классов: органические и неорганические, полярные и неполярные, ионные и т.д. Твердофазная экстракция позволяет более широко варьировать природу и силу специфических взаимодействий между сорбентом и компонентами матрицы по сравнению с жидкостной экстракцией, вследствие чего повышается избирательность выделения определяемых соединений.

Сорбционные патроны представляют собой разъемные капсулы из полиэтилена, полипропилена или фторопласта, заполненные гидрофобными сорбентами на основе активных углей, полимеров или силикагелей с привитыми алкильными, фенильными и нитрильными группами (рис. 6.4). Выпускают также патроны для ионообменной ТФЭ, содержащие сорбенты с привитыми аминными, аммониевыми и карбоксильными группами. Если первые применяют для выделения нейтральных органических соединений, то вторые – для извлечения органических кислот и оснований, а также катионов тяжелых металлов.

Одним из основных достоинств сорбционных патронов является высокая скорость сорбции и десорбции, что позволяет работать при повышенных скоростях элюирования анализируемого раствора или десорбирующего растворителя через слой сорбента. Однако следует учитывать, что емкость сорбентов на основе химически модифицированных силикагелей заметно ниже, чем полимер-

ных аналогов, хотя вполне достаточна для концентрирования микропримесей. При групповом выделении СОЗ необходимо предварительно определить емкость патрона «до проскока» по исследуемому загрязнителю. Это особенно важно при определении следовых количеств веществ с высокой токсичностью, канцерогенностью или способных накапливаться в живых организмах, вызывая мутации.

Выпускается широкий ассортимент патронов, различающихся конструктивно и природой сорбента. Наиболее известны сорбционные патроны «Sep-Pak» производства фирмы «Waters Ass.», «Bakerbond SPE» – фирмы «J.T. Baker», «Bond Elute», «Chem. Elute» и «Tox Elute» – фирмы «Analytchem. Intern.». В нашей стране подобные патроны выпускаются под названием «ДИАПАК». Их заполняют химически модифицированными силикагелями. В табл. 6.3 приведен перечень патронов «ДИАПАК» с краткой характеристикой сорбентов и указанием областей применения [7].

Методика ТФЭ и выбор патрона в значительной степени обусловлены свойствами определяемых веществ и составом матрицы. При проведении ТФЭ можно осуществлять три варианта пробоподготовки:

- мешающие вещества удерживаются сорбентом, а определяемые соединения проходят через патрон;
- определяемые соединения концентрируются в патроне, а мешающие вещества проходят через него;
- мешающие вещества и определяемые соединения удерживаются сорбентом, но могут быть разделены при фракционном элюировании растворителями.

Выше отмечалось, что ТФЭ имеет много общего с хроматографией. По аналогии с последней, методы концентрирования с помощью ТФЭ можно классифицировать на нормально-фазовые, обращенно-фазовые, ионообменные, комплексообразующие и эксклюзионные. Для концентрирования и извлечения неполярных соединений наиболее удобен метод обращенно-фазовой экстракции, когда сорбент имеет меньшую полярность, чем анализируемый раствор. Например, для выделения ПХБ из сточных вод применяют пористые стеклянные диски (толщина 90 мм, диаметр пор 1 мкм), модифицированные октадецилом [29]. Они имеют высокую адсорбционную способность по отношению к ПХДД/ПХДФ и ПХБ, которые извлекаются из слоя сорбента толуолом. Для этих же целей применяют патроны «Sep-Pak» [30], стеклянные микроколонки с сорбентом  $C_{18}$  [31] и диски «Empore» на основе сополимера  $C_{18}$ -стиролдивинилбензола [32].

Широкий выбор элюирующих растворителей и их смесей, состоящих из двух и более компонентов, позволяет селективно десорбировать сконцентрированные соединения. Так, полибромиро-

**ТАБЛИЦА 6.3. Характеристики патронов ДИАПАК для концентрирования органических веществ из водных проб [7]**

Название патрона	Характеристика сорбента	Область применения
ДИАПАК Силикагель	Гидрофильный слабокислый сорбент	Адсорбционная ТФЭ
ДИАПАК C <sub>1</sub>	Гидрофобный сорбент с привитыми метильными группами	Обращенно-фазовая ТФЭ
ДИАПАК C <sub>8</sub>	Гидрофобный сорбент с привитыми октильными группами	То же
ДИАПАК C <sub>16</sub>	Гидрофобный сорбент с привитыми гексадецильными группами	
ДИАПАК Фенил	Гидрофобный сорбент с привитыми фенильными группами	
ДИАПАК Диол	Гидрофильный нейтральный сорбент с привитыми диольными группами	Нормально-фазовая ТФЭ
ДИАПАК Амин	Слабоосновной анионообменник с привитыми H <sub>2</sub> N-группами	Нормально-фазовая и анионообменная ТФЭ
ДИАПАК ДЕАЕ	Слабоосновной анионообменник с привитыми третичными аминогруппами	Анионообменная ТФЭ
ДИАПАК TA	Слабоосновной анионообменник с привитыми четвертичными аммониевыми группами	То же
ДИАПАК Карбокси	Слабокислый катионообменник	Катионообменная ТФЭ
ДИАПАК Сульфо	Сильнокислый катионообменник	То же
ДИАПАК ИДК	Комплексообразующий сорбент с привитой иминодиуксусной кислотой	Комплексообразующая ТФЭ ионов металлов

ванные дибензодиоксины и дибензофураны легко смываются смесью метиленхлорида с гептаном (1:1). Хлорсодержащие пестициды (ДДТ, ГХБ, ГХЦГ и др.) элюируют последовательно гексаном, смесью гексана с эфиром, а затем метанолом [33]. Перечень веществ, для которых применим метод обращенно-фазовой экстракции, охватывает практически все классы органических загрязнителей: углеводороды, хлорфенолы, фталаты, полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, хлорпарафины и др. Так, фталаты экстрагируют из питьевой воды в патроне с 0,5 г силикагеля C<sub>18</sub> и элюируют сконцентрированные вещества смесью метиленхлорида с метанолом (1:1) [7]. Фенолы извлекают из загрязненной воды в патроне с активным углем и смывают хлороформом [34].

Для концентрирования и выделения полярных соединений помимо обращенно-фазовой применяют нормально-фазовую экстракцию, когда сорбент более полярен, чем раствор, в котором находится определяемое вещество. В качестве растворителей для матриц в этом случае используют гексан, циклогексан, хлороформ, метилхлорид, а в качестве сорбентов – силикагели, которые способны адсорбировать полярные соединения [7].

Ионные соединения также можно сконцентрировать и очистить с помощью ТФЭ. В этом случае применяют патроны с анионо- и катионообменными сорбентами различной силы. В частности, разработана методика определения аминной соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в почвах, основанная на ее извлечении из 0,5 моль/л раствора  $\text{NaHCO}_3$  анионообменной мембраной [35]. Однако десорбция ионных соединений органическими растворителями затруднена и бывает неполной, что приводит к ограничению из-за низкой устойчивости ионитов при высокой температуре. Поэтому определяемые вещества элюируют из ионообменных патронов водными или водно-органическими растворами с  $\text{pH} < \text{pK}_a - 2$  (для кислот) и  $\text{pH} > \text{pK}_a + 2$  (для оснований). При этих значениях  $\text{pH}$  либо сорбент, либо определяемые соединения нейтрализуются и извлекаются из патрона. Большое влияние на ионный обмен оказывает природа противоиона сорбента. Для катионообменных патронов в качестве противоионов предпочтительно использовать  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , а для анионообменных –  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , реже  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Для твердофазной экстракции токсичных металлов применяют патроны, содержащие привитые комплексообразующие группы, которые образуют комплексы различной устойчивости с ионами переходных металлов. Это позволяет при варьировании  $\text{pH}$  осуществлять их избирательное или групповое концентрирование. В качестве матриц для иммобилизации комплексообразователей используют кремнеземы, целлюлозу, сефадексы, полимеры и др. В частности, соединения **Pb** из водных растворов концентрируют на амберлите ХАД-2, модифицированном ализариновым **S**. Для разделения и концентрирования катионов металлов применяют также силикагели с иммобилизованными карбоксильными и иминоацетатными группами и с 8-оксихинолином. Их достоинством является слабое сродство к ионам щелочных металлов. Ртуть и ее чрезвычайно токсичные органические соединения выделяют на сорбентах с иммобилизованными дитиоацетальными производными. При извлечении  $\text{Hg}^{2+}$  из морской воды эффективность экстракции достигает 90-100 %.

Методика выполнения ТФЭ включает, как правило, следующие операции:

- активация патронов – промывка подходящими растворителями или их смесью (ионообменные сорбенты промывают растворами электролитов и буферными смесями);
- кондиционирование – промывка патронов растворителем, в котором растворена матрица;
- пропускание анализируемого раствора;
- продувка патрона инертным газом или его промывка растворителем для удаления остатков анализируемого раствора;
- элюирование сконцентрированных веществ.

Следует учесть, что при активации патронов смесями растворителей необходимо применять только те из них, которые смешиваются между собой. Кроме того, они должны смешиваться с кондиционирующим растворителем. В противном случае между стадиями активации и кондиционирования вводят промежуточную операцию – промывку патрона небольшим количеством растворителя, хорошо смешивающегося с обоими агентами. После активации или кондиционирования нельзя допускать высыхания патрона и попадания в него пузырьков воздуха. Для этого после кондиционирования патрон либо сразу же используют для работы, либо закрывают герметично заглушками с обоих концов. Определенные ограничения накладывает и метод анализа. Так, при применении газовой хроматографии нельзя анализировать пробы, содержащие растворы солей, а в отдельных случаях, и следы влаги. Если используют ВЭЖХ, то для элюирования определяемых веществ нельзя применять растворители, не смешивающиеся с подвижной фазой.

Все растворители и растворы должны быть отфильтрованы на мембранном фильтре с диаметром пор < 0,5 мкм. Скорость пропускания пробы через патрон в большинстве случаев не должна превышать 5–10 мл/мин, а объем пробы – 1000 мл. Объем элюирующего растворителя обычно составляет 1–5 мл. Желательно, чтобы анализируемый раствор вводился в патрон порциями по 0,5 мл, причем первую порцию следует задержать в патроне на 1–2 мин для установления равновесия. Раствор вводят в патрон шприцом или с помощью водоструйного насоса, подсоединенного к нижнему штуцеру, либо за счет гидростатического давления (самотеком). В последнее время для этих целей применяют перистальтические насосы, позволяющие существенно ускорить процесс твердофазной экстракции.

## 6.6. СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) – метод подготовки проб, в котором определяемые вещества извлекаются сверхкритическими жидкостями (флюидами) [36,37]. В основном



Рис. 6.5. Диаграмма состояния растворителя в зависимости от температуры и давления

СФЭ применяют для избирательного выделения микрокомпонентов из твердых матриц (растительные и животные ткани, пищевые продукты, почвы), а также для экстракции летучих веществ из сорбционных трубок (картриджей, патронов, мембранных дисков), заполненных Тенаксом С, активными углями, пенополиуретаном и др., при анализе воды и воздуха. По сравнению с обычными растворителями флюиды имеют более высокие транспортные свойства (примерно в 100 раз выше), низкую плотность и вязкость (промежуточные между жидкостями и газами), что способствует быстрой экстракции и разделению фаз. Растворяющая способность флюидов может изменяться в широком диапазоне за счет изменения давления и температуры.

На рис. 6.5 изображена диаграмма состояния растворителя в зависимости от температуры и давления [7]. С увеличением давления плотность флюида возрастает и, следовательно, увеличивается его растворяющая способность. Изменяя давление можно экстрагировать вещества из пробы по группам (фракциям, классам, видам и пр.), т.е. фракционировать загрязнители. При соответствующем выборе условий и их регулировании становится возможной селективная экстракция даже тех веществ, которые трудно поддаются разделению в условиях жидкостной экстракции, поскольку растворимость большинства соединений в обычных жидкостях и флюидах зачастую различается на порядок. Однако основное преимущество СФЭ в том, что отпадает необходимость в органических растворителях, применяемых в традиционных методах.

В табл. 6.4 приведены характеристики сверхкритических жидкостей, различающихся по размерам и полярности молекул.

ТАБЛИЦА 6.4. Характеристики растворителей, применяемых в СФЭ [5]

Растворитель	Температура кипения, °С	Критическая температура, °С	Критическое давление, атм	Критическая плотность, г/см <sup>3</sup>
Этилен	-103,7	9,2	49,7	0,218
Этан	-88,6	32,3	48,1	0,203
Закись азота	-88,5	36,5	71,7	0,450
Диоксид углерода	-78,5	31,3	72,9	0,448
Пропан	-42,1	96,7	41,9	0,217
Аммиак	-33,4	132,4	112,5	0,235
Трифторхлорметан	31,2	28,0	38,7	0,579
Пентан	36,1	196,6	33,3	0,232

Особый интерес вызывает CO<sub>2</sub>, который позволяет достичь больших степеней извлечения многих СОЗ при умеренном температурном воздействии [38-40]. Нельзя не учитывать и такое достоинство CO<sub>2</sub>, как доступность в чистом виде и возможность сброса в атмосферу без заметного вреда для окружающей среды. Иногда к нему добавляют модификаторы (воду, метиловый спирт, пропиленкарбонат и др.), которые повышают избирательность экстракции, изменяя растворяющую способность флюида. Дополнительными преимуществами сверхкритического CO<sub>2</sub> является его низкая стоимость, инертность, негорючесть и нетоксичность.

Экстракцию проводят в специальных сосудах высокого давления, которые можно нагревать в пределах 5–80 °С и подвергать давлению до 700 атм. В сосуды помещают исследуемые образцы и заполняют CO<sub>2</sub> в сверхкритическом состоянии (плотность сверхкритического CO<sub>2</sub> 0,7–1,0 г/см<sup>3</sup>, время нахождения в сосуде 5–10 мин), который растворяет определяемые вещества. Затем поток флюида направляют во второй нагретый сосуд, где он расширяется до давлений ниже критического (например, 65–70 атм). При этом растворимость экстрагированных соединений резко падает, и они осаждаются или поглощаются растворителем в сборной колбе емкостью 15–20 мл. После этого не содержащий растворенных компонентов CO<sub>2</sub> сжижают в конденсаторе-приемнике и повторяют операцию до тех пор, пока не будет достигнуто полное извлечение определяемых соединений. Процесс можно проводить при постоянном давлении, изменяя температуру на стадии осаждения, либо применяя другие способы выделения примесей из экстракта. В случае летучих соединений для повышения эффективности улавливания примесей в конденсатор-приемник (ловушку) помещают модифицированные силикагели-С<sub>18</sub> или полимерные сорбенты. Из

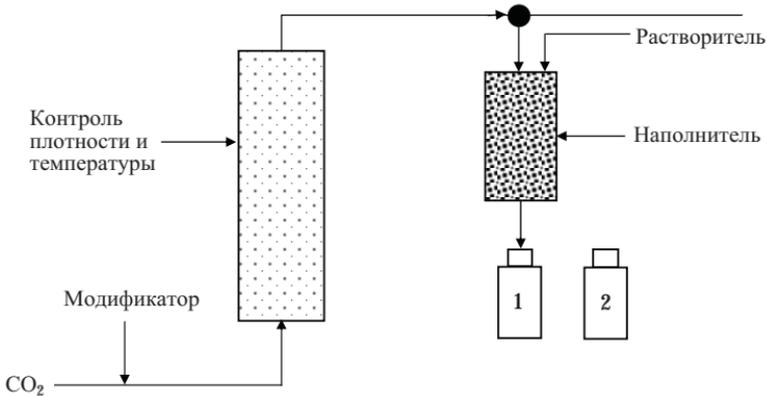


Рис. 6.6. Схема устройства для СФЭ

ловушки примеси извлекают растворителями или методом термодесорбции.

Выбор оптимальных условий СФЭ определяется природой лимитирующих стадий. Если скорость экстракции лимитируется скоростью диффузии извлекаемых веществ из глубины матрицы к ее поверхности, то частицы пробы должны иметь малый размер, а температура должна быть по возможности высокой, но не вызывать деструкции экстрагируемых соединений. Однако не следует слишком измельчать пробу, поскольку могут возникнуть проблемы с распределением растворителя в объеме образца. Необходимо также контролировать вязкость флюида – чем она меньше, тем выше скорость экстракции. При высоких скоростях диффузии растворенных веществ скорость экстракции пропорциональна площади поверхности границы раздела фаз.

СФЭ применяют для извлечения малолетучих СОЗ (ХОП, ПХБ, ПАУ, ПХДД/ПХДФ) из почв и воды [5,7], сорбционных патронов [41], растительных масел, морских отложений, тканей растений, животных и человека [42,43]. В частности, при определении в рыбе ХОП и ПХБ их извлекали диоксидом углерода (50 мл) с плотностью  $0,9 \text{ г/см}^3$  (300 атм, 50 °С). Чаше других методов СФЭ используют при определении следовых количеств ХОП, ПХБ и ПАУ в почвах и атмосферной пыли. В работе [44] проведено сравнение СФЭ и экстракции в аппаратах Сокслета при определении ПХДД/ПХДФ в золе. Установлено, что степень извлечения методом СФЭ составляет от 42 до 64 % и превышает значения, полученные при стандартных процедурах пробоподготовки. СФЭ относится к наиболее эффективным методам извлечения малых коли-

ществ металлоорганических соединений из донных отложений. В качестве флюидов применяют как традиционный  $\text{CO}_2$ , так и  $\text{CO}_2$  с добавкой метанола.

Схема на рис. 6.6 иллюстрирует способы обеспечения селективности, применяемые в современных приборах СФЭ. Селективность обеспечивается за счет использования полярных и неполярных модификаторов подвижной фазы, контроля за плотностью и температурой сверхкритической жидкости в ходе экстракции, выбора наполнителя ловушки и, наконец, выбора растворителя для извлечения определяемых соединений из сорбента.

СФЭ достаточно давно используют для извлечения ценных компонентов из растений, например кофеина из кофе. Однако в аналитических целях ее стали применять сравнительно недавно. Особый интерес вызывает возможность сочетания СФЭ с хроматографическими методами [45]. При этом сверхкритический экстрактор можно сочетать с хроматографом по типу «off-line» или «on-line» (в первом случае они работают независимо друг от друга, а во втором – соединены между собой). С внедрением устройств для автоматического отбора проб после СФЭ и их ввода в хроматограф различия между этими вариантами фактически исчезли или стали незначительными.

## 6.7. ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ. СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ

Газовая экстракция относится к самым популярным способам подготовки проб при определении легколетучих соединений в воде. Этот метод применяют для извлечения малых количеств неполярных летучих  $\text{CO}_3$  (хлорбензолы, ароматические соединения, галогеноуглеводороды и др.) перед их газохроматографическим определением, а также для определения в воде следов токсичных соединений ртути и олова [46]. Продуваемый через пробу воды инертный газ захватывает летучие вещества, которые улавливают сорбентами (Тенакс С, активные угли и др.) или конденсируют в криогенной ловушке. Далее сконцентрированные примеси десорбируют в десорбционной камере, снабженной мощным нагревательным устройством. Схема устройства для газовой экстракции загрязнителей по методу замкнутой петли и их сбора в ловушке с последующей термодесорбцией приведена на рис. 6.7.

С помощью такого устройства  $\text{CO}_3$  могут быть определены в питьевой воде в очень низких концентрациях – на уровне нг/л и ниже. Газ циркулирует в течение 60–90 мин через пробу воды, обычно нагретую до 50–60 °С, и через ловушку, содержащую небольшое количество сорбента. Сконцентрированные летучие вещества извлекают термодесорбцией или экстрагируют сероуглеродом,

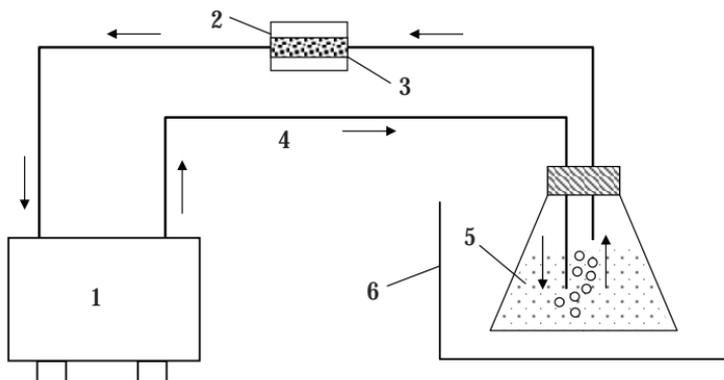


Рис. 6.7. Схема устройства для газовой экстракции загрязнителей из воды по методу замкнутой петли [7]:

1 - насос; 2 - ловушка; 3 - сорбент; 4 - направление потока газа;  
5 - проба воды; 6 - термостат

метиленхлоридом и другими растворителями [26]. Эту систему можно использовать также для газовой экстракции летучих СОЗ из пищевых продуктов, лекарственных препаратов и спиртных напитков.

Следует учесть, что в процессе пробоподготовки вместе с потоком выдуваемого инертного газа в ловушке накапливается влага, которая может отрицательно сказаться на аналитическом сигнале при последующем хроматографическом определении. Поэтому ее удаляют из потока газа с помощью адсорбентов, эффективно поглощающих воду, например цеолитов. Можно воспользоваться и другой системой осушки – установить патрон с осушителем на выходе из сосуда с водой, через который пропускают газ (азот, гелий и др.). Однако при этом часть СОЗ может поглотиться в осушительном патроне. Поэтому осушитель выбирают с учетом состава анализируемой смеси. Чаще всего для этой цели используют хлорид кальция и карбонат калия или цеолит 3А, которые практически не поглощают летучие органические соединения и хорошо задерживают воду.

Наряду с жидкостной экстракцией для извлечения СОЗ из сорбционных трубок применяют термодесорбцию. Она позволяет примерно в 200 раз снизить нижнюю границу определяемых концентраций. Однако при высоких температурах (200–250 °С) повышается вероятность протекания химических реакций, искажающих состав пробы [7]. Тем не менее, термодесорбция очень распространена, особенно в хроматографическом анализе. Сорбционные труб-

ки обычно содержат несколько слоев сорбентов, улавливающих различные органические вещества. При этом низкомолекулярные соединения проходят через начальные слои, но улавливаются последующими. Каждый слой сорбента дополняет следующий, увеличивая эффективность извлечения. Важно подобрать такие сорбенты, чтобы они не затрудняли последующую термодесорбцию загрязнителей. В российских методиках, применяемых в анализе вод и использующих газовую экстракцию, в качестве сорбентов рекомендованы Тенаксы С и ТА, полимерные смолы типа ХАД, силикагели и активные угли, реже – их смеси [7,28].

Газовую экстракцию применяют также для извлечения загрязнителей из почвы [7]. Образец почвы помещают в стеклянный или стальной контейнер и нагревают до 150–300 °С с одновременным пропуском через контейнер азота или гелия и улавливают смеси в сорбционной трубке с одним или несколькими сорбентами. Затем трубку помещают в термодесорбционное устройство газового хроматографа или хромато-масс-спектрометра и анализируют смесь загрязнителей. Разработаны специальные приборы для автоматического газохроматографического анализа загрязнителей почв, позволяющие определять до 16 летучих органических соединений с концентрацией на уровне мкг/кг.

Аналогичным образом определяют состав газов, выделяющихся из полимерных упаковок [47,48]. Образцы полимеров нагревают в стеклянных емкостях при температуре, определяемой условиями их эксплуатации. В частности, в полимерах, применяемых для упаковки пищевых продуктов, были обнаружены и идентифицированы более 20 летучих органических соединений, в том числе винилхлорид, ароматические и хлорсодержащие углеводороды, фталаты и другие вещества. Метод пригоден для определения летучих СОЗ в подсолнечном масле, алкогольных напитках, лекарственных препаратах, а также в крови.

При определении летучих веществ в таких объектах как вода, почва, полимеры и др. широко используют *парофазный анализ* (ПФА). В *статическом парофазном анализе* пробу воды (почвы) помещают в специальный сосуд, плотно его закрывают и термостатируют для того, чтобы перевести летучие соединения в газовую фазу. После установления равновесия между жидкой (твердой) и газовой фазами отбирают определенный объем газовой фазы и вводят его с помощью шприца или через петлю газового крана в хроматограф (рис. 6.8 а).

Для увеличения чувствительности определений применяют *динамический парофазный анализ*, в ходе которого равновесие между фазами смещается вследствие продувки через сосуд инертного газа. Выдуваемые компоненты концентрируют в сорбционной трубке или улавливают в криогенной ловушке и после термодесор-

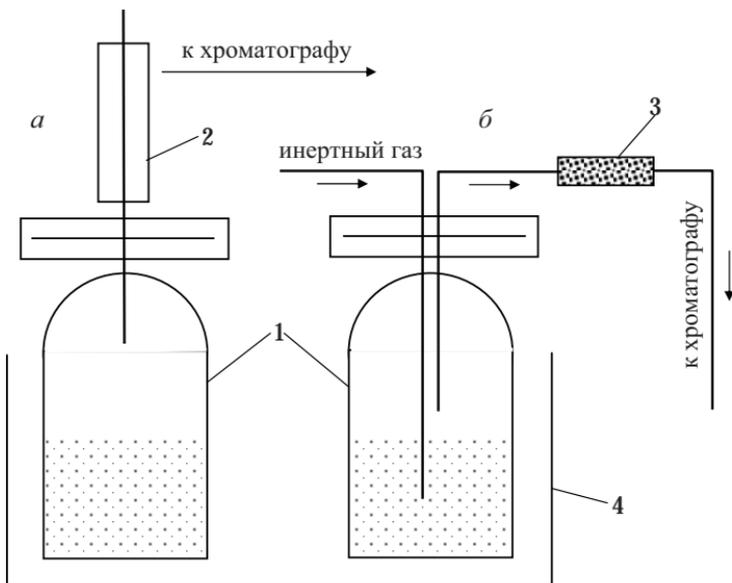


Рис. 6.8. Схемы устройств для статического (а) и динамического (б) парофазного анализа:

1 – сосуды с образцами; 2 – шприц; 3 – концентратор; 4 - термостат

бции вводят в газовый хроматограф (рис. 6.8 б). Если статический парофазный анализ применяют для анализа образцов, содержащих  $\text{CO}_2$  на уровне мг/л (мг/кг), то динамический вариант позволяет проводить их определение на уровне мкг/л (мкг/кг).

Динамический парофазный анализ по своей сути близок к газовой экстракции, однако в этом варианте поток газа, продуваемый через сосуд с образцом, не циркулирует в замкнутом пространстве, и устройство имеет более простую конструкцию. Поэтому парофазный анализ относится к наиболее простым, удобным, быстрым и эффективным способам пробоподготовки при определении летучих  $\text{CO}_2$ . На его основе разработаны стандартные методики анализа вод в России [7,17,28,49,50] и в других странах [26,51].

## 6.8. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

К хроматографическим методам разделения и концентрирования относят процессы распределения вещества между подвижной (жидкой или газовой) и неподвижной (твердой или жидкой) фаза-

ми. На хроматографии базируется большинство современных методов пробоподготовки и анализа СОЗ, особенно при определении следовых количеств [4]. Среди них наибольшее распространение получила *жидкостная хроматография*, в основе которой лежит распределение вещества между неподвижной твердой и подвижной жидкой фазами. Существуют различные виды взаимодействий между разделяемыми соединениями и твердой фазой: адсорбция, ионный обмен, гель-фильтрация и др. В наиболее часто применяемой *адсорбционной хроматографии* разделение составных частей пробы достигается за счет различной полярности органических веществ. При этом компоненты пробы адсорбируются на поверхности твердой фазы и удерживаются на ней вследствие образования нековалентных (например, водородных или гидрофобных) связей или за счет сил Ван-дер-Ваальса. В *ионообменной хроматографии* с твердым ионообменником взаимодействуют противоположно заряженные ионы (органические и неорганические) из подвижной фазы, в *гель-хроматографии* в качестве неподвижной фазы применяют гели, содержащие поры определенного диаметра. Молекулы, размер которых больше диаметра пор, не могут проникнуть внутрь геля. Поэтому при прохождении подвижной фазы в первую очередь элюируются соединения с молекулами больших размеров, например, высокомолекулярные соединения.

Для выделения СОЗ с помощью колоночной хроматографии применяют различные сорбенты: силикагели, оксид алюминия, силикат магния, фосфат кальция, активные угли, целлюлозу, полимерные смолы и др. Классическим примером может служить метод разделения ХОП и ПХБ на силикагелях [26,52]. Хорошие результаты получены при использовании двух колонок, заполненных оксидами алюминия и кремния (рис. 6.9). Для удаления остаточных количеств воды наряду с сорбентами в каждую колонку добавляют по 0,2 г безводного сульфата натрия.

Выделение и разделение ПАУ осуществляют на двух колонках, заполненных силасорбом-CN с размером частиц 9 мкм [53]. В качестве элюента применяют гексан. После внесения в первую колонку (150 × 4 мм) экстракта и подачи элюента в течение шести минут в приемник поступает суммарная фракция ПАУ. Сопутствующие полярные примеси остаются на сорбенте. Затем фракцию ПАУ вносят во вторую колонку (250 × 4 мм). В течение 15 мин она разделяется на составляющие. При использовании селективных систем детектирования для анализа может быть достаточно только суммарной фракции. В частности, при определении ПАУ методом ВЭЖХ хроматографическую колонку с внутренним диаметром 10 мм заполняют 10 г густой суспензии активированного силикагеля в гексане, а сверху помещают слой из 2 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [26]. Экстракт вносят в колонку и элюируют неполярные примеси 40 мл гексана.

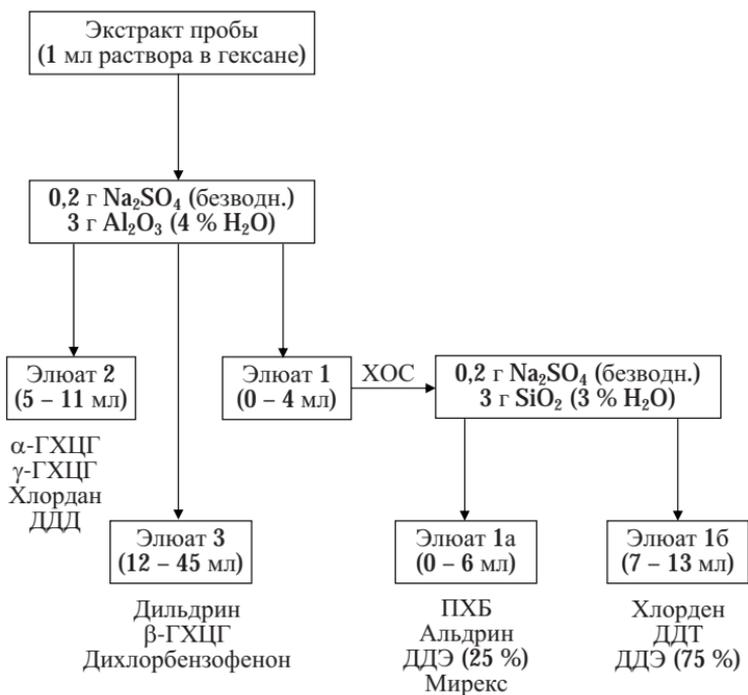


Рис. 6.9. Схема разделения хлорорганических соединений (ХОС) на фракции методом колоночной жидкостной хроматографии

ПАУ выделяют элюированием 120 мл смеси гексан-метиленхлорид (80 : 20).

Очистку экстрактов ПХДД и ПХДФ от мешающих примесей осуществляют на колонках с силикагелем, оксидом алюминия, активным углем и цеолитами [15] (рис. 6.10). Силикагель и оксид алюминия служат для удаления преимущественно полярных соединений, а активный уголь и цеолиты – неполярных. «Грязные» пробы (экстракты почв, донных отложений, сточных вод и т.п.) предварительно очищают с помощью гель-хроматографии, которая позволяет удалить высокомолекулярные соединения. Выбор растворителя для элюирования ПХДД/ПХДФ зависит от свойств сорбента. Обычно применяют смесь метиленхлорида с гексаном в объемном соотношении от 20:80 до 50:50. При очистке на активных углях мешающие примеси вымывают последовательно гексаном, смесями метиленхлорида с циклогексаном (1:1) и метиленхлорида

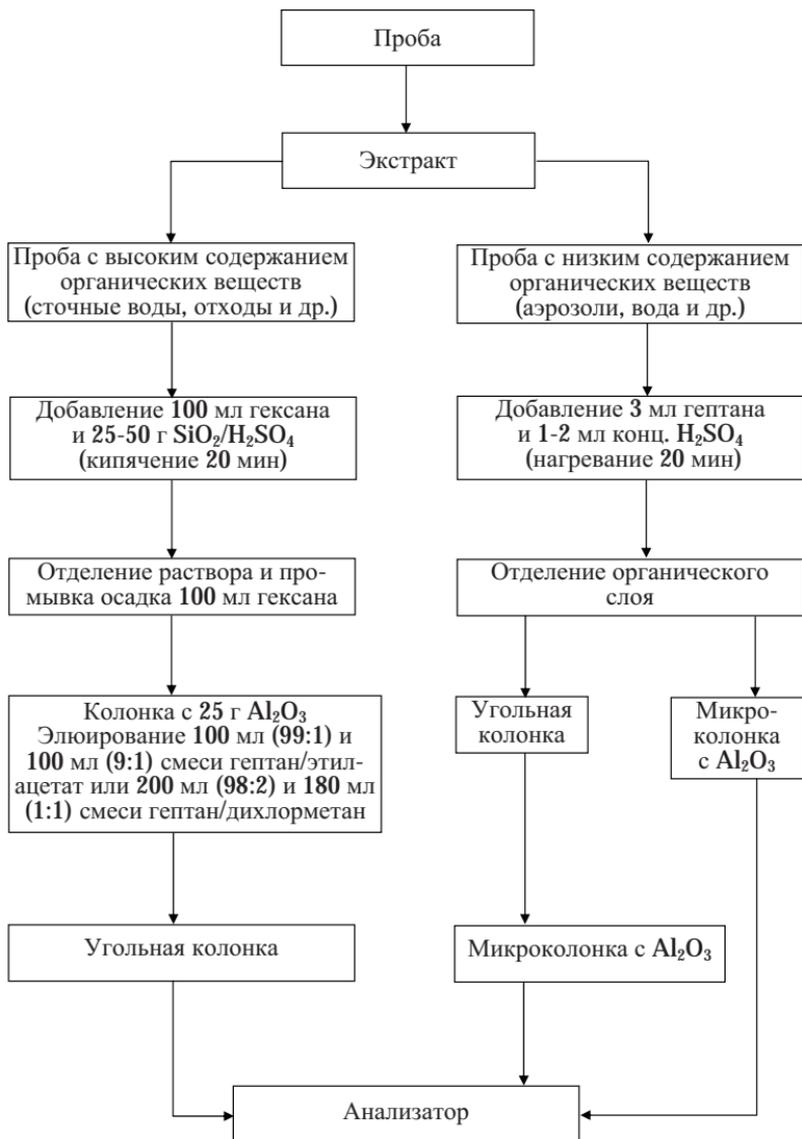


Рис. 6.10. Схема очистки пробы при определении ПХДД/ПХДФ [15]

с метанолом и толуолом (15:4:1). Полихлорированные дибензодиксины и дибензофураны вымывают толуолом.

Существенное влияние на эффективность разделения оказывает равномерность заполнения колонки сорбентом. Применение находят два способа: сухой и суспензионный. Второй способ применяют в тех случаях, когда размер частиц сорбента меньше 30–50 мкм. Суспензию готовят в подходящем растворителе, контакт с которым не изменяет свойств сорбента, и вводят в колонку под давлением с высокой скоростью. Общие принципы способов заполнения, выбора высоты и диаметра колонок достаточно подробно рассмотрены в литературе [54–56]. В настоящее время наблюдается тенденция к переходу на микроколонки диаметром 1 мм и меньше. В частности, развивается капиллярный вариант колоночной хроматографии. В этом случае неподвижную жидкую фазу наносят в виде тонкой пленки на стенки колонки. Толщина пленки равна 1–5 мкм при диаметре капилляра от 20 до 250 мкм [57]. Основные ограничения для таких колонок связаны с их малой вместимостью; масса разделяемых веществ не превышает микрограммовых количеств, а объем пробы – долей микролитра.

В продажу поступают подготовленные к работе колонки различных типов. Однако они имеют довольно высокую стоимость. Поэтому проблема заполнения колонок непосредственно в лаборатории остается весьма актуальной, поскольку трудно добиться хорошей воспроизводимости характеристик колонок из-за влияния на них свойств поверхности сорбента и способов его активации, размеров частиц, примесей воды, растворителей, условий хранения и т.п. Кроме того, практически все сорбенты в большей или меньшей степени склонны к вымыванию в процессе работы.

Наряду с колоночной жидкостной хроматографией для разделения СОЗ в аналитической практике довольно часто применяют тонкослойную хроматографию (ТСХ) на оксиде алюминия и силикагелях [19]. Этот метод дает вполне удовлетворительные результаты при анализе биологических объектов, в которых содержание определяемых веществ относительно высокое. Так, определение ПАУ в тканях растений и животных, пищевых продуктах, почвах проводят на пластинках «Силуфол» [53]. Применяют подвижные фазы из смесей растворителей: для аэрозолей – смесь петролейного эфира и бензола в соотношении 8:2, а для почв и растений – сначала смесь бензола, этилформиата и муравьиной кислоты в соотношении 75:24:1, а затем смесь гептана, бензола и хлороформа в соотношении 2:4:4. При определении ПАУ в поверхностных водах в качестве подвижной фазы применяют смесь петролейного эфира, СС<sub>4</sub> и уксусной кислоты в соотношении 70:28:2. Однако для количественных определений ПАУ, даже при использовании денситометров, этот метод не удовлетворяет нормативным требованиям из-

за недостаточной воспроизводимости результатов. Как правило, ТСХ применяют лишь для оценки содержания ПАУ в природных объектах и их качественного обнаружения.

Техника эксперимента в ТСХ достаточно простая [58]. Каплю раствора, содержащего разделяемые вещества, наносят на пластинку. Край последней помещают в камеру с подвижной фазой, служащей проявителем. Исходная смесь, перемещаясь вслед за восходящим или нисходящим фронтом подвижной фазы, разделяется на ряд пятен, каждое из которых соответствует тому или иному определяемому веществу. При этом быстрее перемещаются хуже сорбирующиеся вещества. К достоинствам ТСХ относится также возможность двухмерной схемы разделения; пластинку последовательно обрабатывают двумя растворами, подаваемыми во взаимно перпендикулярных направлениях. По окончании разделения возможны самые разные способы идентификации и определения концентраций выделенных веществ – от визуального обнаружения до точных измерений с помощью сканирующих денситометров. Иногда ТСХ применяют для предварительного разделения пробы в сочетании с другими методами; смесь разделяют в тонком слое сорбента на пластинке, а затем пятно, содержащее определяемое вещество, анализируют методами ВЭЖХ, ГЖХ или спектрофотометрии.

Окрашенные вещества, как правило, обнаруживают визуально. Опытный аналитик при проведении полуколичественных измерений может дать оценку содержания определяемого компонента с точностью до 10 %. Весьма распространенным методом детектирования является опрыскивание пластин реагентами, т.е. использование химических реакций, которые могут проводиться как до, так и после хроматографирования. Обработка хроматограмм химическими реагентами приводит к образованию окрашенных или флуоресцирующих зон, позволяющих обнаружить разделенные вещества и оценить их количественно. Основное условие при этом – интенсивность окраски или флуоресценции не должна изменяться в течение ~ 30 мин. Для первой оценки разделения смеси неизвестного состава обычно применяют универсальные реагенты. Наибольшее распространение среди них получили пары иода, концентрированная серная кислота, бихромат натрия. Далее пластинки обрабатывают специфическими для определенных групп соединений реагентами. Описаны ферментативные методы детектирования при обнаружении биологически активных веществ [13].

Рассмотрим некоторые примеры применения ТСХ для определения СОЗ. Так, при определении фталатов воздух аспирируют через абсорбер с этанолом и хроматографируют пробу на пластинке с силикагелем, используя метиленхлорид в качестве подвижной фазы. Обработка пластинок 20 %-ным раствором резорцина позволяет

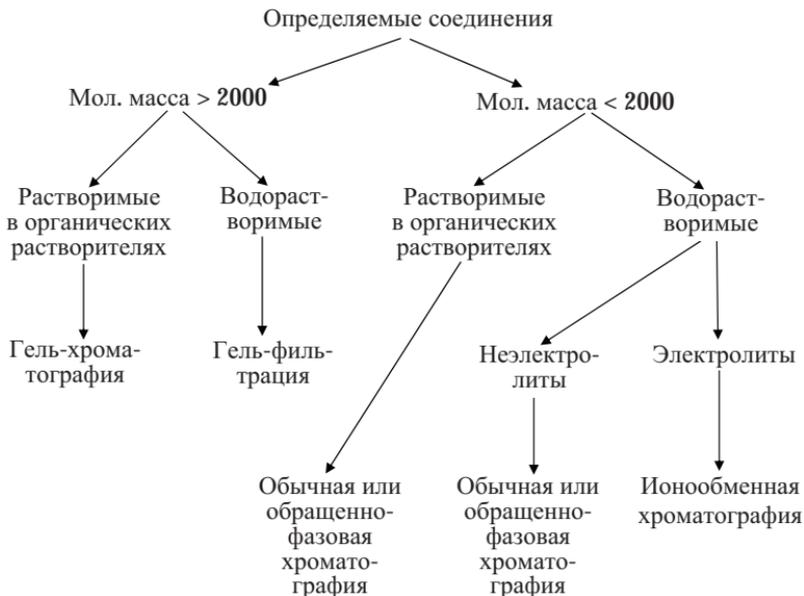


Рис. 6.11. Выбор хроматографического метода [4]

идентифицировать фталаты на уровне ПДК и ниже. Фенол и крезолы в воздухе рабочей зоны после хроматографирования хлороформных экстрактов определяют при помощи *n*-нитрофенилдиазония [59,60]. Аналогичные стандартные методики разработаны для ПАУ, хлорсодержащих пестицидов и других органических токсиантов.

Для выделения веществ, имеющих высокую полярность и хорошо растворяющихся в полярных растворителях применяют ионообменную хроматографию [61–63]. Однако заметная растворимость ионообменных смол в неводных растворителях является причиной появления фоновых сигналов и не позволяет определять следовые количества СОЗ. Для их определения применяют другие методы. Ионную хроматографию достаточно широко применяют для выделения и разделения органических соединений тяжелых металлов при определении форм их существования в природных объектах. На рис. 6.11 схематически представлены подходы к выбору хроматографических методов при решении задач следового анализа СОЗ [4]. Конечно, можно найти и другие решения; в литературе имеется большое число публикаций по этим вопросам [4,5,7].

## 6.9. РАЗДЕЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАН

В отличие от хроматографии, которая имеет жесткие ограничения по количеству разделяемых веществ, мембранные методы, не давая преимуществ по избирательности, позволяют добиться большей производительности пробоподготовки. Принципиальной основой этих методов является способность веществ проникать через мембраны в зависимости от их молекулярной массы. При этом перенос вещества через мембрану может осуществляться тремя способами:

- молекулярная диффузия за счет градиента концентраций или температуры;
- миграция заряженных частиц в электрическом поле;
- перенос вещества под действием градиента давления.

Наличие этих составляющих в той или иной степени характерно для любых мембранных процессов. Однако примеры их применения в анализе СОЗ немногочисленны, хотя мембранное разделение – один из лучших методов для отделения определяемых веществ на уровне следовых концентраций от мешающих компонентов. В качестве материала для мембран чаще всего используют ацетилцеллюлозу. Применяют также мембраны из полиамидов, полифуранов, полиакрилонитрилов, полидиметилсилоксанов, полиэтилена различной плотности и др. Перспективные композиционные мембраны на основе химически связанного силикагеля или частиц полимеров, суспендированных в плотно переплетенные волокна тефлона (диски **Empor**) [64], которые применяют вместо сорбентов в картриджах для извлечения СОЗ. Для них характерна высокая степень извлечения микропримесей при большой скорости элюирования пробы. Обычно мембраны **Empor** представляют собой диски диаметром 47 или 90 мм, состоящие на 80 % из неподвижной фазы, запрессованной в матрицу из структурированного тефлона. Они весьма эффективны при выделении ПХБ, диоксинов, хлорсодержащих пестицидов, ПАУ, фталатов, триазинов. Диски на основе стиролдивинилбензола используют для выделения гербицида 2,4-Д, фенолов. Не менее эффективны диски **SUPELCO** с пористой мембраной из стекловолокна, содержащей химически модифицированный силикагель [65]. Стекловолокнистая мембрана пропускает пробы воды с высокой скоростью и не засоряется присутствующими в воде твердыми частицами, тогда как тефлоновые мембраны быстрее закупориваются твердыми частицами, находящимися в воде. В табл. 6.4 перечислены основные типы мембранных фильтров **Empor**, которые применяются для пробоподготовки при извлечении СОЗ из питьевой воды в методиках **EPA USA** [7].

Мембранные фильтры для пробоподготовки воды производятся и в России [66]. Их изготавливают из целлюлозы, ацетилцеллю-

**ТАБЛИЦА 6.4. Мембранные диски E , применяемые при определении СОЗ в питьевой воде [7]**

Метод по классификации EPA USA	Определяемые вещества	Мембрана
506	Фталаты	C <sub>18</sub> , 47 мм
508.1	Хлорсодержащие пестициды	То же
515.2	Хлорированные гербициды	Сополимер стирола с дивинилбензолом
550.1	ПАУ	C <sub>18</sub> , 47 мм
555	Хлорсодержащие кислоты	То же
608	Пестициды	C <sub>18</sub> , 90 мм
1613	Диоксины	C <sub>18</sub> , 47 мм

лозы, полипропилена. Выпускают также фильтры с мембранами из нейлона или фторопласта в корпусе из полипропилена. Они не растворяются в кислотах, щелочах, углеводородах и ацетонитриле, что важно при пробоподготовке в ВЭЖХ. Кроме того, производятся мембранные фильтры с активным углем, помещенным в тефлоновую матрицу. Однако в России пока нет стандартных методик пробоподготовки с применением мембранных фильтров. Пробу загрязненной воды подготавливают, как правило, методом жидкостной экстракции.

Новые перспективы для применения мембран открывает недавно предложенный хроматомембранный метод разделения органических веществ [67,68], сочетающий преимущества парофазного анализа и мембранного концентрирования. Массообмен между жидкой и газовой фазами происходит в пористом блоке, изготовленном из полимерного материала, что обеспечивает высокую эффективность и непрерывный режим процесса.

#### 6.10. ДЕРИВАТИЗАЦИЯ

Как уже отмечалось выше (см. разд. 6.1), дериватизация относится к наиболее распространенным приемам пробоподготовки при определении СОЗ в воздухе, воде и почве. Обычно ее применяют в ТСХ. В этом случае химические реакции проводят непосредственно на пластинке, переводя определяемые соединения в производные, которые легко обнаружить и детектировать, например, с помощью фотометра или денситометра, УФ- или масс-спектрометра. Целью дериватизации в ТСХ является повышение чувствительности определений путем введения в молекулу определяемого вещества хромофоров или флуоресцентных меток. Этого достигают с помощью пост- или пред-дериватизации. Заметим, что пред-дериватизация зачастую позволяет повысить специфичность разделения

**ТАБЛИЦА 6.5. Типы определяемых соединений и реагенты для их дериватизации в условиях ВЭЖХ [7,69]**

Соединение	Реагент	Детектор*
Карбоновые кислоты	<i>n</i> -Бромфенацилбромид	УФ (260 нм)
	4-Бромметил-7-метоксикумарин	Ф (360/420 нм)
	<i>N</i> -Сукцинимидил- <i>n</i> -нитрофенилацетат	УФ (265 нм)
Спирты, фенолы	3,5-Динитробензоилхлорид	УФ (254 нм)
	4-Диметиламиноазобензол-4'-сульфо-хлорид (дабсилхлорид)	УФ (425 нм)
Амины	3,5-Динитробензоилхлорид	УФ (254 нм)
	<i>n</i> -Метоксибензоилхлорид	То же
	2,4-Динитро-1-фторбензол	УФ (360 нм)
	7-Хлор-4-нитробензил-2-оксо-1,3-диазол	Ф (475/545 нм)
Меркаптаны	То же	Ф (420/525 нм)
	4-Диметиламиноазобензол-4'-сульфо-хлорид (дабсилхлорид)	УФ (425 нм)
Аминокислоты	Пиридоксаль	Ф (330/400 нм)
Амины, имидазолы	4-Диметиламиноазобензол-4'-сульфо-хлорид (дабсилхлорид)	УФ (425 нм)
Фенолы	5- <i>N-N</i> -Диметиламинонафталин-1-сульфо-хлорид (дансилхлорид)	Ф (365/520 нм)
Амины, аминокислоты, пептиды	То же	Ф (340/520 нм)
Альдегиды, кетоны	<i>n</i> -Нитробензилоксиамин гидрохлорид	УФ (265 нм)
	2,4-Динитрофенилгидразин	УФ (254 нм)

\* УФ – спектрофотометрический; Ф – флуориметрический.

компонентов смеси, например, за счет изменения свойств близких по структуре веществ. Пост-дериватизация повышает чувствительность и селективность детектирования разделенных компонентов.

В ВЭЖХ при подготовке проб также прибегают к дериватизации, позволяющей получать производные с улучшенными по сравнению с исходными веществами характеристиками. В табл. 6.5 приведены типы определяемых соединений и соответствующие реагенты для их дериватизации в условиях ВЭЖХ. Для увеличения чувствительности и селективности детектирования обычно применяют постколоночную дериватизацию, которая сродни реакционной хроматографии. Ее осуществляют в режиме **on-line**: вводят электрофорные или хромофорные группы в молекулы соединений, выходящих в потоке элюента из хроматографической колонки (рис. 6.12). Отличие постколоночной дериватизации от предколоночного варианта в том, что хроматографическому разделению подвергаются исходные вещества, а не их производные. При этом используют

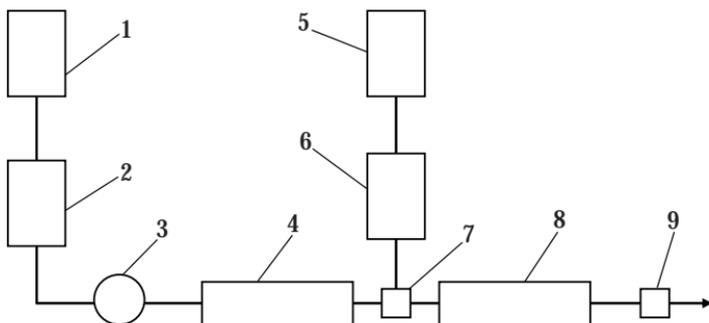


Рис. 6.12. Схема установки для постколоночной дериватизации в ВЭЖХ:

- 1 – сосуд с элюентом; 2,6 – насосы; 3 – узел ввода пробы; 4 – колонка;  
5 – сосуд с реагентом; 7 – камера смешения; 8 – реактор; 9 – детектор

реакторы трех типов: полые стальные капилляры, заполненные насадками трубки длиной 10–15 см (с внутренним диаметром, сопоставимым с диаметром колонки) и реакторы с делителем потока. При выборе реактора следует учитывать время пребывания в нем определяемого вещества, которое должно соответствовать времени протекания химической реакции (от 30 с до нескольких минут). В качестве примера дериватизации определяемых компонентов в методе ВЭЖХ можно привести классическую методику определения альдегидов (получение производных 2,4-динитрофенилгидразина) в воде [7].

Зачастую дериватизация заменяет дополнительную очистку сложной пробы. Так, при газохроматографическом определении полярных соединений с помощью пред-дериватизации они легко могут быть переведены в летучие неполярные производные; примером может служить метилирование феноксиуксусных кислот. Превращение хлорфенолов в производные пентафторбензоила повышает чувствительность и селективность при определении методом капиллярной газовой хроматографии с электронно-захватным детектором (ДЭЗ), а двухступенчатая пост-дериватизация обеспечивает более высокую чувствительность при анализе методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором. Особенно удобна дериватизация при определении загрязнителей в природных и сточных водах после их извлечения методом жидкостной экстракции. В этом случае реакцию можно проводить непосредственно в экстракте. Идеальные реагенты для дериватизации должны быть селективными, не токсичными и образовывать производные с высокой скоростью, обеспечивая высокий выход продуктов. Последние обычно термически более устойчивы, более летучи и легче детектируются,

чем исходные вещества. Так, для определения следовых количеств пентахлорфенола к пробе воды добавляют уксусный ангидрид, экстрагируют образовавшиеся производные (ацетаты) гексаном и анализируют экстракт методом газовой хроматографии с ДЭЗ [7]. Оловоорганические соединения дериватизируют до тетраалкилпроизводных реактивом Гриньяра и определяют методом капиллярной газовой хроматографии.

При определении загрязнителей в воде, воздухе и биотканях методом газовой хроматографии для дериватизации применяют несколько десятков органических реагентов, многие из которых содержат галогены и эффективны при детектировании с помощью ДЭЗ [7,49]. В этом случае селективность определений очень высока, а нижняя граница определяемых концентраций лежит в диапазоне  $10^{-6}$  –  $10^{-9}$  г/кг. Получение производных не только повышает чувствительность определений, но является одним из наиболее надежных способов идентификации целевых компонентов в сложных смесях загрязнителей различной природы и токсичности. Дериватизация позволяет с помощью селективных (специфических) реакций на отдельные функциональные группы получить удобные для хроматографирования соединения, которые не образуются с остальными компонентами пробы. В частности, специфично протекают химические реакции карбонильных соединений с оксимами и гидразинами, что дает возможность с высокой надежностью идентифицировать эти вещества.

## 6.11. МИКРОВОЛНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Для интенсификации процессов подготовки проб при определении загрязнителей широко применяют микроволновое излучение [70]. Наиболее известная область применения излучения микроволнового диапазона – ускоренное разложение (минерализация) проб в автоклавах из полимерных материалов в специальных печах при повышенных температурах и давлениях [71,72]. Благодаря более интенсивному поглощению энергии такие печи мало инертны. Кроме того, вследствие одновременного воздействия температуры, давления и микроволнового излучения пробы минерализуются значительно быстрее (за минуты вместо 3–4 часов). Важно не только время полного разложения пробы, но и предотвращение ее загрязнения из воздуха, реактивов, посуды, поскольку процесс осуществляется в закрытой системе.

Другое, не столь изученное направление применения микроволнового излучения – повышение эффективности извлечения токсичных веществ из природных матриц: при анализе воздуха – для десорбции определяемых соединений из сорбционных трубок; при анализе воды – для извлечения загрязняющих веществ из картрид-

жей; при анализе почвы – для выделения летучих и малолетучих компонентов из проб почвы, донных отложений, отходов и др., а также для их извлечения из биологических тканей. Микроволновое излучение увеличивает полноту выделения растворенных в воде малолетучих и нелетучих веществ в условиях жидкостной и твердофазной экстракции [70,73]. При этом эффективность извлечения возрастает до 80–90 % даже для таких соединений, как ПАУ, ПХБ, хлорсодержащие пестициды, диоксины. Более полное извлечение СОЗ из матриц способствует получению более представительных проб, а следовательно, повышению надежности их определения и улучшению метрологических характеристик методик.

В качестве примера можно привести методику жидкостной экстракции в микроволновом поле полярных и неполярных СОЗ из сложной смеси (пестициды, гербициды, ПАУ, ПХБ, фталаты), содержащей более 60 веществ [74]. Загрязнители выделяли из воды с помощью мембранного диска С<sub>18</sub>, из которого они элюировались органическими растворителями, а полученный экстракт анализировали методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Эффективность экстракции СОЗ во всех случаях была не ниже 75 %.

---

Об особенностях и преимуществах применения тех или иных способов пробоподготовки при определении СОЗ, а также об интересе к ним аналитиков, можно судить по количеству посвященных им публикаций [75]. В настоящее время наибольшее число работ посвящено ТФЭ. Последние достижения в этой области рассмотрены в [70,73]. Общие вопросы пробоподготовки для газовой хроматографии, в том числе процессы, которые могут привести к изменению состава проб, обсуждаются в [15,76]. Опубликованы также обзоры по газовой экстракции [77] и сверхкритической флюидной экстракции [78].

### Литература

1. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991. 256 с.
2. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
3. Кузьмин Н.М. // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 5-27.
4. Байерман К. Определение следовых количеств органических соединений. М.: Мир, 1987. 429 с.
5. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супергоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
6. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.

7. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: АНАТОЛИЯ, 2002. 755 с.
8. Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. Сборник методических указаний. МУК 4.1.591-96 – 4.1.645-96, 4.1.662-97, 4.1.666-97. Издание официальное. М.: Минздрав России, 1997. 52 с.
9. Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04. 186-89. М.: Государственный комитет СССР по гидрометеорологии. 1991. 693 с.
10. Общегосударственный нормативный документ ОНД-90. Руководство по контролю источников загрязнения атмосферы. СПб: Министерство природопользования и охраны окружающей среды СССР, 1992. 261 с.
11. *Яцула Г.С., Слободкин В.И., Береза В.Я. и др.* Санитарно-гигиенические методы исследования пищевых продуктов и воды. Киев: Здоровье, 1991. 288 с.
12. *Кузьмин Н.М.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 2. С. 202-210.
13. *Столярков Б.В. и др.* Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во СПб ун-та, 1998. 610 с.
14. *Shibamoto T.* Chromatographic analysis of environmental and food toxicants. New York: Marcel Dekker, 1998. 344 p.
15. *Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А. и др.* Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001. 212 с.
16. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 264 с.
17. *Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А.* Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. 368 с.
18. *Журавская Н.А., Алехина Л.Т., Отряшенкова Л.М.* Исследования и контроль качества мяса и мясопродуктов. М.: Агропромиздат, 1985. 345 с.
19. *Клисенко М.А., Александрова Л.Г.* Определение остаточных количеств пестицидов. Киев: Здоровье, 1983. 248 с.
20. *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists / Ed. Sidney W.* Arlington: AOAC, 1984. 1141 p.
21. *Изотов Б.Н., Еремин С.К.* // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 244-265.
22. *Мицуке А.* Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 151 с.
23. *Коренман Я.И.* Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вят. кн. ид-во, 1973. 216 с.
24. *Коренман Я.И.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
25. *Шевчук И.А., Дубченко Ю.Г.* // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 166-176.
26. *Соньясси Р., Сандра П., Шлетт К.* Анализ воды: органические микропримеси. М.: ТЕЗА, 1995. 248 с.
27. *Вершинин В.И., Смирнов Ю.Н.* // Химический анализ объектов окружающей среды. Новосибирск: Наука, 1991. С. 93-113.
28. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водо-

- снабжения. Сборник методических указаний МУК 4.1.646-4.1.660-96. Издание официальное. Выпуск 1. М.: Минздрав России, 1997. 112 с.
29. Price S.M. // *Organohalogen Compounds*. 1995. Vol. 23. P. 19-22.
  30. Arroyave J.S., Brandt V.O., Choudhury P., Ranken P.F. // *Ibid.* P. 23-26.
  31. Molto J.C., Pico Y., Mahes J., Font G. // *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 1992. Vol. 75. N 4. P. 714-719.
  32. Barcelo D., Chiron S., Lacorte S. et al. // *TrAC: Trends Anal. Chem.* 1994. Vol. 13, N 9. P. 352-361.
  33. Jobst H. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1994. Bd. 349, N 7. S. 298-300.
  34. Kang C. et al. // *Anal. Chem.* (кит). 2000. Vol. 28, N 7. P. 872-875.
  35. Szmigielska A.M., Schoenau J.J. // *J. Agr. and Food Chem.* 1995. Vol. 43, N 1. P. 151-156.
  36. Williams D.F. // *Chem. Eng. Sci.* 1981. Vol. 36, N 11. P. 1769-1788.
  37. Stahl E., urin K.W., Glatz A., Gerard D. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984. Bd. 88. S. 900-907.
  38. Onuska F. , Terry K.A. // *J. High Resolut. Chromatog.* 1989. Vol. 12, N 6. P. 357-361.
  39. Reindl S., Ho ler F. // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66, N 11. P. 1808-1816.
  40. Tena M.T., De Castro M.D., Valcarcel M. // *Chromatographia*. 1994. Vol. 38, N 7. P. 431-435.
  41. Ho J.S., Tang P.H., Eichelberger J., Budde W.L. // *J. Chromatog. Sci.* 1995. Vol. 31, N 1. P. 1-8.
  42. Van Bavel B., Dahl P., Karlsson L. et al. // *Chemosphere*. 1995. Vol. 30, N 7. P. 1229-1236.
  43. Atuma S., Zettermark S., Hansson L. // *Organohalogen Compounds*. 1995. Vol. 23. P. 31-34.
  44. Rerup L.W. // *Ibid.* P. 145-149.
  45. Сверхкритическая флюидная хроматография / Под. ред. Смита Р. М.: Мир, 1991. 280 с.
  46. Sato K. et al. // *Jap. Anal.* 1996. Vol. 45, N 3. P. 259-263.
  47. Pagnoni .M. // *Chrompack News*. 1995. Vol. 22, N 2. P. 12-13.
  48. Schirrmacher V., Scheurig E. // *Ibid.* 1990. Vol. 17, N 3. P. 17.
  49. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб.: ТЕЗА, 1999. 624 с.
  50. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Сборник методических указаний МУК 4.1.737-99 – 4.1.754-99. Выпуск 2. Издание официальное. М.: Минздрав России, 1999. 48 с.
  51. Allard B. et al. *The handbook of environmental chemistry. Water pollution. Vol. 5. Heidelberg: Springer Verlag, 1996. 264 p.*
  52. Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 270 с.
  53. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 226 с.
  54. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. Дейла З., Мацек К., Янока Я. М.: Мир, 1978. Т. 1. 554 с; Т. 2. 471 с; Т. 3. 428 с.

55. *Стыскин Е.Л., Ицксон Л.Б., Брауде Е.Б.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 288 с.
56. *Энгельгардт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М.: Мир, 1980. 245 с.
57. *Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Мальцев В.Г.* Капиллярная жидкостная хроматография. Л.: Наука, 1987. 164 с.
58. Хроматография. Практическое приложение метода / Под ред. Хефтмана Э. М.: Мир, 1986. Т. 1. 335 с; Т. 2. 422 с.
59. *Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К.* Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988. 320 с.
60. *Муравьева С.И. и др.* Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991. 368 с.
61. *Самуэльсон О.* Ионообменные разделения в аналитической химии. М.: Химия, 1966. 416 с.
62. Ионный обмен и хроматография. Сб. науч. тр. АН СССР / Под ред. Самсонова Г.В. Л.: Наука, 1984. 198 с.
63. *Штигун О.А., Золотов Ю.А.* Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 240 с.
64. *VARIAN Chromatography and spectroscopy supplies.* 2001-2003. 656 p.
65. *SUPELCO Chromatography products.* 1996. 718 p.
66. Материалы, принадлежности и оборудование для хроматографии. М.: БиохимМак, 2000. 128 с.
67. *Москвин Л.Н., Родинков О.В., Картузов А.Н.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 2. С. 215-218.
68. *Москвин Л.Н., Родинков О.В., Сеницына Т.В.* // Зав. лаборатория. 1998. Т. 64, № 5. С. 3-5.
69. *Сакодынский К.И. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
70. *Clement R.E. et al.* // *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71, N 12. P. 257-292.
71. *Кузьмин Н.М., Кубракова И.В.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 1. С. 44-48.
72. Пробоподготовка в микроволновых печах: теория и практика / Под ред. Кингстона Г.М., Джесси Л.Б. М.: Мир, 1991. 336 с.
73. *Richardson S.D.* // *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71, N 12. P. 181-215.
74. *Chee K.K.* // *Anal. chim. acta.* 1996. Vol. 330, N 2-3. P. 217-227.
75. *Яшин Я.И., Яшин Е.Я.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 3. С. 231-245.
76. *Mol H.G. et al.* // *J. Chromatogr (A).* 1995. Vol. 703, N 1-2. P. 277-307.
77. *Allel S.M., Vickers A.K., Decker D.* // *Ibid.* 1994. Vol. 32, N 8. P. 328-376.
78. *Bowandt S.* // *Ibid.* 1995. Vol. 703. P. 549-584.



## Глава 7

# Методы анализа природных объектов и биосред

Низкие уровни концентраций и требования, предъявляемые к эколого-аналитическому мониторингу СОЗ, обуславливают применение адекватных методов их определения, причем из большого числа современных аналитических методов могут быть использованы лишь некоторые [1,2]. При выборе методов анализа руководствуются следующими критериями:

- способностью метода обеспечивать непосредственное и специфичное измерение аналитического сигнала определяемого вещества;
- чувствительностью, диапазоном рабочих концентраций, пределом обнаружения, информативностью;
- влиянием мешающих компонентов и факторов;
- возможностью автоматизации измерений.

На рис. 7.1 приведены диапазоны рабочих концентраций для наиболее часто применяемых методов [3,4]. Видно, что большинство из них с успехом можно использовать в диапазоне от 1 нг/мл до 100 нг/мл и выше. Для определения более низких концентраций необходимо предварительное концентрирование определяемых веществ и/или их отделение от матрицы, что может привести к потере и изменению состава анализируемого образца.

Низкие содержания токсичных металлов и их органических соединений в основном определяют методами оптической спектроскопии и люминесценции – атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением от высокочастотного плазменного факела (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с электротермической атомизацией и др. [1,2], масс-спектрометрии (ИСП-МС). Применяют также инверсионную вольтамперометрию (ИВА) с химически модифицированными электродами [5]. Для определения органических загрязнителей наряду с хроматографией применяют хромато-масс-спектрометрию, иммунохимические и люминесцентные методы [4,6]. В области разработки методов определения СОЗ в природных объектах и биосредах имеется много нерешенных проблем. В первую очередь это относится к экспресс-методам определения содержания загрязнителей в природных средах.

### 7.1. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Из инструментальных методов определения токсичных металлов в объектах окружающей среды наиболее экспрессным и



Рис. 7.1. Диапазоны концентраций СОЗ, определяемых различными методами

универсальным является атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) [1,2,7-10]. В сочетании с предварительным концентрированием методом АЭС определяют до 70 элементов. Для возбуждения спектров испускания обычно используют дуговой или искровой разряд. При этом атомы и ионы переходят из возбужденного состояния в более энергетически низкое и излучают свет, что приводит к появлению характерных для каждого элемента спектральных линий.

В последние десятилетия интенсивно развивается метод АЭС со сравнительно новым источником возбуждения – высокочастотным плазмотроном (ИСП – индуктивно-связанная плазма) [1,8]. Принцип действия плазмотрона состоит в том, что при продувании через индукционную катушку, соединенную с высокочастотным генератором, инертного газа (аргона, гелия) последний ионизируется, и на выходе горелки образуется плазменный факел с темпе-

**ТАБЛИЦА 7.1. Пределы обнаружения некоторых токсичных элементов методом ИСП-АЭС и верхние границы линейности градуировочных графиков для проб воды, мг/л [8]**

Элемент	Предел обнаружения	Верхняя граница линейности	Элемент	Предел обнаружения	Верхняя граница линейности
As	0,05	250	Ni	0,01	200
Be	0,001	100	Pb	0,025	200
Cd	0,002	150	Se	0,05	250
Cr	0,005	150	Sn	0,01	200
Cu	0,002	150	Zn	0,004	150

ратурой, достигающей **10 000 К**. Анализируемый раствор вводят в пламя горелки с потоком инертного газа, причем присутствие легкоионизирующихся элементов практически не влияет на режим ее работы. Опыт эксплуатации приборов с плазменным источником возбуждения подтверждает, что аналитические характеристики этого источника возбуждения спектров эмиссии превосходят характеристики других источников, применяемых в методе АЭС. С помощью ИСП-АЭС-приборов получают более правильные результаты, так как практически не сказывается влияние матричных элементов, а интенсивность фона в **100** и более раз меньше. При этом градуировочные графики линейны в диапазоне четырех порядков. Пределы обнаружения большинства элементов по сравнению с другими источниками возбуждения ниже на **1–3** порядка (табл. 7.1). Наиболее эффективной областью применения метода ИСП-АЭС является анализ воды [1,10,11].

Еще большие возможности при определении ультрафиолетовых концентраций токсичных элементов в сложных природных матрицах имеет масс-спектрометрия с использованием индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов (ИСП-МС). Приборы полностью автоматизированы (например ИСП-масс-спектрометр **ELAN 6100** фирмы Перкин-Эльмер) и позволяют проводить измерения содержания различных элементов (бериллий, свинец, олово и др.) и их изотопного состава. Пределы обнаружения большинства металлов находятся в диапазоне от **2** до **30** нг/л. Применение указанного метода в сочетании с газовой или жидкостной хроматографией позволяет определять формы существования металлов в природных средах, а также их металлоорганические соединения, например метилртуть.

Для метода атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), в основе которого лежит измерение поглощения резонансной линии

свободными атомами определяемого элемента, находящимися в невозбужденном состоянии, при прохождении света через пары исследуемого образца, характерны высокая экспрессность и точность. Его основное преимущество перед АЭС – высокая селективность определений, простота подготовки проб к анализу и относительно низкая стоимость приборов и оборудования. Однако при всех достоинствах он уступает АЭС по производительности и возможности определения нескольких элементов из одной аликвотной части раствора. При необходимости определения нескольких элементов для каждого из них требуется отдельный источник света. Кроме того, как и в АЭС, для получения надежных результатов следует учитывать влияние матричных элементов, что вызывает необходимость использования для градуировки приборов стандартных образцов.

В качестве источников излучения применяют лампы с полым катодом или же с СВЧ-возбуждением, излучающие линейчатый спектр. Среди них наибольшее распространение получили лампы с полым катодом, которые представляют собой герметичный баллон из стекла с кварцевым окном, пропускающим ультрафиолетовое излучение. В баллон впаяны два электрода: катод в виде полого цилиндра, изготовленный из металла, для определения которого предназначена лампа, и анод произвольной формы. При подаче на лампу тока 5–30 мА при выходном напряжении 300–800 В пары металла, из которого изготовлен катод, поступают в плазму разряда и испускают свет. Поскольку интервал длин волн испускаемого света узкий (порядка 0,001 нм), а линии поглощения определяемых элементов заметно шире, аналитический сигнал можно измерять практически селективно.

Для превращения растворов определяемых элементов в атомный пар чаще всего применяют щелевые горелки длиной 5–10 см. Они обычно однотипны по конструкции и легко заменяются. Большинство приборов рассчитано на использование в качестве окислителей воздуха, кислорода и закиси азота, а в качестве восстановителей – пропана, ацетилена, водорода. Наибольшее распространение получило воздушно-ацетиленовое пламя (2200–2400 °С), которое позволяет атомизировать такие металлы как Pb, Cd, Zn, Cu, Cr и др. Для определения элементов с более высокой температурой атомизации (Al, Be, Mo и др.) применяют смесь закиси азота–ацетилен (3100–3200 °С), поскольку она более безопасна в работе, чем смеси с кислородом. Для обнаружения мышьяка и селена в виде гидридов требуется восстановительное пламя, образующееся при сжигании водорода в смеси аргон–воздух.

В табл. 7.2 приведены пределы обнаружения и оптимальные концентрационные диапазоны при определении высокотоксичных металлов методом ААС с атомизацией в пламени. Видно, что опре-

**ТАБЛИЦА 7.2. Пределы обнаружения и оптимальные концентрационные диапазоны при определении токсичных металлов методом ААС с атомизацией в пламени, мг/л**

Элемент	Длина волны, нм	Газовая смесь	Предел обнаружения	Оптимальный диапазон концентраций
Be	234,9	Ацетилен-закись азота	0,005	0,05 – 2,0
Cd	228,8	Ацетилен-воздух	0,002	0,05 – 2,0
Cr	357,9	То же	0,02	0,2 – 10,0
Cu	324,7		0,01	0,2 – 10,0
Ni	232,0		0,02	0,3 – 10,0
Pb	283,3		0,05	1,0 – 20,0
Zn	213,9		0,005	0,05 – 2,0

деление большинства элементов возможно лишь при содержании около **0,1 мг/л**. Поскольку нормативы ПДК в воде для многих из них ниже, обычно проводят предварительное концентрирование пробы. Диапазоны определяемых концентраций и пределы обнаружения во многом зависят от типа прибора и условий атомизации элементов. Подготовка проб для ААС довольно простая, она подробно описана во многих руководствах [8,10,12-14].

Наряду с пламенными атомизаторами в ААС широко применяют электротермические атомизаторы [8], имеющие неоспоримые преимущества – более низкие пределы обнаружения, малый объем пробы (**1–10 мкл**), отсутствие взрывоопасных газов. Метод основан на атомизации элементов в графитовой кювете, нагреваемой электрическим током, которая представляет собой графитовую трубку длиной **20–50 мм** с внутренним диаметром **3–5 мм** и внешним – **5–8 мм**. Пробу объемом **5–100 мкл** вводят в кювету через отверстие (~ **2 мм**) с помощью микропипетки или автосамплера. Время определения одного элемента составляет **1–2 мин**. В этих условиях возможно определение до **0,02 мкг/л** кадмия, **1 мкг/л** свинца, **0,016 мкг/л** цинка (табл. 7.3). Обладая большими достоинствами, электротермические атомизаторы не свободны от недостатков, главными из которых являются фоновое излучение раскаленной кюветы и неселективное поглощение света парами атомов матрицы при их высокой концентрации. Эти помехи характерны практически для всех типов атомизаторов и зависят от природы матрицы и условий атомизации.

Перспективны импульсные атомизаторы, которые позволяют получать «мгновенные облака» паров высокой концентрации, что

**ТАБЛИЦА 7.3. Пределы обнаружения элементов методом ААС с электротермической атомизацией**

Элемент	Предел обнаружения		Элемент	Предел обнаружения	
	абсолютное количество, мкг	концентрация, мкг/л		абсолютное количество, мкг	концентрация, мкг/л
As	$1 \cdot 10^{-4}$	20,0	Hg	$1 \cdot 10^{-4}$	20,0
Be	$9 \cdot 10^{-7}$	0,18	Ni	$1 \cdot 10^{-5}$	2,0
Cd	$1 \cdot 10^{-7}$	0,02	Pb	$5 \cdot 10^{-6}$	1,0
Cr	$5 \cdot 10^{-6}$	1,0	Se	$1 \cdot 10^{-4}$	20
Cu	$7 \cdot 10^{-6}$	1,4	Zn	$8 \cdot 10^{-8}$	0,016

обеспечивает повышение чувствительности определений на **0,5** порядка и более в зависимости от природы элемента. Разработаны ААС-спектрометры, основанные на использовании эффекта Зеемана, позволяющего корректировать неселективное поглощение. В условиях электротермической атомизации их применяют для прямого определения следовых количеств металлов в питьевой и морской воде с высокой селективностью. На этом же принципе работают атомно-абсорбционные анализаторы ртути. В отличие от ААС-спектрометров, в ртутных анализаторах определение содержания ртути основано на измерении поглощения света ее парами, которые выделяются потоком воздуха из водного раствора после восстановления ионов до атомного состояния, при длине волны **253,7** нм в газовой кювете при комнатной температуре («метод холодного пара»). В качестве восстановителей применяют хлорид олова, аскорбиновую кислоту и др. Предел обнаружения – **0,05** мкг/л, диапазон измеряемых концентраций – **0,05–10** мкг/л.

Для определения ртути предложен атомно-флуоресцентный метод [2]. Флуоресценция паров ртути возбуждается излучением ртутной лампы при **184,9** и **253,7** нм. В этом случае предел обнаружения может достигать  **$10^{-8}$**  %.

Надежным, экспрессным и высокочувствительным методом определения СОЗ, позволяющим определять как суммарное содержание загрязнителей, так и отдельные вещества, является люминесцентный метод анализа. В некоторых случаях предел обнаружения метода сравним с пределом обнаружения в условиях масс-спектрометрии. Наибольшее применение находят фотолюминесцентные методы (флуоресценция и фосфоресценция), источником возбуждения в которых служат ртутно-кварцевые лампы [15,16]. При этом операции пробоподготовки довольно просты и аналогич-

ны тем, которые применяют в спектрофотометрии. В результате химических реакций между реагентом и определяемым веществом образуются флуоресцирующие соединения, по интенсивности свечения которых измеряют концентрацию определяемого компонента. К сожалению, в обычных условиях спектры поглощения и люминесценции многоатомных органических молекул вследствие внутримолекулярных колебаний и межмолекулярных взаимодействий состоят из широких полос ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ) и имеют малую характеристичность. Глубокое охлаждение растворов до температуры жидкого азота уменьшает энергию колебаний и в ряде случаев позволяет выявить линейчатую структуру спектров люминесценции [17]. Явление сужения полос в спектрах излучения и поглощения ароматических углеводородов в замороженных органических растворах (эффект Шпольского) широко используют для люминесцентного определения ПАУ [18,19]. При правильном выборе растворителя (чаще всего нормальные парафины), достаточно хорошей чувствительности и разрешающей способности спектральных приборов спектры люминесценции индивидуальных ПАУ при концентрациях не более 10 мг/л содержат от 20 до 40 квазилинейчатых полос разной интенсивности. Их полуширина обычно не превышает 1 нм. Аналитическому применению эффекта Шпольского посвящено множество публикаций, например [20], и ряд монографий [16,18,21]. Дополнительные возможности открывает использование лазера в качестве источника возбуждения спектров. При лазерном возбуждении спектры флуоресценции состоят из более узких линий, что повышает надежность определений.

Метод определения ПАУ в объектах окружающей среды, основанный на применении эффекта Шпольского, включает их экстракционное концентрирование гексаном, а затем идентификацию и количественное определение. В частности, бенз(а)пирен определяют по линейчатым спектрам флуоресценции экстрактов. Предел обнаружения с использованием внутренних стандартов составляет  $10^{-7} - 10^{-8} \%$ , а в случае метода добавок – до  $3 \cdot 10^{-9} \%$ . Как правило, спектры люминесценции регистрируют при 77 К (жидкий азот). Снижение температуры позволяет улучшить отношение сигнал/шум, однако сложность оборудования (гелиевые криостаты) препятствует внедрению сверхнизких температур. Обычно экстракт замораживают, быстро погружая тонкостенную кварцевую пробирку в жидкий азот. Иногда наносят каплю раствора на охлаждаемую площадку криогенератора. Для возбуждения спектров люминесценции применяют источники с непрерывным спектром (ксеноновые лампы), из которого с помощью монохроматора выделяют полосы в 1–3 нм. Спектры регистрируют фотоэлектрическим способом. В ходе выполнения измерений записывают спектры испускания в сравнительно узких ( $\sim 10 \text{ нм}$ ) диапазонах длин волн в

области аналитических линий определяемого ПАУ. При установлении качественного состава пробы спектры люминесценции записывают в широком диапазоне длин волн.

Следует заметить, что идентификация ПАУ по спектрам низкотемпературной люминесценции не вызывает затруднений, если соответствующие спектры определяемых веществ имеют специфический характер или исследуемая проба разделена на индивидуальные фракции. В обоих случаях полученные спектры сопоставляют со спектрами индивидуальных ПАУ, полученными в той же матрице и по возможности на том же приборе. Совпадения в расположении спектральных линий с учетом их относительной интенсивности позволяют идентифицировать тот или иной ПАУ, даже не определяя точного положения линий в спектре. Так поступают при установлении состава сравнительно простых (2–3 вещества) смесей. В реальных условиях идентифицировать ПАУ значительно сложнее, поскольку спектры люминесценции для многокомпонентных проб содержат сотни линий. Это вынуждает применять следующие приемы:

- поиск наиболее интенсивных линий определяемых ПАУ при оптимальных режимах возбуждения;
- поиск наиболее характерных линий ПАУ, которые не совпадают со спектрами других углеводородов;
- поиск всех совпадений между спектрами пробы и эталонов.

Если число совпадений статистически достоверно, то делают вывод о возможном присутствии определяемого вещества в пробе. Этот прием позволяет одновременно опознавать до 6–8 ПАУ не только в модельных смесях, но и в экстрактах из сточных вод и других природных объектов. Для окончательного вывода о присутствии тех или иных веществ в пробе требуются более длительные и трудоемкие исследования с фракционированием суммы ПАУ. Обычно для этих целей применяют колоночную хроматографию или ТФЭ [10]. После выделения узких фракций ПАУ их переводят в гексан или октан, замораживают и регистрируют спектры. Анализ сложных смесей может быть осложнен образованием поликристаллических фаз при замерзании парафиновых матриц. Поэтому в последние годы определение смесей ПАУ осуществляют методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором [22].

В аналитической практике отечественных лабораторий (в основном Госкомгидромета) эффект Шпольского используют для идентификации и количественного определения бенз(а)пирена [19]. Прежде всего это относится к программе фоновый мониторинга природных объектов. Для целей мониторинга ПАУ создан банк их спектров при 77 К, который опубликован в виде атласа. Систематически определяют содержание бенз(а)пирена в пробах воздуха, в почве, атмосферных осадках, природных и сточных водах. Предел

обнаружения для разных соединений составляет от **0,01** до **1** нг/л. В качестве стандарта применяют раствор бенз(**g,h,i**)перилена в гексане с концентрацией  $1 \cdot 10^{-8}$  г/мл. Этот углеводород устойчив к УФ-облучению и имеет интенсивную характеристическую линию в спектре флуоресценции при **419,2** нм. В отличие от бенз(**g,h,i**)перилена эталонные растворы бенз(**a**)пирена в гексане при длительном использовании подвергаются фотохимической деструкции, что приводит к уменьшению его концентрации.

Применение единого стандарта для определения концентраций ПАУ в сложных смесях требует объективной оценки правильности измерений. К сожалению, до настоящего времени не проведена сравнительная оценка данных, полученных методами низкотемпературной люминесценции с использованием эффекта Шпольского и ВЭЖХ. Пока метод единого стандарта в полной мере апробирован только при определении бенз(**a**)пирена на фоновом уровне, т.е. в очень низких концентрациях. В сточных водах, промышленных выбросах и отходах производства наряду с ПАУ могут содержаться другие органические соединения. Взаимодействие компонентов смеси в жидком и твердом состояниях практически не изучено. Это накладывает ограничения на применение метода низкотемпературной люминесценции для определения ПАУ в загрязненных объектах. Несмотря на указанные ограничения люминесценция, особенно низкотемпературная, находит широкое применение. Некоторые примеры ее применения для определения СОЗ приведены в монографиях [4,10].

Методы спектрофотометрии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра практически не используют в аналитической химии СОЗ из-за низкой чувствительности и недостаточной селективности при анализе сложных природных матриц. В частности, для спектрофотометрии в УФ- и видимой области концентрация определяемых веществ должна быть не ниже  $10^{-5} - 10^{-6}$  моль/л, а инфракрасная спектроскопия находит применение в основном для идентификации загрязнителей. Перспективы этих методов связаны с их применением для детектирования в газовой и жидкостной хроматографии. Например, систему газожидкостной хроматограф – инфракрасный фурье-спектрометр широко применяют для идентификации многих токсичных веществ [4].

Рассматривая спектроскопические методы определения и обнаружения СОЗ в целом, следует заметить, что между ними существуют принципиальные различия. Хотя для всех методов характерно взаимодействие вещества с потоком первичной энергии, в абсорбционной спектроскопии измеряется энергия, не поглощенная образцом, а в эмиссионной спектроскопии – энергия, выделяемая определяемыми веществами при переходе из возбужденного состояния в основное. Поскольку для абсорбционных методов ха-

рактрно относительно слабое взаимодействие вещества с потоком энергии, то измерить небольшое (особенно в случае следовых количеств) различие в энергиях падающего и проходящего излучений можно лишь с помощью достаточно чувствительной аппаратуры. В эмиссионных методах даже небольшие концентрации излучающего вещества обуславливают появление аналитического сигнала. По этой причине спектроскопические методы, основанные на эмиссии, имеют более низкие пределы обнаружения, чем абсорбционные. Однако, как уже отмечалось выше, преимущества эмиссионных методов ограничиваются рядом теоретических и экспериментальных затруднений.

## 7.2. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Газовая хроматография (ГХ) – наиболее широко применяемый при определении СОЗ метод аналитической химии [1,4,23,24]. В основе метода лежат различия в распределении вещества между двумя фазами, из которых газовая фаза – подвижная, а жидкая (твердая) – неподвижная. В классической газовой хроматографии компоненты смеси переносятся подвижной фазой вдоль колонки, заполненной частицами твердого носителя с нанесенной на них жидкой фазой. В *высокоэффективной* или *капиллярной* газовой хроматографии применяют колонки без носителя, а тонкую пленку неподвижной фазы наносят на внутреннюю поверхность капилляра (WCOT-колонки). Это обеспечивает существенно более высокую эффективность разделения и меньший уровень фона по сравнению с насадочными колонками. Наибольшее распространение получили колонки из синтетического плавленого кварца, отличающегося высокой инертностью, необходимой для определения хлорсодержащих пестицидов, органических кислот, аминов и др., а также гибкостью. Для защиты капиллярных колонок от повреждений снаружи на них наносят слой полиамидного материала. Благодаря прекрасным механическим свойствам такие колонки удобны в работе, легко устанавливаются в хроматограф и служат «рабочими лошадками» экоаналитиков. Оптимальные результаты достигаются при использовании коммерчески доступных фирменных колонок с неподвижной фазой из метилсилоксанов и метилфенилсилоксанов с содержанием фенильных групп от 5 до 50 %.

Выпускаемые промышленностью капиллярные колонки обычно имеют внутренний диаметр от 0,05 до 0,75 мм и длину от 30 до 105 м. Слой неподвижной фазы толщиной от 0,1 до 0,8 мкм наносят непосредственно на внутреннюю поверхность колонки или «пришивают» к ней химически. В качестве неподвижных фаз применяют полимеры, каучуки (OV-1, SE-30) или твердые вещества (Карбовакс 20М). Основные характеристики неподвижных фаз,

применяемых в капиллярных колонках, приведены в табл. 7.4. Существуют различные способы их нанесения. Чаще всего неподвижную фазу растворяют в соответствующем растворителе и наносят на внутреннюю поверхность капилляра. Для достижения стабильной работы колонок неподвижную фазу иммобилизуют путем связывания функциональных групп друг с другом и с поверхностью кварцевого капилляра. Привитые фазы более долговечны и термически более устойчивы по сравнению с исходными веществами. Кроме того, они не уносятся с потоком газа, что позволяет повысить верхний предел рабочих температур без заметного увеличения сигнала фона. Колонки с привитыми фазами можно также промывать растворителями, тогда как колонки с нанесенными фазами промывать нельзя. При температуре выше 380 °С полиимидное покрытие колонок разрушается и они становятся хрупкими. Для решения этой проблемы колонки покрывают алюминием или другими термостойкими материалами.

В 80-е годы XX века в продаже появились первые качественные капиллярные колонки типа PLOT, в которых на внутреннюю поверхность капилляра наносили не жидкую фазу, а тонкий (5–50 мкм) слой адсорбента (активный уголь, силикагель, оксид алюминия) или полимерного сорбента. На таких колонках стало возможным разделение смесей летучих органических соединений различных классов (альдегиды, кетоны, спирты, нитросоединения и др.).

Широкую популярность приобрели также поликапиллярные колонки. Они представляют собой монолитные стеклянные стержни, пронизанные тысячами коротких капилляров (длиной от 20 см до 1 м и внутренним диаметром около 40 мкм), на внутреннюю поверхность которых нанесена пленка неподвижной жидкой фазы. Информация о составе пробы на таких колонках может быть получена за 1–2 мин. Поэтому их применяют для экспрессных полевых анализов воды и воздуха.

В отличие от классической газовой хроматографии в капиллярной газовой хроматографии первостепенное значение имеет ввод пробы в колонку. Это связано с тем, что емкость капиллярных колонок ограничена и они могут работать лишь при введении малых объемов проб (от 1 до 5 нл). Системы ввода делятся на две группы: с делением потока и без деления. В первом случае в колонку поступает небольшая часть парообразной пробы, а во втором – проба вводится прямо в колонку, где она испаряется. Однако «холодный» ввод может привести к быстрому выходу колонки из строя вследствие ее загрязнения. Поэтому при дозировании без деления потока применяют предколоночные испарители (стеклянные или кварцевые вставки), предотвращающие вход нелетучих веществ в колонку. При ухудшении разрешения предколоноку промывают растворителем или отрезают ее верхнюю часть. Особое вни-

**ТАБЛИЦА 7.4. Характеристики неподвижных фаз, применяемых в капиллярной газовой хроматографии**

Фаза	Состав	Полярность	Определяемые вещества	Диапазон температур, °С
OV-1, OV-101, SP-2100, SE-30, DB-1, HP-1, SPB-1	Полидиметил-силоксан	Неполярная	Фенолы, амины, пестициды, хлорбензолы	-60 – 320
OV-73, SE-52, SE-54, SPB-5, HP-5, DB-5	Поли(5 % дифенил-, 95 % диметил)силоксан	То же	ПХДД/ПХДФ, ПХБ, ХОС, пестициды	-60 – 320
OV-7, SPB-20	Поли(20 % дифенил-, 80 % диметил)силоксан	Средняя	Ароматические углеводороды	-25 – 300
OV-11, DB-35, SPB-35	Поли(35 % дифенил-, 65 % метил)силоксан	То же	Ароматические и полярные углеводороды, спирты	0 – 300
OV-1701, DB-1701, SPB-1701	Поли(14 % циано-пропилфенил-, 86 % диметил)силоксан		Углеводы, спирты, пестициды, лекарственные вещества	До 280
OV-2250, OV-17, HP-17, SPB-50, DB-17	Поли(50 % дифенил-, 50 % диметил)силоксан		Пестициды, гликоли, лекарственные вещества	30 – 310
PA , Plurionics F68	Полиалкиленгликоль	Полярная	Органические кислоты, простые эфиры, спирты	30 – 220
Nukoil, HP-FFAP, DB-FFAP, SP-1000, OV-351	Полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой	То же	Органические кислоты, лекарственные вещества	60 – 200
Supelkowax 10, Carbowax 20M, DB-WAX	Полиэтиленгликоль		Органические кислоты, эфиры, спирты	50 – 280
SP-2330, DB-23	Поли(80 % бисцианопропил-, 20 % цианопропилфенил)силоксан		Углеводы, эфиры	До 250
SP-2340, OV-275	Полибисцианопропилсилоксан		Углеводы, спирты, эфиры	25 – 250

мание следует уделять герметичному соединению предколонки с основной колонкой.

В литературе описано достаточно большое число методик по определению CO<sub>2</sub> методом капиллярной газовой хроматографии [4,18,22,25]. Опубликованы также характеристики удерживания

многих загрязнителей на различных фазах. В большинстве исследований анализировались либо технические продукты (смеси), либо предварительно разделенные на фракции экстракты, содержащие определяемые вещества. Непосредственный анализ реальных проб сопряжен с большими трудностями в силу сложного состава природных и биологических объектов и низких концентраций СОЗ. Рассмотрение и оценка имеющихся методик показывают, что удовлетворительного разделения определяемых соединений можно достигнуть лишь с применением капиллярных колонок различного типа (WCOT, PLOT и т.п.). На набивных колонках большинство СОЗ разделяются только в том случае, когда в анализируемой пробе не содержатся мешающие вещества или их концентрация существенно (более чем на порядок) ниже. Более подробно эти проблемы рассмотрены в литературе [2,4,18,22–25].

Успех газохроматографического определения СОЗ во многом зависит от применяемых детекторов. В газовой хроматографии применяют несколько десятков детекторов, из которых для определения СОЗ в природных матрицах и биосредах находят применение около 10 детекторов (табл. 7.5). Наиболее универсальным является *пламенно-ионизационный детектор* (ПИД), принцип действия которого основан на измерении ионного тока, протекающего между электродами при попадании в водородное пламя органических соединений. Отклик ПИД пропорционален числу атомов углерода в молекуле и зависит от природы вещества. Простота в обращении, быстрый отклик, стабильность и универсальность способствовали его широкому распространению в газовой хроматографии. Однако селективность ПИД недостаточна при определении СОЗ в сложных матрицах. Кроме того, он дает сравнительно слабый отклик на вещества с малым содержанием углерода, особенно имеющие в молекуле гетероатомы (N, P, S).

*Термоионный детектор* (ТИД) является модификацией ПИД, в котором для селективной ионизации в водородном пламени органических соединений, содержащих атомы азота и фосфора, используют таблетку или шарик из рубидиевого стекла.

Для определения галогенсодержащих соединений, таких как хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, диоксины, использует *детектор электронного захвата* (ДЭЗ), принцип действия которого основан на уменьшении проводимости, вызываемой захватом электронов, испускаемых радиоактивным  $^{63}\text{Ni}$ , определяемым веществом. При попадании в камеру ДЭЗ галогенсодержащих органических соединений электроны захватываются атомами галогенов и проводимость уменьшается. Этот детектор хорошо зарекомендовал себя при прямом определении СОЗ в «чистых» образцах воды. При анализе вод, содержащих множество различных веществ, необходимо проводить очистку проб. В каждом

ТАБЛИЦА 7.5. Характеристики газохроматографических детекторов

Детектор	Определяемые соединения	Детектируемый минимум, пг	Линейный диапазон
Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)	Углеводороды	10	10 <sup>7</sup>
Термоионный детектор (ТИД)	Азот- и фосфорсодержащие органические соединения	1(N), 5(P)	10 <sup>4</sup>
Детектор электронного захвата (ДЭЗ)	Галогенсодержащие органические соединения	0,2	10 <sup>4</sup>
Фотоионизационный детектор (ФИД)	Ароматические углеводороды	-	10 <sup>7</sup>
Детектор по электропроводности (ЭПД) *	Соединения, содержащие атомы галогенов, азота, серы	1(Cl), 5(S)	10 <sup>4</sup>
Масс-селективный детектор (МСД)	Характеристические ионы	1	10 <sup>5</sup>
Атомно-эмиссионный детектор (АЭД)	Любые вещества	0,2 – 50	10 <sup>4</sup>
ИФС **	То же	1000	10 <sup>3</sup>

\* Детектор Холла. \*\* ИК-Фурье.

конкретном случае следует подбирать оптимальные условия детектирования ХОС.

Наряду с ПИД и ДЭЗ для определения летучих ароматических и галогенсодержащих соединений в последнее время рекомендуется использовать *фотоионизационный детектор* (ФИД). При прохождении через камеру ФИД молекулы органических соединений возбуждаются излучением УФ-лампы, в результате чего образуются заряженные частицы, которые формируют электрический ток. Селективность детектирования зависит от источника возбуждения. Так, лампы с энергией фотонов 10,2 эВ обеспечивают возникновение аналитического сигнала при поступлении в детектор ароматических соединений. Поток из ФИД можно направить также в *детектор по электропроводности* (ЭПД) для последующего определения галогенсодержащих углеводородов. Его иногда называют *детектором Холла*. При детектировании галогенсодержащих соединений с помощью ЭПД выходящие из колонки вещества восстанавливаются водородом в никелевой трубке при 85 °С с образованием газообразных галогеноводородов, которые растворяются в пропанол. Изменение проводимости пропанола при диссоциации в нем галогеноводородов приводит к изменению сигнала детектора.

Специфичность детектирования зависит от природы растворителя, условий реакции и других факторов.

Еще бóльшие возможности имеет *атомно-эмиссионный детектор* (АЭД), сконструированный специально для нужд капиллярной газовой хроматографии [26]. В этом детекторе выходящие из колонки вещества атомизируются в микроволновой гелиевой плазме. Образовавшиеся возбужденные атомы излучают свет, который регистрируется в спектрометре и измеряется с помощью фотодиодной матрицы. При использовании АЭД предел детектирования токсичных металлоорганических соединений составляет 0,1 пг, для серосодержащих соединений – 1 пг и для азотсодержащих веществ – 15 пг. Уникальность детектора в его исключительно высокой селективности, поскольку каждый химический элемент имеет свой спектр эмиссии. В отличие от ДЭЗ атомно-эмиссионный детектор позволяет различать фтор-, хлор- и броморганические соединения, осуществлять многоэлементный анализ. При этом существенно упрощается количественная обработка данных, поскольку калибровка прибора не зависит от типа определяемых веществ.

*Масс-селективный детектор* (МСД) представляет собой настольную модель квадрупольного масс-спектрометра, присоединенного к газовому хроматографу. В режиме селективного детектирования ионов он позволяет регистрировать пикограммовые уровни соединений СОЗ.

*ИК-детектор* последовательно регистрирует ИК-спектры элюируемых из колонки соединений. Поток газа-носителя поступает в кювету, в которой молекулы определяемых веществ поглощают ИК-излучение. Чувствительность детектирования зависит от наличия в органических соединениях тех или иных функциональных групп. Современные компьютеризированные ИК-спектрометры с Фурье-преобразованием дают возможность сравнивать полученные спектры с библиотечными, позволяя тем самым идентифицировать вещества. Комбинация газовой хроматографии с инфракрасной и масс-спектрометрией является в настоящее время самым мощным инструментом при определении и идентификации стойких органических загрязнителей.

Из других селективных детекторов, применяемых в газовой хроматографии, следует упомянуть *пламенно-фотометрический* (ПФД) и *хемилюминесцентный* (ХЛД) детекторы. Первый применяют исключительно для специфичного детектирования соединений серы и фосфора. Он устроен так же, как и пламенно-ионизационный детектор. Выходящие из колонки хроматографа соединения сжигаются в относительно холодном водородном пламени с образованием молекул (диоксид серы, сероуглерод и др.), поглощающих световое излучение. Для обнаружения соединений серы и фосфора с помощью фильтров выделяют полосы поглоще-

ния при 394 нм для серы и 526 нм для фосфора. Хемилюминесцентным детектором регистрируют излучение света, наблюдающееся при реакции неустойчивого монооксида серы с озоном. Предел обнаружения соединений серы с помощью ХЛД в 100 раз ниже (0,002 мг/м<sup>3</sup>), чем у ПФД. Этот детектор позволяет определять в воздухе и другие летучие органические соединения – спирты, кетоны, амины, ароматические и металлоорганические соединения, азотсодержащие вещества и др.

Одним из наиболее важных этапов в газовой хроматографии является количественная интерпретация хроматограмм. Для этого ежедневно (в начале, в середине и в конце рабочего дня) снимают хроматограммы проб градуировочного раствора, который готовят ежемесячно и хранят в холодильнике (метод внешнего стандарта). Градуировочный график строят с использованием точно таких же аналитических процедур, которые применяют при определении СОЗ. По результатам газохроматографического анализа, используя средние значения высот или площадей пиков, вычисляют количество определяемого вещества в анализируемой пробе. Суммарная погрешность газохроматографических определений в природных средах, исключая погрешность пробоотбора, в зависимости от концентрации и условий анализа обычно составляет 10 – 50 %.

При анализе сложных смесей загрязнителей применяют внутренние стандарты, в качестве которых используют «суррогаты» или изотопные аналоги, регистрируемые на хроматограммах рядом с определяемыми соединениями, например, при определении ПАУ: для нафталина – нафталин D<sub>6</sub>; для флуорена – аценафтен D<sub>10</sub>; для фенантрена, флуорантена и пирена – фенантрен D<sub>10</sub>; для хризена, бенз(k)флуорантена и бенз(a)пирена – хризен D<sub>12</sub>; для дибенз(a,h)-антрацена, бенз(g,h,i)перилена и индено(1,2,3-cd)пирена – перилен D<sub>12</sub>. Концентрацию определяемого вещества C<sub>x</sub> в пробе вычисляют из соотношения:

$$C_x = \frac{S_x}{S_{bc}} C_{bc} F \frac{V}{V}$$

где S<sub>x</sub> – площадь пика определяемого вещества; S<sub>bc</sub> – площадь пика внутреннего стандарта; C<sub>bc</sub> – концентрация внутреннего стандарта в пробе; F – коэффициент чувствительности; V – объем растворителя, в котором проба разбавляется перед вводом в колонку; V – объем исходной пробы.

Коэффициенты чувствительности рассчитывают по формуле:

$$F = \frac{S_{bc} C_i}{S_i C_{bc}}$$

где  $S_i$  – площадь пика вещества в градуировочной смеси;  $C_i$  – концентрация вещества в градуировочной смеси.

Количественное определение СОЗ возможно лишь после их идентификации. Ошибки на этой стадии, когда одни вещества принимают за другие, делают бессмысленным весь анализ в целом. Причиной ошибок может быть, в первую очередь, идентификация определяемых веществ по временам удерживания и их сравнение с временами удерживания индивидуальных соединений. Такой способ применяют достаточно часто, причем многие стандартные методики основаны именно на такой «идентификации». Однако совпадение времен удерживания является необходимым, но недостаточным условием присутствия определяемого вещества в анализируемой пробе. В реальных смесях всегда найдется по крайней мере несколько соединений с близкими временами удерживания, которые на хроматограммах трудно отличить друг от друга. В этом случае рекомендуется применять масс-спектрометрический детектор. Для подобных целей успешно применяют и атомно-эмиссионный детектор, позволяющий однозначно идентифицировать многие СОЗ. В качестве альтернативы можно использовать две колонки с различными детекторами.

Высокой информативности при идентификации загрязнителей можно добиться с помощью *реакционной газовой хроматографии*, представляющей собой сочетание хроматографического разделения с идентификацией определяемых веществ на основе тех или иных химических реакций с образованием соответствующих производных, которые регистрируются высокочувствительным детектором. Важно то, что реагент вступает в химическую реакцию только с одним или несколькими веществами и не реагирует с примесями. Этот способ применяют для идентификации фенолов, ароматических нитросоединений, пестицидов и др. [1,4,10].

### 7.3. ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Хромато-масс-спектрометрия занимает в аналитической химии стойких органических загрязнителей особое место. Опубликовано множество обзорных статей и ряд монографий по применению этого метода для определения СОЗ в окружающей среде [6,27-30]. Такие достоинства масс-спектрометрии, как высокая чувствительность, селективность, возможность анализа проб в разных агрегатных состояниях, быстрота определений, идентификация соединений по масс-спектрам делают ее незаменимым методом при мониторинге стойких органических загрязнителей на различных стадиях контроля. Она незаменима как на первом этапе, когда требуется детальный анализ сложных смесей с подтверждением их состава, так и в дальнейшем, когда рутинный анализ можно выполнять с

помощью более простых методов, но необходимы контрольные и арбитражные определения.

Метод хромато-масс-спектрометрии включает хроматографическое разделение определяемых соединений, их ионизацию и детектирование ионов по величине отношения массы к заряду, которое осуществляется в масс-спектрометре. Соединение хроматографа с масс-спектрометром – это не просто объединение двух разных приборов для решения одной задачи, а появление нового метода со своими особенностями и возможностями. Как правило, в хромато-масс-спектрометрах используют серийные газовые хроматографы с капиллярными колонками (ГХ-МС). При этом масс-спектрометр выполняет роль высокоэффективного детектора. Очевидно, что хромато-масс-спектрометрия в варианте ГХ-МС применима для определения только тех веществ, которые имеют достаточно высокую летучесть и термически стабильны. Последнее обстоятельство ограничивает возможности применения хромато-масс-спектрометрии при определении термически нестабильных соединений, что стимулировало разработку приборов, в которых масс-спектрометр сочетается с жидкостным хроматографом (ВЭЖХ-МС) [27].

После хроматографического разделения молекулы образца ионизируются в вакууме или в атмосфере инертного газа в ионизационной камере под действием пучка электронов, испускаемых раскаленным ренийевым или вольфрамовым нитевидным катодом и ускоряющихся в электрическом поле (электронный удар). С целью предотвращения конденсации веществ на стенках камеры ее обычно нагревают до 200–250 °С. При соударении электронов с молекулами образца последние ионизируются:



Для большинства органических соединений потенциалы ионизации находятся в диапазоне от 7 до 20 эВ, поэтому стандартные ионные источники генерируют электроны с энергией около 70 эВ, что обеспечивает ионизацию любых молекул. Образующиеся молекулярные ионы имеют относительно большую внутреннюю энергию и распадаются, причем характер фрагментации зависит от величины этой энергии, структуры соединений, локализации заряда и наличия «слабых» мест в структуре. Иногда фрагментация протекает настолько быстро, что масс-спектры соединений не содержат пиков молекулярных ионов. Для масс-спектров ионов органических соединений, полученных ионизацией электронным ударом, имеются большие базы данных в виде каталогов, атласов, электронных библиотек, что облегчает задачу их идентификации. В настоящее время автоматические системы обработки масс-спектров, использующие библиотечный поиск, ориентированы на электронные библиотеки (обычно 30–60 тысяч соединений).

Наряду с ионизацией электронным ударом применяют химическую ионизацию, при которой сначала ионизируется газ-реагент ( $\text{Ar}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.), находящийся под давлением 0,2–2 мм. рт. ст., а затем возникающие ионы, например  $\text{CH}_5^+$ , реагируют с молекулами определяемых соединений, в результате чего образуются ионы типа  $\text{MH}^+$ ,  $\text{M}^+$ ,  $\text{M}_2^+$  и др. Ионно-молекулярные реакции протекают в более мягких условиях, а образующиеся молекулярные ионы более устойчивы. По этой причине масс-спектры при химической ионизации проще, чем при электронном ударе. Величина сигнала для многих соединений при химической ионизации сравнима с сигналом при электронном ударе, причем степень фрагментации зависит от природы газа-реагента. Так, ион  $\text{CH}_5^+$  сообщает энергию на 480 кДж/моль больше, чем *трет*-бутильный катион. Поэтому при ионизации изобутаном фрагментация существенно меньше, чем при ионизации метаном.

В последнее время все чаще применяют химическую ионизацию с образованием отрицательных ионов при захвате молекулами исследуемых веществ электронов. Существуют три типа основных процессов, приводящих к образованию отрицательных ионов:

- ионно-молекулярные реакции между нейтральными молекулами и анионами:  $\text{M} + \text{X}^- \rightarrow \text{MX}^-$ ;
- резонансный захват электронов (тепловых) с образованием молекулярных анионов:  $\text{M} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^-$ ;
- диссоциативный захват электронов с образованием осколочно-го аниона и нейтральной частицы:  $\text{AB} + \text{e}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{B}$ .

Масс-спектры, получаемые при отрицательной химической ионизации, более простые, чем при ионизации электронным ударом. Кроме того, образование отрицательных ионов позволяет повысить чувствительность детектирования соединений с высоким сродством к электрону по сравнению с масс-спектрометрией положительных ионов в 10–100 раз, причем линейная зависимость величины сигнала от количества вещества сохраняется в диапазоне, верхняя граница которого на 3 порядка превышает нижнюю границу. В частности, для хлорированных парафинов предел обнаружения достигает 10 фг [27]. Благодаря высокой селективности метод может быть применен для определения ПХДД и ПХДФ с помощью масс-спектрометров низкого разрешения при минимальной предварительной подготовке проб с пределом обнаружения на уровне 1–10 пг [31–33]. Дополнительное повышение чувствительности обеспечивает применение масс-спектрометров высокого разрешения. Так, при разрешении 5 000–10 000 предел обнаружения ПХДД и ПХДФ составляет 10–200 фг. Усовершенствование аналитической техники, достигнутое в последнее десятилетие, существенно повысило возможности хромато-масс-спектрометрии при определении диоксинов в сложных природных матрицах и биосредах.

**ТАБЛИЦА 7.6. Пределы обнаружения диоксинов в различных матрицах**

Матрица	Единица измерения	Предел обнаружения
Воздух	пг/м <sup>3</sup>	<b>0,0001</b>
Вода	пг/л	<b>0,01 – 0,5</b>
Почва	нг/кг	<b>0,1 – 1,0</b>
Донные отложения	То же	<b>0,1</b>
Зола		<b>0,1 – 1,0</b>
Молоко	нг/л	<b>0,1 – 0,5</b>
Рыба	нг/кг	<b>0,1 – 1,0</b>
Жировая ткань	То же	<b>2 – 10</b>
Плазма крови		<b>0,02 – 0,003</b>
Печень		<b>1,0</b>

В результате пределы обнаружения ПХДД/ПХДФ удалось снизить до уровней, приведенных в табл. 7.6.

Для количественного определения конгенов ПХДД/ПХДФ и ПХБ на фоновом уровне обычно применяют магнитные масс-спектрометры высокого разрешения. В этих приборах ионы, движущиеся в постоянном магнитном поле, отклоняются в направлении, перпендикулярном направлению движения, причем траектория движения зависит от скорости. Последняя в свою очередь определяется энергией ионов и отношением массы к заряду. Одновременно магнитное поле фокусирует ионные пучки, отличающиеся угловым распределением. Благодаря этому ионы с различной величиной отношения  $m/z$  могут быть поочередно сфокусированы на входной щели детектора путем изменения величины магнитного поля. Для повышения разрешающей способности магнитных масс-спектрометров применяют двойную фокусировку; перед магнитным сектором размещают электростатический сектор с постоянным электрическим полем, который фокусирует ионы по энергиям. Ионы одной массы с небольшими различиями в скоростях и в направлениях движения после двойной фокусировки имеют минимальную дисперсию и фокусируются в одной точке. Разрешающая способность ( $M/\Delta M$ ) таких масс-спектрометров в зависимости от класса прибора может достигать до **200 000**, а диапазон измеряемых масс – до **8 000** и выше. Необходимость увеличения диапазона масс стала особенно актуальной с применением масс-спектрометрии для анализа биологических объектов.

Основной недостаток магнитных масс-спектрометров – высокая стоимость и сложность из-за высококачественной ионной оп-

тики. Поэтому в последнее время получили распространение более простые квадрупольные масс-спектрометры, в которых разделение ионов осуществляется в канале, образованном четырьмя параллельными электродами. Между ними создается постоянное электрическое поле, на которое накладывается высокочастотное переменное напряжение. В этих условиях движущиеся в канале ионы осциллируют, причем амплитуда осцилляций зависит от массы ионов и длины пробега. При достижении определенной амплитуды осцилляций ионы контактируют с электродами, образующими стенки канала, и уничтожаются. Таким образом, анализатор выполняет роль масс-фильтра, пройти который могут только те ионы, амплитуда которых при данной частоте не превышает определенную величину. Однако квадрупольные масс-спектрометры имеют сравнительно низкое разрешение, а область детектируемых масс ограничена **1000**, редко **2000**. Их сильной стороной является возможность быстрого сканирования масс-спектра (за доли секунды). Для квадрупольных масс-спектрометров не требуется высокое качество ионной оптики и они относительно дешевы.

Вариантом квадрупольного масс-спектрометра можно считать «ионную ловушку», которая имеет практически такие же характеристики [27]. В камере ионной ловушки ионы циркулируют в циклотронном высокочастотном поле, создаваемом высокочастотными напряжениями. При увеличении амплитуды последнего радиусы траекторий ионов возрастают, и они последовательно удаляются из ловушки. Молекулы ионизируются в результате электронного удара импульсами заданной длительности. Изменяя продолжительность импульсов, можно обеспечить циркуляцию в ловушке оптимального числа ионов и получить воспроизводимые масс-спектры. Благодаря регистрации значительной части ионов, образующихся при каждом импульсе ионизации, ионная ловушка имеет высокую чувствительность. При регистрации полного масс-спектра предел обнаружения составляет 2–5 пг, а в режиме селективного детектирования ионов – 1–2 пг. Диапазон линейности градуировочного графика – от 2–5 пг до **1000** нг.

Для детектирования ионов применяют электронные умножители с большим коэффициентом усиления, быстрые действия и сравнительно малым шумом. Их недостаток – «старение» со временем и загрязнение. В последнее время используют способы регистрации на основе матричных и электронно-оптических систем. Первые представляют собой планарные системы из  $10^4$ – $10^7$  электронных умножителей диаметром 10–12 мкм с расстоянием между соседними элементами ~ 15 мкм, а вторые – фосфоресцирующие экраны, на которых падающие ионы создают видимое изображение масс-спектра. Такие системы позволяют одновременно регистрировать до 4 % диапазона масс и обеспечивают разрешение до **5000**.

Для точного измерения масс ионов приборы градуируют с помощью стандартов. В качестве последних применяют соединения, массы ионов которых равномерно покрывают весь диапазон, а пики имеют достаточно высокую интенсивность. Этим требованиям удовлетворяют фторсодержащие соединения: перфтортрибутиламин, перфторкеросин и др. Недостаток перфторкеросина и других фторсодержащих соединений – быстрое уменьшение интенсивности пиков при переходе к большим массам.

Как уже отмечалось выше, применение масс-спектрометрии в сочетании с хроматографией дает дополнительные возможности при определении СОЗ в объектах окружающей среды. Благодаря тому, что масс-спектрометр является высокоселективным детектором, разрешение пиков на масс-хроматограммах, как правило, заметно лучше, чем на обычных хроматограммах. Кроме того, по масс-хроматограммам можно получить ответ о природе определяемых соединений. Это необходимо при идентификации загрязнителей, присутствующих в ультрамалых количествах.

При количественном масс-спектрометрическом определении СОЗ в сложных матрицах необходимо выполнить следующие требования:

- обеспечить стандартные условия получения масс-спектров;
- выбрать аналитический сигнал для каждого из определяемых соединений (характеристические пики в масс-спектрах или пики на масс-хроматограммах);
- убедиться в адекватности аналитического сигнала концентрации определяемого вещества, т.е. в отсутствии вклада фона, сопутствующих примесей или матрицы;
- знать коэффициенты чувствительности определяемых соединений (величину аналитического сигнала на единицу количества вещества);
- установить диапазон концентраций, в котором возможно определение исследуемых соединений с допустимой погрешностью;

Содержание определяемого вещества находят по площади его пика на масс-хроматограмме, которая пропорциональна концентрации. В качестве аналитического сигнала иногда используют не один, а несколько пиков (для улучшения отношения сигнал/шум). Для построения градуировочных графиков применяют внешние или внутренние стандарты. Последние обеспечивают более правильные результаты, поскольку в этом случае данные измерений практически не зависят от условий анализа. В качестве внутренних стандартов применяют индивидуальные соединения, близкие по характеристикам (время удерживания, молекулярная масса, летучесть и др.) к определяемым веществам, но отличающиеся от них по положению аналитического сигнала на масс-хроматограммах.

Очень часто для этих целей применяют фторированные аналоги определяемых соединений. Наиболее подходящими стандартами, ближе всего соответствующими указанным требованиям, являются изотопно-меченые соединения ( $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ). Они имеют практически одинаковые с определяемыми веществами свойства и времена удерживания, но отличаются от них по массе. Благодаря этому изотопно-меченые стандарты идеально подходят для контроля всей процедуры анализа, начиная с извлечения определяемых соединений из пробы, очистки и концентрирования, поскольку при определении следовых количеств веществ важно правильно оценить эффективность всех операций пробоподготовки. Изотопно-меченые стандарты должны удовлетворять следующим условиям:

- пики стандартов должны быть в соответствующих местах на всех масс-хроматограммах;
- не должно быть наложений пиков стандартов на пики определяемых соединений;
- соотношение пиков изотопов должно укладываться в необходимые пределы;
- отношение сигнал/шум должно быть не менее **10:1**;
- эффективность извлечения внутренних стандартов из матрицы должна быть от **40** до **150 %**.

В частности, в качестве внутренних стандартов при определении ПХДД/ПХДФ применяют меченные изотопами  $^{13}\text{C}$  полихлорированные диоксины и дибензофураны, а для контроля всех стадий анализа при определении летучих СОЗ в атмосферных аэрозолях к пробе добавляют смесь дейтерированных изохинолина, додекалина, антрацена, перилена и других соединений, которые перекрывают широкий диапазон молекулярных масс, летучести и полярности. В США и других странах, для идентификации и измерения содержания ПХДД/ПХДФ в природных объектах и биосредах приняты методики EPA № **1613**, **8280**, основанные на экстракционном выделении и очистке указанных соединений методом колоночной хроматографии с последующим масс-спектрометрическим определением. При этом в каждую пробу перед экстракцией добавляют **15** изотопно-меченых конгенов ПХДД/ПХДФ.

Имеется много примеров по применению хромато-масс-спектрометрии для определения стойких органических загрязнителей. В литературе приведены многочисленные методики определения остаточных количеств хлорсодержащих пестицидов, хлорпарафинов, полихлорированных бифенилов, полициклических ароматических углеводородов в почве и биоте. При определении ДДТ и его метаболитов проблемой является разложение или превращение пестицидов при ионизации электронным ударом, поскольку возможны превращения типа ДДТ  $\rightarrow$  ДДЭ и ДДТ  $\rightarrow$  ДДД. Химическая ионизация позволяет исключить эти явления.

## 7.4. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод ВЭЖХ – один из наиболее распространенных в аналитической химии СОЗ. В отличие от ГХ этот метод пригоден для определения термически неустойчивых, нелетучих или очень полярных загрязнителей. Он может быть применен для определения содержаний веществ, которые обычно обнаруживают методом высокоэффективной газовой хроматографии [34–37]. Начав развиваться с середины 60-х годов прошлого века, этот метод в первое время существенно проигрывал газовой хроматографии из-за отсутствия подходящих сорбентов для заполнения колонок. С появлением привитых фаз появилась возможность получения воспроизводимых результатов, что сделало ВЭЖХ идеальным инструментом для определения термически неустойчивых соединений. Большинство пестицидов, включая хлорпроизводные, ПАУ, относительно малолетучие хлорпарафины, фенолы, могут быть определены с помощью ВЭЖХ.

Для эффективного разделения определяемых веществ в ВЭЖХ применяют колонки из нержавеющей стали длиной 20–25 см и внутренним диаметром 4–5 мм, заполненные сферическими частицами силикагеля размером от 5 до 10 мкм с привитыми октадецильными группами [36,37]. Появление колонок меньшего диаметра, заполненных более мелкими частицами силикагеля, привело к уменьшению расхода растворителей и продолжительности анализа, увеличению эффективности разделения. К идеальным приближаются колонки с внутренним диаметром 1–2 мм, позволяющие разделять 100 пг пробы, содержащейся в 1 мкл раствора (т.е. при концентрации ~ 0,1 мкг/г). Эффективность таких колонок может достигать 100 000 теоретических тарелок, что сравнимо с эффективностью колонок в газовой хроматографии.

Колонки для ВЭЖХ довольно дорогие, их защищают от загрязнения, снабжая предохранительным картриджем (предколоной). Очень сложные смеси лучше предварительно разделять другими методами (например с помощью колоночной хроматографии), а при переходе от одного растворителя к другому следует избегать резких скачков их полярности. Растворы проб и растворители перед вводом в колонку необходимо фильтровать.

Большое значение в ВЭЖХ имеет выбор стационарной фазы. В общем случае прочность удерживания разделяемых веществ зависит от энергии адсорбции молекул растворителя и растворенных веществ. Чем она больше, тем прочнее удерживаются соединения в колонке. Значения энергий адсорбции зависят от вида взаимодействий, определяемых природой поверхности адсорбента и адсорбирующихся веществ. Наиболее распространенные полярные адсорбенты – силикагели, целлюлоза, оксид алюминия. Их применяют

для определения органических кислот, пестицидов, нитросоединений. Поскольку вода оказывает существенное влияние на свойства полярных адсорбентов из-за конкурентной сорбции, ее содержание поддерживают постоянным, не допуская длительного контакта адсорбентов с атмосферным воздухом.

Максимальный эффект обращения полярности обращенно-фазовых адсорбентов достигается при «пришивке» алкильных групп. Свойства таких адсорбентов зависят не только от природы пришитых групп и удельной поверхности, но и от структуры привитого слоя. По этому признаку они делятся на три группы:

- с мономолекулярным слоем пришитых групп;
- с поверхностным полимерным слоем;
- с объемно-модифицированным слоем.

В ВЭЖХ наибольшее практическое применение получили адсорбенты первого типа с «щеточными» структурами пришитых групп, содержащими от 1 до 22 метиленовых звеньев. Так, колонки фирмы «Supelco» заполняют модифицированными октадецил-, октил-, метил-, дифенилсиликагелями с диаметром частиц от 3 до 5 мкм. Чаще применяют адсорбенты с октадецильными группами (ультрасфер, ультрапак, сферисорб и др.). При большой длине цепи алкильные группы изгибаются, заполняя неровности поверхности. Такие фазы приближаются по свойствам к жидким с тем преимуществом, что они не уносятся потоком растворителя. Модифицирование дифенильными группами повышает селективность неподвижной фазы по отношению к ароматическим соединениям. Поскольку прочность удерживания разделяемых компонентов возрастает с увеличением длины алкильных радикалов, для разделения неполярных молекул большой массы применяют фазы с короткоцепными алкильными группами.

В качестве фаз с промежуточными свойствами применяют силикагели с пришитыми аминными, нитрильными и другими функциональными группами. Их фиксируют на поверхности адсорбента с помощью углеводородных цепочек из 10–11 метиленовых звеньев. При замене функциональных групп фазам можно придать ионообменные или комплексообразующие свойства, либо свойства хиральных лигандов, что позволяет разделять энантиомеры.

Выбор подвижной фазы, как правило, основывается на эмпирическом подборе индивидуальных растворителей или их смесей, имеющих необходимую элюирующую способность. Ее характеризуют способностью растворителей взаимодействовать с адсорбентом, что позволяет расположить их в *элюотропный ряд* (табл. 7.7). Для обращенно-фазовых адсорбентов эта последовательность обратная. Параметр  $\epsilon_0$  определяет скорость перемещения хроматографических зон, поэтому, выбрав соответствующий растворитель, можно регулировать время удерживания разделяемых компонентов

**ТАБЛИЦА 7.7. Элюирующая способность растворителей ( $\epsilon_0$ ) для оксида алюминия [2]**

Растворитель	$\epsilon_0$	Растворитель	$\epsilon_0$
Пентан	<b>0,00</b>	Метилэтилкетон	<b>0,51</b>
Изооктан	<b>0,01</b>	Ацетон	<b>0,56</b>
Декан	<b>0,04</b>	Этилацетат	<b>0,58</b>
Пентен	<b>0,08</b>	Анилин	<b>0,62</b>
$CCl_4$	<b>0,18</b>	Диэтиламин	<b>0,63</b>
Ксилол	<b>0,26</b>	Ацетонитрил	<b>0,65</b>
Изопропиловый эфир	<b>0,28</b>	Пиридин	<b>0,71</b>
Толуол	<b>0,29</b>	Пропиловый спирт	<b>0,82</b>
Бензол	<b>0,32</b>	Изопропиловый спирт	<b>0,82</b>
Этиловый эфир	<b>0,38</b>	Этиловый спирт	<b>0,88</b>
Хлороформ	<b>0,40</b>	Метилловый спирт	<b>0,95</b>
Тетрагидрофуран	<b>0,45</b>	Этиленгликоль	<b>1,11</b>

в колонке. Зная значения  $\epsilon_0$ , можно варьировать состав смешанных растворителей, что дает возможность повысить селективность разделения и добиваться лучшего разрешения пиков. В частности, в обращенно-фазовой ВЭЖХ повышение содержания воды в смеси с ацетонитрилом или метанолом приводит к увеличению времени удерживания разделяемых веществ, поскольку время удерживания чистой воды соответствует максимальному удерживанию неполярных органических соединений. Элюирующая способность возрастает по мере увеличения доли менее полярного растворителя.

В ВЭЖХ применяют меньшее количество детекторов, чем в газовой хроматографии. Их можно разделить на оптические, электрические и электрохимические. Универсальным детектором является *рефрактометрический детектор* (РМД), принцип действия которого основан на измерении показателя преломления раствора, поступающего в детектор из колонки. Однако его невысокая чувствительность и селективность, а также несовместимость с градиентами давления привели к тому, что в большинстве последних моделей приборов этот детектор отсутствует.

Традиционный *УФ-детектор* с перестраиваемой длиной волны по существу представляет собой высокочувствительный УФ-спектрометр с проточной микроячейкой, который регистрирует оптическую плотность раствора при данной длине волны. В большинстве детекторов часть излучения направляется на второй фотодиод, расположенный в канале сравнения, для компенсации флук-

туаций в работе лампы. Для повышения чувствительности измерений монохроматор можно запрограммировать на автоматическое изменение длины волны в ходе анализа. Однако во всех случаях в данный момент времени измерение поглощения раствора осуществляется только в одной точке спектра. На практике часто бывает необходимо проводить измерения на различных длинах волн одновременно, когда определяемые вещества плохо разделяются хроматографически. Высокочувствительная запись спектров стала реальностью с появлением *детекторов на диодной матрице*. В таких детекторах матрица фотодиодов (более двухсот) постоянно регистрирует сигналы в ультрафиолетовой и видимой частях спектра, обеспечивая его запись в режиме сканирования. Данные, полученные одновременно на различных длинах волн, обрабатывают на компьютере, который выделяет сигнал на оптимальной длине волны, вычитает фон и осуществляет другие операции. Программное обеспечение может быть использовано для автоматической сверки УФ-спектров с известными, для идентификации компонентов и проверки «чистоты» пиков. Применение детекторов на диодной матрице обеспечивает получение аналитических данных с гораздо большей степенью достоверности. Этот детектор незаменим при определении очень низких концентраций пестицидов, фенолов, ПАУ и других СОЗ [22].

Действие *флуоресцентного детектора* (ФЛД) основано на измерении не поглощения, а испускания света. Большая популярность флуоресцентного детектора в ВЭЖХ объясняется его высокой селективностью и чувствительностью, и тем фактором, что многие вещества (например ПАУ) флуоресцируют при возбуждении. Посредством выбора длин волн возбуждения и испускания, зависящих от природы определяемого соединения, можно подобрать оптимальные условия детектирования для каждого отдельного вещества во время разделения. При этом флуоресцентный сигнал обеспечивает гораздо более высокую чувствительность по сравнению с УФ-детектором. Так, отклик ФЛД линеен для большинства ПАУ в диапазоне от **0,1** до **10** нг при введении в колонку пробы объемом **200** мкл, а предел обнаружения в воде составляет **0,005** нг/л (для УФ-детектора предел обнаружения в **100** раз выше).

Технологические усовершенствования коснулись и электрохимических детекторов (ЭХД) для ВЭЖХ. Ограничения, связанные с очисткой поверхности электродов от загрязнений и воспроизводимостью измерений, были сняты с появлением самоочищающихся электродов, и ЭХД нашли широкое применение для определения веществ, которые легко окисляются или восстанавливаются (фенолы, нитросоединения, галогенпроизводные, альдегиды и др.) [5]. В частности, с помощью ЭХД можно определять фенолы непосредственно в воде, минуя стадию экстракции.

Масс-спектрометрический детектор (МСД) в ВЭЖХ применяются редко, поскольку для соединения масс-спектрометра с жидкостным хроматографом требуется специальный интерфейс. Это обстоятельство ограничивает широкое применение комбинации ВЭЖХ–МС в аналитической химии.

## 7.5. КАПИЛЛЯРНЫЙ ЗОННЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Среди методов определения СОЗ особый интерес вызывает капиллярный зонный электрофорез [5,38]. Само явление электрофореза было открыто более полувека назад. Оно основано на перемещении заряженных частиц (ионов) в растворе, помещенном в электрическое поле. При наложении достаточно большой разности потенциалов между двумя участками раствора частицы в нем приходят в движение: положительно заряженные перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду. Через некоторое время скорость их движения  $v$  становится постоянной и определяется зарядом частиц, их формой, размером, природой растворителя и напряженностью электрического поля:

$$v = \mu E,$$

где  $\mu$  – электрофоретическая подвижность частицы, зависящая от ее природы и условий эксперимента;  $E$  – напряженность электрического поля.

Эта зависимость лежит в основе электрофоретического разделения заряженных частиц. Если проводить разделение в трубчатой ячейке, то при наложении электрического поля образуются зоны, скорость перемещения которых определяется электрофоретической подвижностью частиц, составляющих зону. Электрофоретическая подвижность крупных частиц обычно не зависит от их размеров, что затрудняет разделение больших молекул.

В классическом зонном электрофорезе при наложении электрического поля наблюдается искажение зон из-за выделения тепла и конвекционных потоков. Для предотвращения размывания зон трубку заполняют гелем или проводят электрофорез на полосках бумаги, пропитанных электролитом. Применение гелей не только уменьшает размывание зон, но способствует более эффективному разделению, которое улучшается за счет молекулярно-ситового эффекта (аналогично эффектам в гель-проникающей хроматографии). Разделение в этом случае основано на различиях в скорости миграции частиц пробы через гель при наложении электрического поля.

При уменьшении внутреннего диаметра разделительной трубки (при применении капилляров) из-за увеличения отношения ее поверхности к объему существенно уменьшается тепловая конвек-

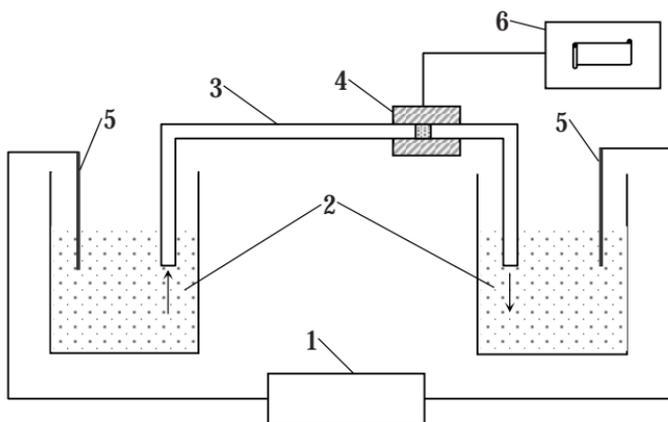


Рис. 7.2. Схема установки для капиллярного зонного электрофореза:  
 1 – источник напряжения; 2 – буферные растворы; 3 – капилляр;  
 4 – детектор; 5 – электроды; 6 – записывающее устройство

ция раствора, что способствует меньшему размыванию зон и повышению эффективности разделения. Другим преимуществом применения капилляров является возможность использования ВЭЖХ-детекторов для определения разделяемых частиц непосредственно в капилляре.

Схема установки для капиллярного зонного электрофореза представлена на рис. 7.2. Тонкий кварцевый капилляр (25–100 мкм) длиной от 20 до 100 см, в котором перемещаются зоны компонентов образца, помещают между двумя сосудами с раствором, проводящим электрический ток (обычно используют буферные растворы), и устанавливают между электродами разность потенциалов ~ 20–30 кВ. Возникающее в капилляре электрическое поле вызывает миграцию частиц пробы. Прежде чем покинуть капилляр, частицы проходят через детектор, который дает отклик, зависящий от свойств частиц в зоне и времени наблюдения так же, как и в жидкостной хроматографии. В итоге регистрируется изменение аналитического сигнала во времени, называемое электрофореграммой и напоминающее по виду обычную хроматограмму.

На электрофоретическое перемещение заряженных частиц всегда накладывается электроосмотический поток, который способствует пассивному транспорту пробы, а не ее разделению, и в большинстве буферных растворов направлен к катоду. Его величина зависит от pH буфера и свойств поверхности капилляра. Он может быть настолько большим, что к катоду будут перемещаться не

только нейтральные молекулы, но даже отрицательно заряженные частицы, несмотря на их электрофоретическую миграцию к аноду. Возникновение электроосмотического потока обусловлено образованием отрицательных зарядов на поверхности кварцевых капилляров вследствие диссоциации силанольных групп. При этом образуется двойной электрический слой, в котором преобладают положительно заряженные ионы. При наложении электрического поля жидкость засасывается в капилляр и двигается к отрицательному полюсу, поскольку она содержит положительно заряженные частицы. Это явление и называют электроосмосом.

В кварцевых капиллярах электроосмотический поток уменьшается при увеличении концентрации электролита и добавлении органических растворителей и возрастает с увеличением степени диссоциации силанольных групп при увеличении pH. Если к буферу добавить катионные поверхностно-активные вещества, то на поверхности капилляра образуется положительный заряд и электроосмотический поток сменит направление. Для лучшего разделения зон концентрация буферного раствора должна быть примерно в **1000** раз больше концентрации определяемых веществ. При этом к минимуму сводится искажение зон под действием электрического поля. Обычно применяют фосфатные буферные растворы с pH ~ 7 и концентрацией **0,01 – 0,05** моль/л.

Основные параметры, описывающие процессы в капилляре при электрофорезе, аналогичны хроматографическим. Так, время миграции частицы равно:  $t = L/\mu E$ , где  $L$  – эффективная длина капилляра.

Эффективность разделения, измеряемую числом теоретических тарелок  $N$ , определяют по формуле:  $N = \mu E/2D$ , где  $D$  – коэффициент диффузии частицы в разделительном буферном растворе.

Видно, что эффективность разделения зависит от  $E$  и  $D$ , тогда как  $L$  практически не влияет на нее и определяет лишь время миграции частицы в капилляре, т.е. время определения. С увеличением молекулярной массы перенос вещества за счет диффузии уменьшается и эффективность разделения возрастает (в противоположность ВЭЖХ, где число теоретических тарелок с уменьшением коэффициента диффузии сильно уменьшается). При напряжении от **100** до **35 000 В** и эффективном заряде частиц от **1** до **10** число теоретических тарелок достигает  **$10^7$**  на метр. Эта величина существенно превышает аналогичные значения, достигнутые в ВЭЖХ.

Как уже отмечалось выше, при движении заряженных частиц внутри капилляра они разделяются на зоны. Наилучшее разделение получается тогда, когда ионы движутся против электроосмотического потока. При этом коэффициент разделения  $R_s$  можно рассчитать по формуле:

$$R_s = 0,177(\mu_2 - \mu_1)\sqrt{E/D(\bar{\mu} \pm \mu_{oc})},$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – электрофоретические подвижности каждого из ионов;  $\bar{\mu}$  – их средняя подвижность;  $\mu_{oc}$  – подвижность частиц за счет электроосмотического потока.

Объем вводимой в капилляр пробы находится в пределах между **2** и **20** нл и определяется формулой

$$= (\mu + \mu_{oc}) EACt_b / L,$$

где  $V$  – объем вводимого в капилляр вещества;  $A$  – площадь сечения капилляра;  $C$  – концентрация определяемого компонента;  $t_b$  – время, в течение которого вводится проба.

Для повышения эффективности работы электрофоретических установок обычно повышают  $E$  и уменьшают  $L$ . Однако с уменьшением  $L$  уменьшается сопротивление раствора, что способствует более интенсивному выделению тепла при прохождении электрического тока. К тому же уменьшается площадь поверхности капилляра, которая рассеивает это тепло. Поэтому оптимальная величина  $E$  зависит от диаметра капилляра, электропроводности буфера и эффективности охлаждения. Для устранения гравитационного эффекта капилляр располагают горизонтально.

Наиболее часто в капиллярном зонном электрофорезе применяют УФ-детектор. При этом компоненты пробы проходят через часть капилляра, в которой измеряется УФ-поглощение раствора, или детектируются на его конце. Однако концентрационная чувствительность УФ-детектора в этом случае в **30–100** раз ниже, чем в ВЭЖХ. Это зависит от шумов детектора и эффективной толщины поглощающего слоя. Заметно мешает также светорассеяние из-за отражения стенок капилляра и его неидеальной цилиндрической формы.

Ширина зоны в капилляре находится в пределах **5** мм ( $N = 50\ 000$ ) и соответствует объему **10** нл (капилляр диаметром **50** мкм). Такой крайне малый объем является причиной исключительно высокой чувствительности по массе, о чем часто говорится в рекламе. Рекордом является предел обнаружения **300** молекул аминокислоты с лазерным флуоресцентным детектором. Однако для рутинного применения более важна концентрационная чувствительность, которая из-за малой толщины поглощающего слоя меньше, чем в ВЭЖХ. В табл. **7.8** приведены основные характеристики применяемых детекторов.

Высокая эффективность разделения биологически активных веществ, в том числе белков, при исключительно малом объеме инжестируемого раствора явилась одной из причин того, что капиллярный зонный электрофорез широко применяют для анализа биологических жидкостей, цитоплазмы клеток растительных и жи-

**ТАБЛИЦА 7.8. Характеристики детекторов, применяемых в капиллярном зонном электрофорезе**

Принцип детектирования	Предел обнаружения		Определяемые вещества
	абсолютное количество, моль	концентрация, моль/л	
УФ-поглощение	$10^{-15} - 10^{-13}$	$10^{-7} - 10^{-4}$	Ароматические соединения, белки, нуклеиновые кислоты
Флуоресценция	$10^{-18} - 10^{-13}$	$10^{-9} - 10^{-4}$	ДНК, пептиды, белки, аминокислоты
Лазерная флуоресценция	$10^{-21} - 10^{-17}$	$10^{-13} - 10^{-7}$	ДНК, аминокислоты
Амперометрия	$10^{-17} - 10^{-14}$	$10^{-8} - 10^{-6}$	Легко окисляющиеся и восстанавливающиеся вещества
Кондуктометрия	$10^{-18} - 10^{-16}$	$10^{-7} - 10^{-5}$	Ионы металлов, амины, карбоновые кислоты
Потенциометрия	$10^{-19}$	$10^{-8}$	Ионы металлов
Масс-спектрометрия	$10^{-17}$	$10^{-10} - 10^{-8}$	Белки, пептиды, лекарства

вотных тканей, определения концентраций нейротрансмиттеров. При этом заостренный конец капилляра вводят на некоторое время (~ 25 с) непосредственно в клетку. В этом случае объем инжектируемой жидкости составляет от 50 до 80 пл. Аналогичные устройства применяют при проведении фармакокинетических исследований.

Для определения незаряженных электроактивных молекул используют циклодекстрины, образующие с органическими соединениями молекулярные комплексы типа «гость-хозяин». Они выступают в качестве «локомотива», который увлекает за собой нейтральную молекулу при движении внутри капилляра. Таким способом определяют полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, пестициды.

## 7.6. ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Методы электрохимического анализа (вольтамперометрия, потенциометрия, кулонометрия и др.) очень часто применяют для решения проблем охраны окружающей среды [5,39]. В этой группе методов аналитический сигнал возникает за счет протекания процессов, связанных с переносом электрических зарядов и определя-

ется одним или несколькими параметрами: равновесным или неравновесным электродным потенциалом, потенциалом разложения (восстановления или окисления), током собственно электролиза, емкостью двойного электрического слоя и т.д.

Спектр применения методов электрохимического анализа достаточно широк, а в некоторых случаях они конкурируют с ВЭЖХ и ААС. Требованиям мониторинга СОЗ в наибольшей степени отвечает *инверсионная вольтамперометрия* (ИВА). Этим методом можно определять содержание токсичных металлов и металлоорганических соединений в природных матрицах на уровне ПДК и ниже. Для этого определяемое вещество при соответствующем потенциале выделяют на поверхности индикаторного электрода (ртуть, графит, стеклоуглерод и др.) и регистрируют вольтамперограмму концентрата. Поскольку содержание определяемого компонента в концентрате на несколько порядков выше, чем в растворе, то аналитический сигнал также возрастает. ИВА позволяет определять концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  на уровне  $\sim 10$  нг/л.

Концентрирование вещества на поверхности электрода может протекать по-разному: электрохимически и неэлектрохимически. Первый путь состоит в предварительном электролизе следовых количеств ионов металлов на стационарном микроэлектроде с последующим анодным растворением образующегося осадка, второй – в концентрировании вещества на поверхности электрода за счет химических реакций или адсорбции с последующим восстановлением (окислением). Поскольку возможности ИВА подробно рассмотрены в ряде обзоров и монографий [5,40,41], ниже изложены лишь особенности ее применения в анализе объектов окружающей среды.

Преимуществом инверсионной вольтамперометрии применительно к анализу природных объектов является то, что она позволяет наряду с определением концентрации идентифицировать форму нахождения ионов в воде. Дифференциация форм существования элементов в водных экосистемах и их количественное определение является важной задачей, поскольку токсичность природных вод в большей степени определяется не общим содержанием металлов, а формами их нахождения. Это положение в настоящее время стало парадигмой. В мировой литературе данный вид анализа называют «**speciation analysis**». Такой подход предъявляет жесткие требования к методикам анализа и операциям, связанным с пробоподготовкой. Иными словами, при установлении форм существования металлов в воде необходимы не только дифференциация существующих форм элементов, но и их количественное сохранение при выполнении анализа. На формы металлов в воде могут оказывать влияние даже такие операции, как концентрирование и разбавление.

При выполнении «**speciation analysis**» методом ИВА формы металлов в воде подразделяют на две группы: лабильные и инертные. К *лабильным формам* относят те, которые могут быть определены непосредственно; они представляют собой гидратированные ионы металлов, образующиеся при диссоциации слабых комплексов и десорбции слабо удерживающихся на коллоидных частицах ионов. Их соотношение может меняться в зависимости от pH раствора, температуры, состава буферной смеси и скорости перемешивания. К *инертным формам* относят те частицы, которые не диссоциируют в условиях анализа. Общее содержание металла в воде можно установить лишь после разрушения инертных форм, например, с помощью УФ-облучения в кислой среде.

Среди требований, которые необходимо учитывать при анализе природных объектов методом инверсионной вольтамперометрии, следует указать также на особенности отбора проб и их подготовки [40]. Все реагенты, стандартные растворы, кислоты и др. должны иметь исключительно высокую чистоту и не содержать следов ПАВ. Химическая посуда также должна быть тщательно подготовлена. Воду отбирают в полиэтиленовые или тефлоновые емкости, предварительно подготовленные для этих целей. Образцы воды следует отбирать таким образом, чтобы не было загрязнения проб следами нефтепродуктов от работающего двигателя или от антикоррозионного покрытия днища катера. Для устранения мешающего влияния органических компонентов и ПАВ пробы облучают УФ-светом, подвергают электрохимическому окислению или кислотному разложению.

Качество результатов анализа в ИВА зависит и от других факторов, например от потенциала накопления. Для отдельного определения форм существования металлов рекомендуется применять минимальное значение потенциала, при котором восстанавливается данная форма. В противном случае на электроде будут выделяться металлы из различных форм. Поэтому часто ИВА применяют в сочетании с методами разделения, основанными на принципах хроматографии и ионного обмена. Например, «**speciation analysis**» при определении форм существования свинца и кадмия в природных водах состоит из следующих стадий:

- фильтрация проб через фильтр с размером пор **0,4** мкм, в ходе которой происходит разделение растворенных и нерастворенных (взвеси, коллоиды и др.) форм металлов;
- пропускание раствора через ионообменную колонку;
- облучение анализируемых фракций УФ-светом.

Каждая из этих стадий завершается определением содержания металла как в лабильной, так и в инертной форме. Пробу воды после пропускания через ионообменную колонку разделяют на три фракции, которые различаются скоростью диссоциации ионов,

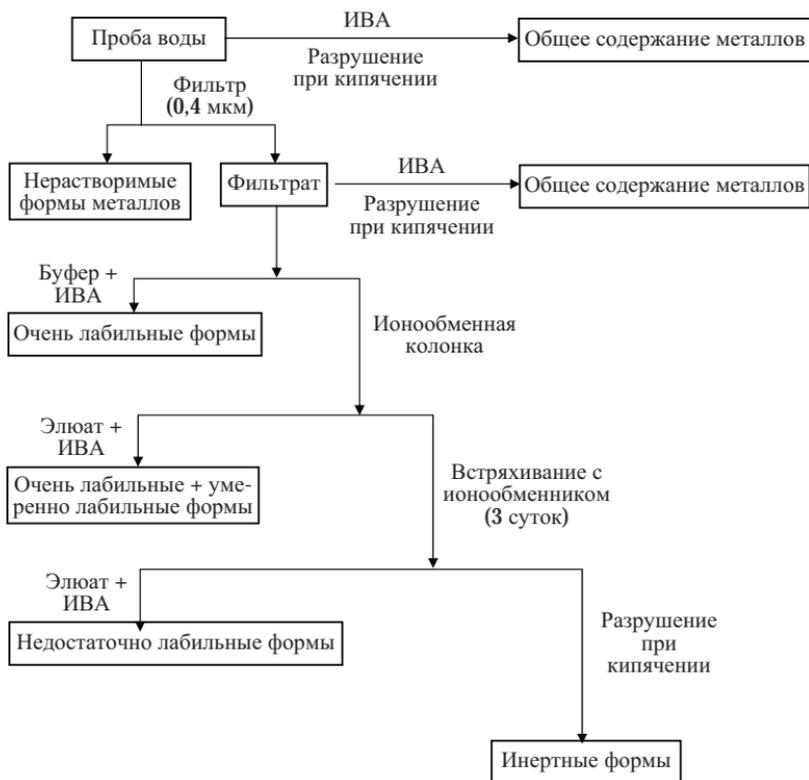


Рис. 7.3. Схема определения форм существования металлов в природной воде с применением ионообменников

удерживаемых ионообменной колонкой: умеренно лабильные, с низкой скоростью диссоциации и инертные. Анодную ИВА непосредственно можно использовать для определения только очень лабильных форм металлов. Свинец попадает в группу металлов, характеризующихся низкой скоростью диссоциации ионных образований, или инертных. Установлено, что в «незагрязненных» природных водах он присутствует преимущественно в ионной форме. Высокие содержания свинца обнаружены также в коллоидных частицах, взвешенных в воде. В отличие от свинца кадмий в природных водах присутствует в основном в лабильной форме. На рис. 7.3 приведена схема определения форм существования ионов металлов в природных водах с применением ионообменников.

Особое внимание следует уделить влиянию на результаты анализа растворенных органических соединений, присутствующих в природных водах. Наряду с образованием устойчивых комплексов с ионами металлов они могут блокировать поверхность электрода, затрудняя протекание электродных процессов. Деструкция органических молекул под действием УФ-облучения или их кислотное разложение неприменимы в случае «**speciation analysis**», поскольку в ходе этих операций разрушаются формы существования металлов. Рекомендованы разные приемы, которые позволяют в некоторой степени устранить ограничения, связанные с влиянием поверхностно-активных и комплексообразующих веществ. Одни из них предполагают замену среды при регистрации вольтамперограмм; после завершения стадии накопления электрод переносят в буферный раствор и регистрируют инверсионную вольтамперограмму. Однако такой прием зачастую приводит к увеличению концентрации лабильной формы. Другие подходы основаны на изменении рН раствора, в котором вещества накапливаются на электроде, а затем концентрат растворяется. Варьирование рН позволяет уменьшить или устранить полностью эффект связывания ионов металлов в комплексы. Обычно после завершения стадии накопления раствор подкисляют до рН 1–2. При этом комплексы ионов металлов с природными органическими лигандами диссоциируют. Иногда подкисление сочетают с заменой среды при регистрации вольтамперограммы.

Инверсионную вольтамперометрию можно применять также для определения токсикантов в крови. Однако следует учитывать, что белковые компоненты крови являются поверхностно-активными веществами, адсорбция которых на электроде может сделать невозможным проведение анализа. Для преодоления данного затруднения применяют специальные электроды: импрегнированный графитовый, пленочные, модифицированные и т.п. Эти электроды, особенно пленочный графитовый, позволяют определять свинец и кадмий в крови даже без специальной подготовки пробы. Для определения общего содержания металлов в других природных матрицах следует применять комбинированные методы, основанные на сочетании вольтамперометрии с методами выделения и концентрирования определяемых элементов.

Таким образом, хотя для анализа методом ИВА и требуется в ряде случаев специальная пробоподготовка, чтобы устранить мешающее влияние ПАВ, растворенных гуминовых и фульвокислот, связывающих ионы металлов в прочные комплексы, этим методом с успехом можно определять содержание токсичных металлов и их производных с органическими соединениями в природных средах, прежде всего в воде, снеге, донных отложениях и т.д. ИВА является одним из методов, которые позволяют успешно решать сложные

проблемы оценки загрязнения окружающей среды СОЗ. При рассмотрении аналитических возможностей ИВА можно выделить проблемы, в решение которых она может внести заметный вклад:

- оценка уровня фоновых загрязнений биосферы;
- установление форм существования токсичных металлов и их общего содержания в природных водах как составной части эколого-токсикологической характеристики водных систем;
- выяснение особенностей распределения металлов между взвешенными, коллоидно-дисперсными и растворенными формами, позволяющее проследить за их накоплением и миграцией в природе;
- анализ и контроль качества природных и сточных вод, пищевой продукции.

Кроме перечисленных проблем следует упомянуть и другие, более сложные, при решении которых ИВА позволяет дать заключение для принятия решения:

- оценка ассимиляционной емкости экосистем;
- расчет допустимых нагрузок на природную среду (например токсичных металлов);
- расчет допустимых выбросов и сбросов загрязнителей.

В отличие от других методов (ионометрия, рН-метрия) ИВА не относится к методам оперативного контроля, хотя в принципе возможно ее применение *in situ*, т.е. на месте. В частности, разработаны дистанционные вольтамперометрические сенсоры для экспрессного определения ртути и свинца в морской воде (с борта корабля) и сточных водах [42]. В качестве чувствительного элемента в них используют золотой микроэлектрод диаметром 100 мкм. Указанный сенсор позволяет определять ртуть свинец и кадмий в реальные промежутки времени, причем растворенный в воде кислород не оказывает заметного влияния на величину аналитического сигнала. Кроме того, применение электрода микронных размеров обеспечивает регистрацию вольтамперограмм в средах с низкой ионной силой, что немаловажно при анализе слабоминерализованных вод.

Что касается органических загрязнителей, то исключительно низкие концентрации СОЗ в природных средах (ПХДД/ПХДФ, ПАУ, ПХБ и др.) и их электрохимическая инертность в доступной области потенциалов являются основной причиной ограниченного применения ИВА в решении проблем контроля загрязнения окружающей среды. Существует несколько способов концентрирования органических соединений на поверхности электрода. Среди них наибольшее применение находит адсорбция [5,40,41]. Развитие исследований, связанных с созданием химически модифицированных электродов (ХМЭ), позволило использовать адсорбцию для повы-

нения чувствительности метода и увеличения селективности определений. Накопление определяемого вещества на поверхности ХМЭ проводят при потенциале максимальной адсорбции, а вольт-амперограмму регистрируют после установления адсорбционного равновесия. Время накопления зависит от концентрации определяемого вещества в растворе и составляет обычно десятки секунд, иногда 1–3 мин и более. После этого вещество в адсорбированном состоянии электрохимически восстанавливают (окисляют) и регистрируют острый пик без диффузионного шлейфа.

Эффект адсорбционного концентрирования применяют при определении плохо растворимых в воде СОЗ (ХОП, хлорбензолы, хлорпарафины и др.). Так, с помощью адсорбционного накопления можно определять некоторые пестициды на уровне  $10^{-8}$  –  $10^{-6}$  моль/л с погрешностью 5–7 %. Высокая воспроизводимость измерений достигается за счет автоматизации анализа, когда все необходимые этапы работы запрограммированы. Главное внимание уделяется получению воспроизводимых характеристик поверхности электрода.

Для повышения селективности определений СОЗ используют также специфические свойства поверхности ХМЭ. В частности, если электрод модифицировать пленкой нафiona (сульфированного полиперфторэтилена), содержащей иммобилизованный катализатор, то вследствие электрокатализа электродный процесс протекает при меньших потенциалах с высоким выходом по току. В качестве катализаторов применяют оксиды и комплексные соединения рутения, осмия, иридия с переменной степенью окисления. Установлено также, что на поверхности электрода из пирографита за счет структурного подобия гексагонов графита и молекул ПАУ наблюдается селективная адсорбция последних. Это приводит к их накоплению и позволяет определять, например, бенз(а)пирен в воде почвы и воздухе на уровне ПДК. Описано применение ИВА для определения хлорсодержащих пестицидов [43]. Пределы обнаружения ДДТ и ГХЦГ равны 0,5–2 мг/л, что недостаточно для определения их следов в природных объектах и не выдерживает конкуренции с газовой хроматографией. В последнее время модифицирование электродов с целью придания им специфического отклика применяют при создании миниатюрных систем аналитического контроля, позволяющих проводить измерения *in vivo*.

## 7.7. ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ И ИММУНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Помимо разнообразных методов инструментального анализа для определения СОЗ применяют микро- и ультрамикрометоды обнаружения, основанные на ферментативных и иммунохимических реакциях. Эти реакции имеют ряд достоинств, что вызывает

повышенный интерес к ним при организации эколого-аналитического мониторинга. Понятно, что основная сфера применения ферментативных и иммунохимических методов ограничивается веществами, угнетающими ферментные системы и вызывающими в живых организмах образование антител. Предел обнаружения ферментативных и иммунохимических методов очень низок; иногда удается определять вещества на уровне  $10^{-16}$  моль/л и ниже. Внимание заслуживает и тот факт, что механизм получения информации о составе анализируемых объектов в этом случае аналогичен природным процессам. Кроме того, применение указанных методов позволяет зачастую обойтись без трудоемкой и кропотливой работы по подготовке проб к анализу либо существенно упростить ее. Рассмотрим последовательно каждый из методов.

Проблемы и перспективы применения ферментов в анализе объектов окружающей среды рассмотрены в ряде обзоров [44–47] и монографий [2,5,48]. В принципе, ферментативные методы – это вариант кинетических методов анализа, основанных на измерении скорости индикаторной реакции в присутствии различных количеств определяемого вещества. Для правильного применения ферментов при определении стойких органических загрязнителей необходимо знать их специфичность по отношению к исследуемым веществам в условиях, близких к условиям выполнения анализа. Характер ферментативной реакции зависит от природы фермента и типа его каталитического действия. Среди ферментов, применяемых в ферментативных методах, особое место занимают оксидоредуктазы, катализирующие реакции окисления и восстановления. Наряду с ними применяют гидролазы, катализирующие гидролиз, трансферазы, вызывающие перенос ацильных, гликозидных остатков, холинэстеразы и др. Многие ферменты доступны, их чистые препараты включены в каталоги фирм-производителей.

Основная проблема при применении ферментативных методов – увеличение продолжительности действия ферментов. Дело в том, что природный (нативный) фермент сохраняет свои свойства лишь в течение относительно короткого времени. Поэтому его закрепляют на инертной поверхности с помощью специальных реагентов, вводят в пленку пористого полимера или геля, либо ковалентно пришивают к матрице. При этом фермент теряет подвижность, не вымывается из биослоя, а его каталитическое действие сохраняется. На практике из большого числа ферментов внимания заслуживают около 20, причем в иммобилизованном состоянии – не более 8–10.

Возможность аналитического применения ферментативных реакций при определении СОЗ обусловлена тем, что активность ферментов зависит от присутствия в растворе токсикантов (ингибиторов), причем некоторые из них действуют необратимо, а дру-

гие – обратимо. К необратимым ингибиторам относятся хлор- и фосфорсодержащие пестициды, ПХБ, ПХДД/ПХДФ, фенолы и др. Они ковалентно связываются с активными центрами ферментов и дезактивируют их. Ионы тяжелых металлов, как правило, относятся к обратимым ингибиторам.

В общем виде ферментативную реакцию можно представить следующей схемой:



где  $E$  – фермент;  $S$  – субстрат;  $ES$  – комплекс фермент-субстрат;  $P$  – продукт реакции.

Из схемы видно, что обязательными участниками ферментативного процесса являются субстрат и продукты реакции, по изменению концентрации которых можно судить о ее скорости и, следовательно, об активности фермента, которая зависит от присутствия в растворе ингибиторов (токсикантов). Так, активность холинэстераз уменьшается в присутствии таких пестицидов, как дихлофос, хлорофос, фозалон, 2,4-Д и др. [49]. Для некоторых пестицидов предел обнаружения составляет 0,001 мкг/мл.

Для определения обратимых ингибиторов ферментативные реакции применяют реже. Тем не менее в настоящее время разработано множество тест-систем на основе ферментов для определения тяжелых металлов и хлорорганических пестицидов [50]. Интерес представляет метод оценки общей токсичности воды, основанный на суммарном эффекте снижения ферментативной активности при введении в систему субстрат-фермент исследуемой пробы. Пределы обнаружения обратимых ингибиторов зависят от природы ингибитора и субстрата.

Применение ферментов в иммобилизованном виде позволило создать ферментные *биосенсоры*, под которыми понимают устройства, чувствительный слой которых содержит биологический материал. Последний реагирует на присутствие определяемого вещества, генерируя аналитический сигнал. Конструктивно биосенсоры состоят из двух трансдюсеров (преобразователей) – биохимического и физического, находящихся в тесном контакте друг с другом. Биохимический преобразователь, или *биотрансдюсер*, превращает определяемое вещество из формы, к которой электрод не чувствителен, в форму, к которой он чувствителен. На рис. 7.4 приведена общая схема такого устройства. Наличие в сенсоре биоматериала позволяет с высокой избирательностью определять токсиканты в сложных природных матрицах, не прибегая к дополнительным процедурам по их выделению и концентрированию.

Большинство биосенсоров разработаны для определения биологически активных веществ и лекарственных препаратов *in vivo*. Для контроля за содержанием токсичных веществ в объектах окружающей среды их применяют в меньшей степени. В этом плане

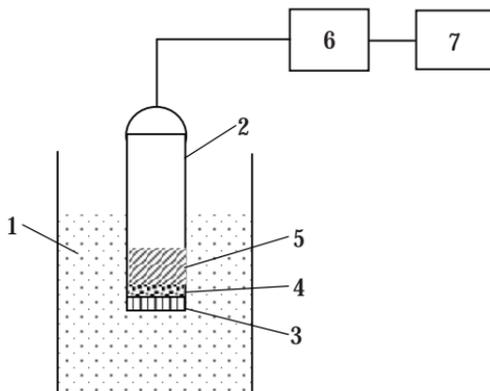


Рис. 7.4. Принципиальная схема биохимического сенсора:

1 – анализируемый раствор; 2 – корпус биосенсора; 3 – полупроницаемая мембрана; 4 – слой биоматериала; 5 – электрод; 6 – усилитель сигнала; 7 – записывающее устройство

интерес представляют в основном холинэстеразные биосенсоры, прежде всего для определения пестицидов [45,47]. Так, нанogramмовые количества пестицидов можно определять, используя ацетилхолинэстеразу эритроцитов быка.

С аналитической точки зрения биосенсоры для определения  $\text{CO}_2$  подразделяют на две группы. К первой группе относят потенциометрические устройства с ионоселективными электродами в качестве электрохимического преобразователя. Время отклика таких сенсоров зависит от времени установления равновесия на границах раздела фаз поверхность электрода/мембрана/анализируемый раствор и составляет обычно от 2 до 10 мин. Они реагируют на изменение концентрации ионов водорода, аммония и других ионов в ходе ферментативной реакции. Вторая группа биосенсоров представляет собой амперометрические датчики. Индикаторной реакцией, генерирующей аналитический сигнал, обычно является реакция электрохимического окисления или восстановления продуктов ферментативной реакции на поверхности электрода.

Описаны многочисленные конструкции потенциометрических и амперометрических биосенсоров [5,45,47]. В частности, интерес представляет анализатор воды на основе холинэстеразы типа САМ, выпускаемый в США, который применяют для определения пестицидов – параоксона, диазинона, малатиона, севина. Продолжительность анализа 30 мин. Содержание пестицидов контролируют по относительному снижению отклика сенсора после внесения в ячей-

ку аликвотной части пробы. Потенциометрический холинэстеразный сенсор с рН-электродом применяют в системах автоматического контроля качества речной воды во Франции. В обоих случаях оценивают антихолинэстеразную токсичность пестицидов. Она коррелирует с токсичностью воды, определяемой методами биотестирования. Разработана также методика определения пестицида 2,4-Д в молоке с пределом обнаружения до  $10^{-12}$  моль/л. В табл. 7.9 приведена сравнительная характеристика методов определения фосфорсодержащих пестицидов, из которой можно сделать вывод о высокой эффективности применения биосенсоров на основе холинэстеразы в контроле загрязнений окружающей среды.

Конечно, многие проблемы практического применения и конструирования биосенсоров для определения загрязнителей в природных средах еще не решены и требуют дальнейшего исследования. Их разрешение будет способствовать более широкому применению биосенсоров как средств экомониторинга. Перспективными представляются сочетание проточно-инжекционного анализа с биосенсорами для автоматизации и ускорения определения токсиантов, а также разработка иммунохимических методов определения СОЗ.

Принципы иммунохимических методов анализа описаны в ряде монографий [48,51] и обзоров [44,52,53]. Они находят применение для определения полихлорированных диоксинов и бифенилов, хлорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды, биотканях, сточных водах и отходах производства [54-56]. Так, с помощью иммунохимических методов можно оценить общее содержание ПХДД/ПХДФ в воде в течение 1 ч.

В основе иммунохимического анализа – взаимодействие исследуемого вещества, называемого антигеном (АГ), со специфически связывающимся с ним антителом (АТ) с образованием комплекса АГ-АТ. При фиксированной концентрации антитела (антигена) равновесное отношение концентраций связанного и свободного антигена (антитела) зависит от его общей концентрации. Таким образом, неизвестную концентрацию антигена (антитела) можно определить при помощи фиксированного количества «меченых» антител (антигенов). Этот принцип лежит в основе всех иммунохимических методов. По существу антитела выступают в роли реагентов биологического происхождения, которые с высокой специфичностью «узнают» чужеродные вещества. Обычно они представляют собой иммуноглобулины – белки сыворотки крови, которые образуются при введении иммуногена. Однако многие низкомолекулярные соединения, в том числе и пестициды, сами по себе не стимулируют образование антител, т.е. не являются иммуногенами. Индуцировать их образование можно лишь после связывания этих веществ с белком-носителем, в качестве которого, как

**ТАБЛИЦА 7.9. Нижняя граница определяемых содержаний фосфор-органических пестицидов, достигнутая различными методами**

Определяемое соединение	Метод определения	Нижняя граница определяемых содержаний
Дихлофос, хлорофос; трихлорметафос	Газовая хроматография	<b>0,001 – 0,01</b> мг/л; <b>0,01</b> мг/кг
Хлорофос, меназон; метилнитрофос	Тонкослойная хроматография	<b>0,005</b> мг/л; <b>0,2</b> мг/кг
Бензофосфат, бутифос; метафос, фталофос	Спектрофотометрия	<b>0,1 – 10</b> мг/л; <b>0,1</b> мг/кг
Фталофос, фозалон; метилнитрофос	Вольтамперометрия	<b>20</b> мг/л; <b>0,01 – 0,1</b> мг/л
Дихлофос, хлорофос; метафос, трихлорметафос	Биологический (с дафниями)	<b>0,0001 – 0,001</b> мг/л; <b>0,005</b> мг/кг
Хлорофос, глифосат, фозалон, фталофос, паратрион	Биосенсоры на основе холинэстеразы	$10^{-4} – 10^{-8}$ мг/л

правило, применяют бычий альбумин. При этом в реакции с белком-носителем не должны затрагиваться группировки молекул антигена, которые участвуют в образовании комплексов антиген-антитело.

При определении концентрации токсикантов в большинстве иммунохимических методов к анализируемому раствору, содержащему определяемое вещество и его меченый аналог, добавляют антитела. Как немеченые, так и меченые соединения взаимодействуют с антителами практически одинаково, поэтому отношение их концентраций в растворе и в связанном состоянии будет практически одинаковым. Возможность применения метода во многом зависит от доступности меченого антигена и соответствующих антител. Для введения метки используют радионуклиды, ферменты, красящие вещества, флуоресцентные и хемилюминесцентные зонды, ионы металлов. До последнего времени в качестве маркеров антител применяли радиоактивные изотопы фосфора; этот метод называют радиоиммунохимическим анализом (РИА). При этом степень радиоактивности комплекса антиген-антитело является мерой концентрации антигена в пробе. Чем она меньше, тем больше число молекул немеченого (определяемого) вещества будет связываться с антителом и, следовательно, тем выше их концентрация в пробе. Однако в повседневной работе стараются не применять радиоактивные изотопы из-за опасности радиоактивного поражения, а также из-за сложностей обращения с ними.

В поисках нового типа маркеров, позволяющих следить за ходом иммунохимических реакций, все шире применяют флуоресцен-

рующие соединения [57]. Меченые антигены получают путем введения флуоресцирующих фрагментов (флуоресцеин и т.п.) в определяемые вещества. По окончании реакции измеряют интенсивность флуоресценции комплекса антиген-антитело или раствора, оставшегося после его отделения. В молекулы определяемых веществ вводят также хемилюминесцентные маркеры, например остаток изолюминола, люминол, акридиновые эфиры, гидразиды и др. Относительное содержание меченого соединения определяют по реакции с пероксидом водорода или по излучению света при термическом распаде люминесцирующих групп.

В качестве маркеров применяют и ферменты. При этом с антителами взаимодействуют как свободные, так и связанные с ферментами вещества. При образовании комплекса антиген-антитело, как правило, активность фермента подавляется (иногда усиливается). Концентрацию исследуемого вещества определяют путем измерения активности фермента в соответствующем субстрате. Чем больше концентрация немеченого соединения, тем меньше фермента связывается антителами в комплекс и тем выше его активность. При этом достигается высокая чувствительность определений, характерная для ферментативных методов. Применение ферментов в качестве маркеров для контроля за ходом иммунохимических реакций лежит в основе иммуноферментного анализа [58].

Существует несколько вариантов иммунохимического анализа. Как отмечалось выше, для его выполнения необходимо отделение комплекса АГ-АТ от несвязанных компонентов. Эту операцию выполняют с помощью гель-фильтрации, осаждения полиэтиленгликолем (с молекулярной массой **6000**), адсорбции на покрытом слоем декстрана активном угле или на магнитной твердой фазе, содержащей оксид железа с нанесенным слоем целлюлозы. Задача легко решается, если один из партнеров пары АГ-АТ прочно связывается с твердым носителем, например, с внутренней стороны стенки реакционного сосуда. Обычно иммуноферментный анализ (ИФА) включает в себя несколько этапов: адсорбцию АГ или АТ на твердой фазе, отмывку не связавшегося белка и блокирование свободных центров связывания, проведение иммунохимической реакции и измерение активности фермента. Погрешность определений в этом случае во многом зависит от качества твердой фазы.

Имеющиеся в литературе данные по определению следовых количеств токсикантов свидетельствуют, что иммунохимические методы более производительны, чем инструментальные, порой в **10** и более раз. Стоимость оборудования и реактивов, особенно для иммуноферментного анализа, существенно ниже. В настоящее время выпускают наборы реагентов для определения наиболее часто встречающихся загрязнителей. Предложены варианты анализа, в

**ТАБЛИЦА 7.10. Характеристики иммунохимических методов определения пестицидов и их метаболитов**

Пестицид	Метод	Реагент*	Предел обнаружения, нг/мл	Объект анализа
ДДТ	РИА	НС, МАТ	3,5	Вода
2,4-Д	ИФА	ПАТ, НС	5-15	Ткани животных
Дильдрин	РИА	НС	0,2	Вода
Карбофос	ИФА	НС	15	То же
Паратион	РИА	МАТ	10	
2,3,7,8-ТХДД	РИА	МАТ	20	

\* НС – неочищенная сыворотка крови; МАТ – моноклональные антитела; ПАТ – поликлональные антитела.

которых реагенты закреплены на полосках бумаги. В табл. 7.10 приведены примеры иммунохимического определения некоторых пестицидов.

Кроме гетерогенного варианта ИФА применяют и другой вариант, основанный на различиях в каталитических свойствах ферментов в свободном состоянии и в связанном. Его реализуют в гомогенных условиях, т.е. без отделения комплексов АГ-АТ. Отсутствие этой стадии существенно сокращает время проведения анализа (до нескольких минут). Данное обстоятельство стимулировало разработку автоматизированных систем для иммунохимического определения токсикантов. В таких устройствах применяют либо визуальный контроль за изменением окраски раствора, либо спектрофотометрическое детектирование. В частности, предложен гомогенный вариант иммунохимического определения пестицида 2,4,5-Т [59], основанный на конкурентном взаимодействии определяемого вещества и его меченого флуоресцирующего аналога с антителами с последующим измерением степени поляризации флуоресценции. В свободном состоянии поляризация меченого аналога имеет низкое значение и возрастает при образовании комплексов с антителами. Метод позволяет определять 2,4,5-Т без отделения от матрицы в диапазоне концентраций 0 – 10 мкг/мл с нижней границей определяемых содержаний 0,2 мкг/мл при относительном стандартном отклонении 0,09.

Иногда могут протекать неспецифические реакции антител с веществами, имеющими близкие характеристики с антигенами. Примеры таких взаимодействий – реакции близких по структуре к 2,3,7,8-ТХДД хлорфенолов, а также продуктов их метаболизма.

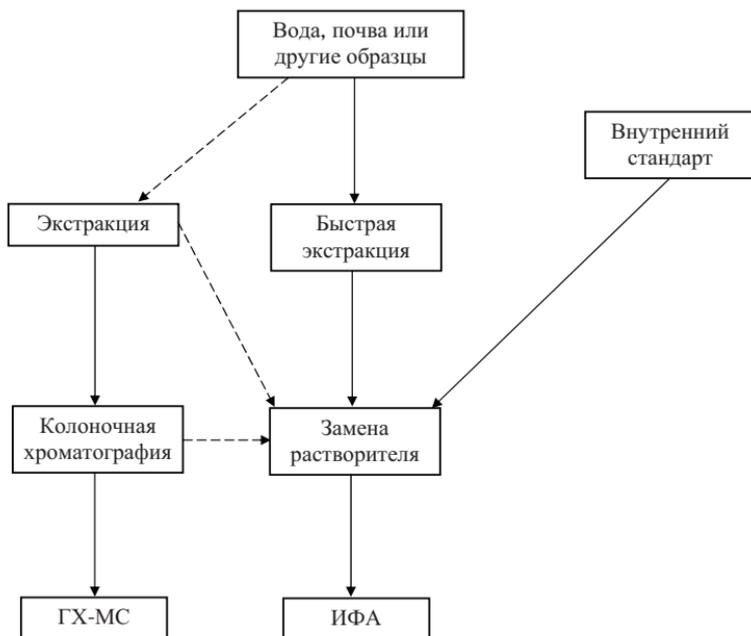


Рис. 7.5. Схема пробоподготовки при определении ПХДД/ПХДФ с использованием иммуноферментного анализа (пунктиром отмечены альтернативные стадии пробоподготовки)

Зачастую именно перекрестные реакции являются причиной ложных положительных ответов при проведении иммунохимического анализа, что недопустимо при определении высокотоксичных СОЗ. Однако в тщательно подобранных условиях при использовании моноклональных антител иммунохимические реакции протекают специфично. В качестве примера на рис. 7.5 приведена схема иммунохимического определения ПХДД/ПХДФ [60].

В последние годы интенсивно разрабатывают иммунохимические биосенсоры, которые содержат в качестве биоматериала антитела, антигены и рецепторы. Их относят к так называемым *аффинным сенсорам*, поскольку они позволяют распознавать определяемые вещества. Однако аналитический сигнал аффинных сенсоров относительно мал по сравнению с ферментными биосенсорами. Поэтому для усиления сигнала в таких датчиках иммунохимические реакции сочетают с каталитическими. В частности, разработан потенциометрический иммуноферментный электрод для определения пестицида 2,4-Д [60]. Для детектирования комплекса АГ-АТ в

нем применяют меченную пероксидазой 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту. Методика основана на конкурентной реакции определяемого пестицида и меченного пероксидазой с иммобилизованными на поверхности графитового электрода антителами. Скорость изменения потенциала электрода при окислении субстрата обратно пропорциональна концентрации 2,4-Д. При этом рабочая поверхность электрода является одновременно подложкой для иммобилизации антител и электрохимическим детектором, что обеспечивает высокую чувствительность за счет близости мест протекания ферментативной и электрохимической реакций. Нижняя граница определяемых содержаний 2,4-Д составляет 40 нг/мл.

Предложен также амперометрический сенсор на основе иммобилизованной холинэстеразы для определения пестицида 2,4-Д. При этом возможно определение до  $10^{-12}$  моль/л пестицида [62]. Величина аналитического сигнала зависит от содержания пестицида, поскольку его молекулы связываются с иммобилизованными в пленку нитроцеллюлозы антителами и создают стерические препятствия для подхода молекул субстрата к активным центрам холинэстеразы. Иммобилизация антител в пленку нитроцеллюлозы позволяет селективно накапливать пестицид, что повышает чувствительность определений.

Несмотря на отмеченные успехи в создании иммуносенсоров, в том числе и для определения СОЗ, в целом их внедрение в практику связано со значительными трудностями, хотя в лабораторных условиях они демонстрируют несомненные преимущества перед инструментальными методами. По-видимому, среди них наибольшего внимания заслуживают те, которые позволяют проводить анализ на месте отбора проб.

## 7.8. МЕТОДЫ СКРИНИНГА СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Определение следовых количеств СОЗ, особенно полихлорированных бифенилов, полициклических ароматических углеводородов, ПХДД/ПХДФ и др., длительно и чрезвычайно дорого, поэтому часто возникает необходимость в быстрых и достаточно простых методах их обнаружения без количественного определения. В таких случаях применяют методологию *скрининга*, которая допускает неправильные положительные результаты, но полностью исключает неправильные отрицательные результаты. Пробы, давшие положительный результат, анализируют далее с применением более совершенных и чувствительных методов, в то время как отрицательные результаты скрининга принимают без дополнительной проверки. Таким образом удастся существенно уменьшить объем работы и удешевить стоимость анализа.

Естественно, что обязательным условием скрининга является наличие положительного аналитического сигнала в тех случаях, когда СОЗ присутствуют в пробах на уровне ПДК. В этом плане интерес представляют иммунохимические методы, которые имеют высокую чувствительность и специфичность и позволяют определять концентрацию большинства загрязнителей при содержании  $10^{-12}$  –  $10^{-8}$  г/л (EPA Dioxin RISC TEST – ENSYS INC. № 70700 USA). Наряду с иммунохимическими методами для быстрого определения ХОС, ПХБ, хлорпарафинов и ПХДД/ПХДФ в воздухе и воде применяют метод, связанный с их переводом в перхлорированные соединения, которые затем определяют хроматографически с детектором электронного захвата (ДЭЗ) (EPA № 508.A USA). При этом существенно упрощается и удешевляется способ детектирования [63,64]. Однако метод довольно трудоемок и дорог, к тому же он дает информацию только о присутствии указанных веществ в анализируемых объектах. Повторный анализ все равно является необходимым дополнением. Поэтому целесообразно применять двухстадийную схему, когда на первой стадии используют более дешевую и производительную скрининговую методику, позволяющую отсеивать пробы с низким содержанием СОЗ и отбирать те из них, в которых возможны высокие концентрации загрязнителей для последующего анализа методом хромато-масс-спектрометрии.

Таким образом, существующие методы скрининга СОЗ фактически не отработаны. В частности, методы биотестирования, в том числе весьма чувствительные иммунохимические методы, недостаточно селективны и специфичны. Кроме того, по времени и стоимости реагентов (моноклональные антитела и т.п.) они сравнимы с методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения. Метод перхлорирования, когда каждый класс СОЗ регистрируется в виде одного сигнала, неспецифичен, т.е. он не позволяет отдельно детектировать наиболее токсичные соединения (например, 2,3,7,8-ТХДД). Известно также, что прямое галогенирование не обеспечивает высоких выходов полностью хлорированных производных СОЗ и зачастую приводит к образованию трудноразделимой смеси конгенов.

В работе [65] рассмотрена возможность использования квазилинейчатых спектров люминесценции для скрининга ПХДД. Тонкоструктурные спектры фосфоресценции конгенов регистрируют в гексановых растворах при 4,2 К. Однако этот метод не отработан на реальных объектах. В отдельных случаях, когда содержание определяемых веществ относительно высокое, вполне удовлетворительные результаты дает метод ТСХ. В силу низкой разрешающей способности тонкого слоя сорбента ТСХ обычно применяют в сочетании с другими, более эффективными методами скрининга.

Если различные методы скрининга дают противоречивые результаты, то их проверяют с помощью более селективных и чувствительных методов и приборов. Различия могут быть связаны с «залповыми» выбросами загрязнителей. Этот факт всегда необходимо учитывать, однако сама возможность возникновения указанной ситуации заставляет обращать серьезное внимание на организацию скрининга СОЗ. Полученные при скрининге СОЗ результаты являются ориентировочными и не могут служить в качестве справочных, предназначенных для заполнения баз данных.

### Литература

1. *Другов Ю.С.* Экологическая аналитическая химия. СПб.: АНАТОЛИЯ, 2000. 432 с.
2. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
3. *Золотов Ю.А.* Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 240 с.
4. *Байерман К.* Определение следовых количеств органических веществ. М.: Мир, 1987. 429 с.
5. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003. 592 с.
6. *Карасек Ф., Клемент Р.* Введение в хромато-масс-спектрометрию. М.: Мир, 1993. 237 с.
7. *Карякин А.В., Грибовская И.Ф.* Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 237 с.
8. *Карякин А.В., Грибовская И.Ф.* Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987. 304 с.
9. *Дробышев А.И.* Основы атомного спектрального анализа. СПб.: Изд-во СПбГУ. 2000. 200 с.
10. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: АНАТОЛИЯ, 2002. 755 с.
11. Методика выполнения измерений массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно-связанной плазме. ПНД Ф 14.1.2.143-98. Москва, 1998. 20 с.
12. *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
13. *Брицке М.Э.* Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 224 с.
14. *Путьшев А.А.* Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Екатеринбург: УПИ, 2003. 442 с.
15. *Головина А.П., Левшин Л.В.* Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978. 246 с.
16. *Теплицкая Т.А.* Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей. М.: Изд-во МГУ, 1971. 71 с.
17. *Шпольский Э.В., Ильина А.А., Климова Л.А.* // ДАН СССР. 1952. Т. 87, № 6. С. 935-938.

18. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 223 с.
19. Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04. 186-89. М.: Госкомгидромет СССР, Минздрав СССР. 693 с.
20. *De Lima C.G.* // *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 1986. Vol. 16, N 3. P. 177-221.
21. *Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А.* Спектрофлуориметрический метод анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеоздат, 1981. 214 с.
22. *Сониясси Р., Сандра П., Шлетт К.* Анализ воды: органические микропримеси. СПб.: ТЕЗА, 1995. 248 с.
23. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. Хайвера К. М.: Мир, 1993. 288 с.
24. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
25. *Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др.* Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеоздат, 1990. 270 с.
26. *Баффингтон Р.* Применение атомно-эмиссионной спектроскопии в высокочастотном разряде для газовой хроматографии. М.: Мир, 1994. 80 с.
27. *Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С.* Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды. М.: Химия, 1990. 184 с.
28. *Karasek F.W., Clement R.E.* Basic gas chromatography – mass spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1988. 248 p.
29. *Mass spectrometry in environment* / Eds. Karasek F.W. et al. N.Y.: Plenum Press, 1986. 320 p.
30. *Исидоров В.А., Зенкевич И.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982. 196 с.
31. *Ревельский И.А.* // Журн. эколог. химии. 1993. Т. 2, № 3. С. 257-262.
32. *Клюев Н.А.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 2. С. 163-172.
33. *Clement R.E., Tosine H.M.* // *Mass. Spectrom. Rev.* 1988. Vol. 7, N 6. P. 593-636.
34. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. Хеншина А. и др. М.: Мир, 1988. 688 с.
35. *Хубер Л.* Применение диодно-матричного детектирования в ВЭЖХ. М.: Мир, 1993. 95 с.
36. *Стыскин Е.Л., Ицксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 288 с.
37. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др.* Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во СПб ун-та, 1998. 610 с.
38. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под ред. Волощука А.М. М.: Наука, 1996. 187 с.
39. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Под ред. Кальвода Р., Зыка Р., Штулика К. М.: Химия, 1990. 240 с.
40. *Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепушкин В. В.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 240 с.

41. Brainina Kh., Neyman E. *Electroanalytical stripping methods*. N.Y.: J. Wiley, 1993. 264 p.
42. Wang J., Larson D., Joster N. et al. // *Anal. Chem.* 1995. Vol. 67, N 6. P. 1481-1485.
43. Васильева Н.В., Стариченко В.Ф. // Методы анализа токсикантов в пищевых продуктах. Вып. 27. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1993. С. 39-85.
44. Будников Г.К., Медянцева Э.П., Бабкина С.С. // *Успехи химии.* 1991. Т. 60, № 4. С. 880-904.
45. Никольская Е.Б., Евтюгин Г.А. // *Журн. аналит. химии.* 1992. Т. 47, № 8. С. 1358-1377.
46. Никольская Е.Б., Евтюгин Г.А., Шеховцова Т.Н. // Там же. 1994. Т. 49, № 5. С. 452-463.
47. Evtugyn G.A., Budnikov H.C., Nikolskaya E.B. // *Talanta.* 1998. Vol. 46. P. 465-484.
48. Биосенсоры: основы и приложения / Под ред. Тернер Э. и др. М.: Мир, 1992. 614 с.
49. Химико-токсикологические методы. Справочник. / Под ред. Антонова Б.И. М.: Агропромиздат, 1989. 320 с.
50. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ВИНТИ, 2002. 265 с.
51. Теория и практика иммуноферментного анализа / Под ред. Егорова А.М. М.: Высшая школа, 1991. 288 с.
52. Волков С.К. // *Успехи химии.* 1993. Т. 62, № 8. С. 831-854.
53. Ивницкий Д.М., Курочкин И.Н., Варфоломеев С.Д. // *Журн. аналит. химии.* 1991. Т. 46, № 8. С. 1462-1477.
54. Bunce N.J., Logan R., Schneider A. // *Chemosphere.* 1990. Vol. 20. P. 1417-1422.
55. Bier F.F., Jockers R., Schmid R.D. // *Analyst.* 1994. Vol. 119. P. 437-441.
56. Goksoyr A., Husoy A.M. // *Marine Environ. Res.* 1992. Vol. 34. P. 147-150.
57. Мак-Капра Ф. Биосенсоры: основы и приложения / Под ред. Тернер Э. и др. М.: Мир, 1992. С. 488-504.
58. Грин М.Дж. // Там же. С. 57-65.
59. Еремин С.А., Егоров А.М., Мельниченко О.А., Туманов А.А. // *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50, № 2. С. 215-218.
60. Harrison R.O., Carlson R.E., Shirkhan H. // *Organohalogen Compounds.* 1995. Vol. 23. P. 187-192.
61. Юлаев М.Ф., Ситдыков Р.А., Дмитриева Н.М. и др. // *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50, № 2. С. 211-214.
62. Медянцева Э.П., Будников Г.К. и др. // Там же. 1990. Т. 45, № 7. С. 1396-1402.
63. Chatkittikunwong W., Creaser C.S. // *Chemosphere.* 1994. Vol. 28, N 1. P. 11-21.
64. Пат. РФ № 2070319 от 10.12.96. Способ определения в пробе групповой концентрации дибензо-п-диоксинов и групповой концентрации дибензофуранов / Крашенинников А.А., Строганов А.А., Арапов О.В., Елисеенков Е.В.
65. Гаспилович Е.Я., Клименко В.Г., Корольков Н.В. и др. // *Успехи химии.* 2000. Т. 69, № 12. С. 1128-1148.

## Глава 8

# Современные методы определения стойких органических загрязнителей в различных объектах

Из арсенала аналитической химии, насчитывающего более 150 методов, для определения СОЗ используют лишь самые эффективные и надежные, позволяющие определять столь малое количество вещества, что его можно зарегистрировать и идентифицировать только с помощью высокочувствительных современных физических и физико-химических методов анализа – спектроскопии, хроматографии, масс-спектрометрии и др. Однако для получения достоверных результатов необходима эффективная пробоподготовка, основанная на предварительном разделении смеси веществ с помощью газовой, жидкостной или тонкослойной хроматографии.

### 8.1. ФЕНОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Фенолы в воде обычно определяют методом ВЭЖХ [1–3] с детектором на диодной матрице или с электрохимическим детектором. Схема анализа приведена на рис. 8.1. Как следует из этой схемы, фенолы извлекают из воды экстракцией метиленхлоридом. После обработки экстракта щелочами и кислотами фенолы вновь экстрагируют из водной фазы метиленхлоридом, удаляют растворитель до объема 2 мл в ротационном испарителе и растворяют остаток в смеси фосфатного буферного раствора с метанолом (80:20). Определение проводят при 50 °С на колонке типа HP 79916 (OD 554) длиной 100 мм и диаметром 4,6 мм, содержащей в качестве неподвижной фазы Гиперсил ODS (или другие аналогичные сорбенты на основе силикагеля  $S_{18}$ ), с градиентом концентрации подвижной фазы В от 20 до 60 % в течение 15 мин, затем до 90 % в течение 3 мин. В качестве подвижных фаз применяют раствор 0,005 моль/л  $KH_2PO_4$ , подкисленный  $H_2SO_4$  до pH 2,5, (фаза А) и метанол (фаза В). Параметры детектирования: длина волны – 260 нм, ширина полосы – 8 нм. Идентификацию веществ проводят по временам удерживания или по библиотечным спектрам фенолов в УФ-диапазоне.

При использовании электрохимического детектора фенолы определяют непосредственно в воде, минуя стадию экстракции [4]. В качестве подвижной фазы применяют смесь воды с метанолом (50:50). Для повышения электропроводности в воду добавляют 2 г/л  $KNO_3$  и 0,05 г/л  $H_2SO_4$ . Потенциал детектирования – +1,1 В. При введении в колонку 10 мкл пробы предел обнаружения состав-

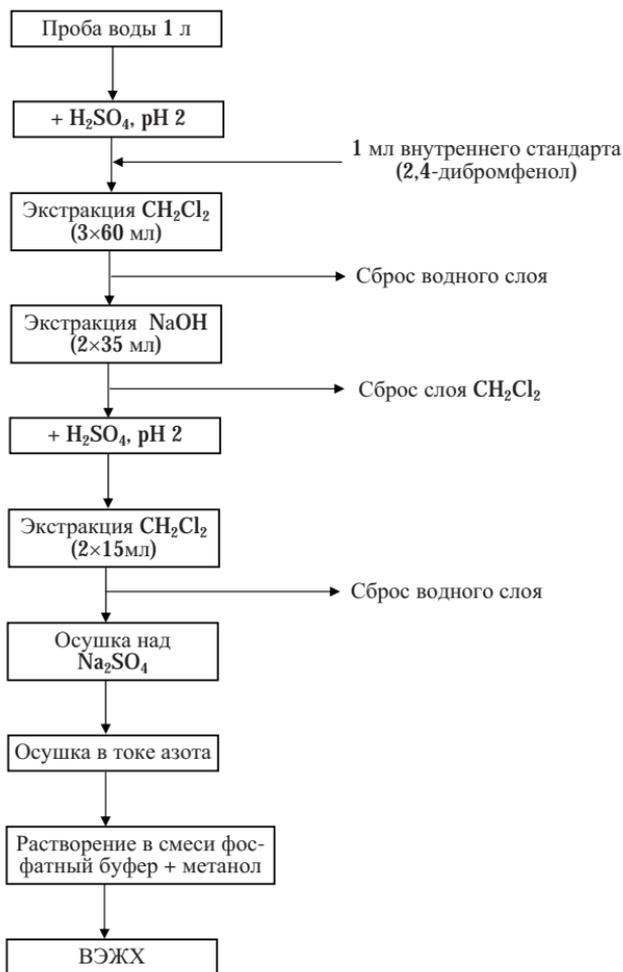


Рис. 8.1. Схема анализа проб воды при определении фенола и его производных методом ВЭЖХ

ляет **0,25** мкг/л. Для лучшего разделения хлорфенолов в качестве подвижной фазы иногда применяют смесь воды с метанолом в отношении **30:70**.

Стандартная методика определения фенолов в атмосферном воздухе основана на абсорбционном улавливании следовых количеств веществ с последующей дериватизацией и газохроматографи-

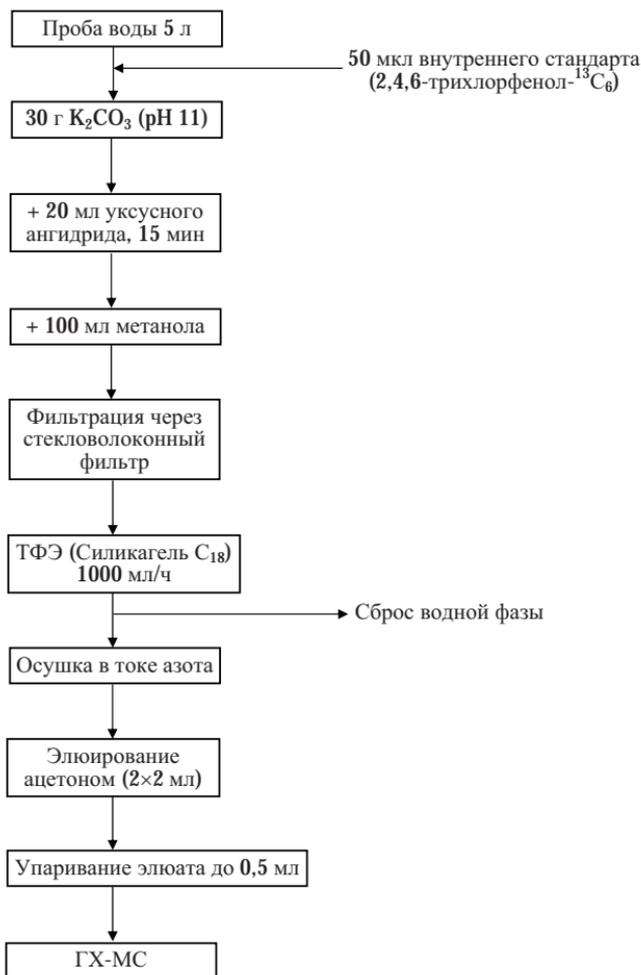


Рис. 8.2. Схема анализа проб воды при определении фенола и его производных методом ГХ-МС

ческим определением образовавшихся производных [5]. Воздух пропускают через два последовательно соединенных поглотителя с 10 мл водного раствора, содержащего карбонат калия. Пробы хранят в холодильнике при 4–10 °С не более 5 суток. Затем раствор помещают в делительную воронку, вносят 0,4 мл уксусного ангид-

рида (для дериватизации) и встряхивают содержимое воронки в течение 4 мин. Образовавшиеся ацетаты экстрагируют метиленхлоридом, упаривают экстракт до объема 0,01–0,02 мл и анализируют на газовом хроматографе с ПИД на колонке с силиконовой неподвижной жидкой фазой при 140 °С. При определении высокохлорированных фенолов применяют ДЭЗ.

В последние годы для определения следовых количеств хлорпроизводных фенола применяют хромато-масс-спектрометрию. Фенолы извлекают посредством жидкостной или твердофазной экстракции и после перевода их в ацетаты анализируют на хромато-масс-спектрометре. Схема анализа приведена на рис. 8.2. Нижний предел обнаружения фенолов и хлорфенолов составляет 5–20 мкг/кг. Идентификацию веществ в пробах неизвестного состава проводят по масс-спектрам и временам удерживания.

При определении фенолов в почвах пробоподготовку проводят по схеме, аналогичной схеме 8.2 (экстракция водой или органическими растворителями), с обязательной ультразвуковой обработкой и дериватизацией в случае сложных матриц [6]. Для выделения хлорфенолов из сухой почвы применяют также экстракцию раствором ацетонитрила в воде (3 раза по 10 мин). Из экстракта, насыщенного хлоридом натрия, хлорфенолы извлекают методом ТФЭ в картриджах с полиакрилатным волокном при рН 2, а затем анализируют методом ГХ-МС. Нижняя граница определяемых содержаний 1,1–6,7 мкг/кг. В случае ВЭЖХ, экстракты выделенных из почвы фенолов разделяют на колонке, заполненной силикагелем С<sub>18</sub>, при 35 °С. В качестве подвижной фазы применяют смесь 20 % акрилонитрила с 80 % 0,01 моль/л Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> (градиентное элюирование).

В речной воде, загрязненной промышленными стоками, фенолы достаточно быстро можно определить с помощью ТСХ [7] после подкисления воды и экстракционного извлечения фенолов хлороформом. К экстракту добавляют водный раствор щелочи, подкисляют и экстрагируют вновь фенолы из водного слоя эфиром. Эфирный экстракт анализируют на тонкослойной пластинке с силикагелем. Идентификацию фенолов проводят с помощью *n*-нитробенздиазонийфторбората (*n*-НБДФ), *n*-нитроанилина или методом спектрофлуориметрии. Пределы обнаружения фенолов составляют 0,1–10 мкг/л.

## 8.2. ФТАЛАТЫ

Фталаты в воде определяют с помощью ГХ или ВЭЖХ с предварительным концентрированием пробы методами жидкостной или твердофазной экстракции. Если концентрация фталатов в воде меньше 10 мкг/л, то необходимо учитывать возможность загрязнения образца «вторичными» фталатами из лабораторного фона (по-

суда и коммуникации из полимеров, воздух, растворители, химикаты и др.). Для концентрирования фталатов применяют картриджи с 0,5 г модифицированного силикагеля  $S_{18}$ . Патрон предварительно кондиционируют смесью (2×6 мл) метиленхлорида с метанолом (1:1), 6 мл метанола и 6 мл деионизированной воды. Пробу воды (250 мл) пропускают через патрон со скоростью 10 мл/мин, высушивают сорбент 10 мин и элюируют фталаты смесью (2×1,5 мл) метиленхлорида с метанолом (1:1). Затем элюат концентрируют в токе азота до 1 мл и анализируют на газовом хроматографе с ПИД и капиллярной колонкой (30 м × 0,25 мм) с силиконом РТЕ-5 при программировании температуры от 45 до 280 °С со скоростью 8 °С/мин [8].

Для определения фталатов в воде методом ВЭЖХ применяют обращенно-фазовые колонки и УФ-детектор на диодной матрице. В качестве неподвижной фазы используют *Nucleosil 100-5* (или другие сорбенты на основе модифицированных силикагелей). Определение выполняют при 50 °С, длина волны детектирования – 200 нм, элюент – смесь метанола с водой (90:10). Идентификацию веществ проводят по временам удерживания или по библиотечным спектрам фталатов в УФ-диапазоне. При хроматографировании экстрактов почв применяют градиентное элюирование с градиентом концентрации подвижной фазы В (метанол) в воде (фаза А) до 85 % в течение 9 мин, и до 100 % в течение 3 мин [9].

Пробы сточных вод анализируют после жидкостной экстракции фталатов метиленхлоридом (метод ЕРА 625) [1]. Схема анализа приведена на рис. 8.3. Применяют капиллярную газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием. Поскольку объем экстракта велик для прямого введения в хроматограф, для достижения высокой чувствительности определений необходима дополнительная операция – выпаривание и концентрирование. При этом особое внимание следует уделять тому, чтобы избежать загрязнения пробы. Присутствие в сточных водах большого числа органических соединений осложняет расшифровку масс-хроматограмм. Для каждого вещества записывают масс-спектры с определенными временными окнами. Это позволяет идентифицировать фталаты не только качественно, но и установить их количественное содержание. Предел обнаружения метода 0,1 – 1,0 мкг/мл [1].

При определении фталатов в воздухе его аспирируют со скоростью 0,5 л/мин в течение 30 мин через охлаждаемый абсорбер с пропиленкарбонатом (или этанолом). Далее фталаты определяют методом капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием или с помощью ВЭЖХ с УФ-детектором. Методика обеспечивает определение фталатов на уровне 0,01 мг/м<sup>3</sup> [5]. Фталаты определяют в воздухе и методом ТСХ. Для этого пробу наносят на ТСХ-пластинку с силикагелем с помощью

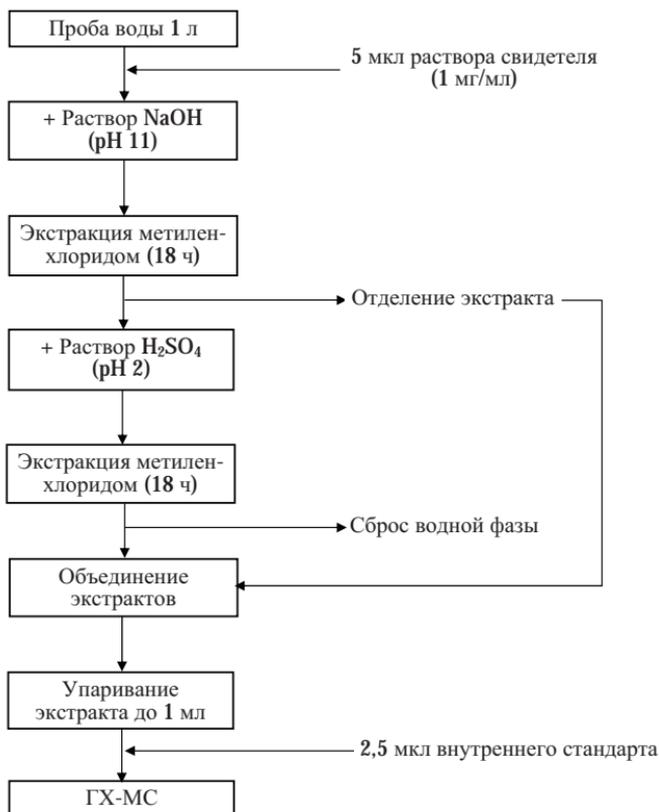


Рис. 8.3. Схема анализа проб воды при определении фталатов методом капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

платино-иридиевого капилляра, микропипетки или микрошприца в виде пятна или полосы на расстоянии ~ 1,5 см от края пластинки. В качестве подвижной фазы применяют метиленхлорид [10,11]. Дериватизация фталатов 20 %-ным раствором резорцина позволяет повысить надежность их идентификации в смеси с другими органическими соединениями.

### 8.3. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Попадающие в воздух с промышленными выбросами или с выхлопными газами автомобилей полициклические ароматические

углеводороды в атмосфере адсорбируются на твердых частицах и присутствуют в виде пыли, сажи, зола со средним диаметром частиц менее **10** мкм. Поэтому при отборе проб воздуха для определения содержания в нем ПАУ загрязненный воздух (**2–3** м<sup>3</sup>) с высокой скоростью (до **100** л/мин) пропускают через фильтры, задерживающие твердые частицы. Для этой цели применяют полимерные фильтры из перхлорвинилового волокна (АФА-15, АФА-В, АФА-ХА-20) или ультратонкого стекловолокна (ФСВ/А) [3].

Собранные на фильтре ПАУ извлекают экстракцией метиленхлоридом (метанолом, гексаном, бензолом) в течение ~ **8** часов в аппарате Сокслета, высушивают экстракт безводным сульфатом натрия и упаривают до объема **10** мл в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, далее в ротационном испарителе при **40** °С в токе азота до **1** мл. Для относительно чистых проб дополнительная очистка не требуется, тогда как загрязненные пробы упаривают досуха, растворяют в **2** мл гексана, вносят в хроматографическую колонку с внутренним диаметром **10** мм, заполненную **10** г активного силикагеля (оксида алюминия). Сверху помещают слой **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. Примеси элюируют гексаном, а ПАУ – смесью гексана с метиленхлоридом (**4:1**). Иногда элюат разделяют на отдельные фракции (ПАУ, алифатические углеводороды, полярные органические соединения и др.). Далее его упаривают до **1** мл в токе азота, вносят в внутренний стандарт и вводят пробу в хроматограф.

На рис. **8.4** приведена схема анализа при определении ПАУ в воздухе методом ГХ с масс-селективным детектором. Параметры хроматографирования: **40** °С – **1** мин, программированный подъем температуры до **140** °С со скоростью **25** °С/мин, затем со скоростью **10** °С/мин до **320** °С, изотерма **320** °С в течение **2** мин, колонка **HP 5-MS (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм)**, газ-носитель гелий, масс-селективный детектор.

Для разделения ПАУ применяют капиллярные колонки с неполярными неподвижными фазами типа **OV-7**, которые обеспечивают хорошее разрешение пиков большинства компонентов. Хуже разделяются следующие пары: бенз(а)антрацен и хризен, бенз(б)-флуорантен и бенз(к)флуорантен, дибенз(а,һ)антрацен и индено(1,2,3-сд)пирен. Более полярные фазы, например **OV-17**, обеспечивают лучшее разрешение двух первых пар. В сильно загрязненных пробах могут присутствовать представители самых разных ПАУ. Обычно в наибольших концентрациях присутствуют флуорантен и пирен.

Аналогично определяют содержание ПАУ в воде. Пробу воды объемом **250** мл переносят в делительную воронку вместимостью **1** л и экстрагируют ПАУ метиленхлоридом трижды по **30** мл. Объединенные экстракты высушивают безводным **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** и упаривают до **10** мл на ротационном испарителе при **40** °С. Дальнейшие опера-

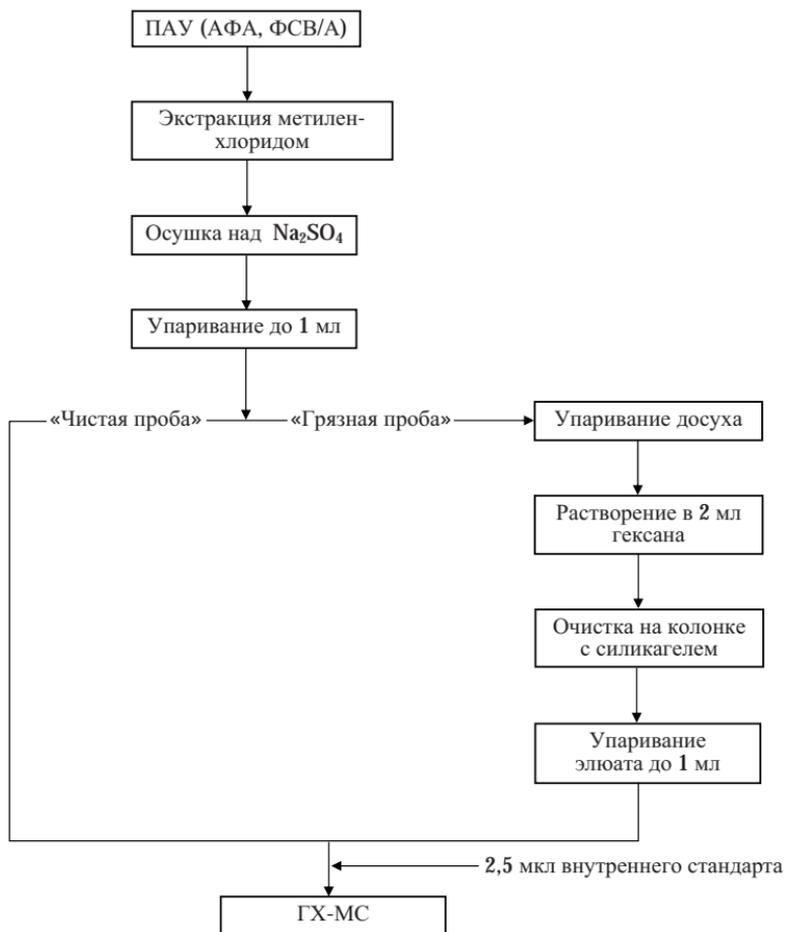


Рис. 8.4. Схема анализа проб воздуха при определении ПАУ методом капиллярной газовой хроматографии с масс-селективным детектором

ции одинаковы с описанными выше. Перед вводом пробы в хроматограф добавляют 2,5 мкл внутреннего стандарта, содержащего дейтерированные ПАУ. Последние на хроматограммах не отделяются от соответствующих ПАУ, но на масс-хроматограммах легко различимы. Например, содержание нафталина рассчитывают по площади пика иона с  $m/z$  128, тогда как отношение  $m/z$  для иона

**Таблица 8.1. Режимы программирования ФЛД при определении ПАУ [1]**

Определяемые ПАУ	Время, мин	Длина волны возбуждения, нм	Длина волны испускания, нм
Нафталин	0,0	230	330
Аценафтен, флуорен	5,0	225	314
Фенантрен, антрацен	6,7	250	368
Флуорантен, пирен	8,5	237	440
Бенз(а)антрацен, хризен	10,4	277	376
Бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен	14,2	255	420
Дибенз(а,н)антрацен, бенз(г,н,и)перилен	18,7	230	400
Индено(1,2,3-с,д)пирен	21,5	250	495

нафталина- $D_8$  равно 136. Ионные хроматограммы используют для определения относительных площадей пиков и для построения градуировочных графиков для каждого из веществ. Используя коэффициенты чувствительности и площади пиков, можно установить концентрацию исследуемых соединений. Предел определения ПАУ методом ГХ-МС составляет 0,1 мкг/мл для пробы объемом 250 мл, сконцентрированной до 1 мл при введении в колонку 1 мкл раствора. Повысить чувствительность определений можно при экстракции ПАУ из пробы большего объема или при введении в хроматограф большей аликвотной части раствора (5 мкл).

Данная методика пробоподготовки позволяет также определять ПАУ в воде и воздухе методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором. Посредством выбора длин волн возбуждения и испускания, зависящих от природы вещества, можно подобрать оптимальные условия для каждого из определяемых соединений во время разделения (табл. 8.1). После очистки экстракта в хроматографической колонке, заполненной силикагелем, элюат упаривают до сухого остатка в токе азота, растворяют в смеси ацетонитрил-вода (50:50) и хроматографируют. Применяют микроколонки заполненные сорбентами специально предназначенными для разделения ПАУ (Vydac 201 TP  $C_{18}$ , Supelcosil LC-PAH с зернением 5 мкм), поскольку стандартные колонки не обеспечивают полного разделения некоторых пар. В качестве детектора используют ФЛД с программируемым во времени режимом возбуждения. Ширина полос возбуждения и излучения 25 и 50 нм соответственно. Анализ выполняют при 27 °С, элюент – смесь ацетонитрила с водой (50:50). Применяют градиентное элюирование с градиентом концентрации ацетонитрила до 100 % в течение 10 мин, и в течение 20 мин.

При выпаривании экстракта следует соблюдать осторожность, поскольку легкие ПАУ могут улетучиться. Обычно эффективность экстракции выше **90 %**. В случае «грязных» проб, требующих очистки, необходимо оценивать потери ПАУ на этой стадии путем введения в матрицу «свидетелей». При определении высоких концентраций рекомендуется растворять пробу не в **200** мкл, а в **1–5** мл подвижной фазы.

Альтернативой жидкостной экстракции при определении ПАУ в воде является твердофазная экстракция. Пробу воды объемом **1** л подкисляют до pH **2** соляной кислотой и пропускают через картридж с модифицированным силикагелем  $C_{18}$  со скоростью **10** мл/мин. После высушивания картриджа в токе азота ПАУ элюируют метиленхлоридом (**2** × **5** мл). Однако ТФЭ применяют только при анализе относительно чистых проб. Для сложных матриц степень извлечения ПАУ непредсказуема. Предел обнаружения при флуоресцентном детектировании составляет **5** нг/л. При использовании УФ-детектора на диодной матрице он в **100** раз выше (**0,5** мкг/л).

При определении ПАУ в почве для их извлечения применяют жидкостную экстракцию ацетоном в аппарате Сокслета в течение **20** мин [6]. Для этих же целей можно использовать метиленхлорид или его смесь с гексаном и метанолом. После очистки экстракта на хроматографической колонке определяемые соединения элюируют в течение **2** мин смесью метанола с водой (**40:60**) и анализируют пробу методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором. ПАУ в почвах можно определять и методом ГХ-МС на капиллярной колонке (**25** м × **0,25** мм) с силиконовой неподвижной жидкой фазой и программированием температуры (**85–160–300** °С) с применением дейтерированных внутренних стандартов.

В последние годы для извлечения ПАУ из почв применяют сверхкритическую флюидную экстракцию (СФЭ), описанную в разд. **6.6**. Обычно ПАУ экстрагируют  $CO_2$ . Полученный экстракт анализируют методом газовой хроматографии с ДЭЗ или с масс-селективным детектором на капиллярной колонке (**50** м × **0,32** мм) с силиконом **SE-52** или **HP-5** при программировании температуры от **-30** до **300** °С. Предел обнаружения **1** нг/г. Сравнительное изучение различных методов пробоподготовки при извлечении ПАУ из почв показало существенные преимущества СФЭ перед традиционными методами.

#### **8.4. ХЛОРБЕНЗОЛЫ И ХЛОРПАРАФИНЫ**

Хлорбензолы и хлорпарафины включены в список приоритетных загрязнителей в странах ЕС и в России [12]. Большинство из них, за исключением высокохлорированных производных, отно-

сятся к летучим органическим соединениям, поэтому их определяют в основном методом капиллярной газовой хроматографии. Однако анализу предшествуют разные варианты пробоподготовки и ввода проб в колонку, различаются и способы детектирования определяемых веществ.

Для извлечения хлорбензолов и хлорпарафинов из воды применяют три способа экстракции: жидкостную, твердофазную и газовую. Первым и вторым способами извлекают малолетучие производные (длинноцепные хлорпарафины, гекса- и тетрахлорбензолы), третьим способом – летучие соединения (подробнее см. разд. 6.7). Особенно широко применяют парофазный анализ (ПФА) для определения летучих хлорбензолов (ди- и трихлорбензолов) в почвах, полимерах и других твердых образцах. Выпускаемые коммерческие газовые хроматографы, как правило, оснащены специальными устройствами для ПФА в статическом и динамическом вариантах.

Применяемые в настоящее время стандартные российские методики определения малолетучих хлорбензолов и хлорпарафинов в природных и сточных водах основаны на экстракционном способе их выделения из воды [13,14]. Пробу воды 1–5 л помещают в экстрактор и экстрагируют 2 раза по 30–60 мин гексаном порциями по 100 мл на механической качалке или с помощью ультразвуковой установки. Экстракты отделяют в делительной воронке, объединяют, пропускают через стеклянный фильтр с 20 г безводного сульфата натрия (осушитель) и упаривают до 10 мл на ротационном испарителе при 40 °С. Концентрат переносят в делительную воронку и промывают порциями концентрированной серной кислоты до получения бесцветного органического слоя. К очищенному экстракту добавляют 8–10 мл 1 %-ного раствора гидрокарбоната натрия, встряхивают и отбрасывают водный слой. Операцию повторяют до нейтральной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге. Затем органическую фазу промывают водой и фильтруют через слой осушителя. Очищенный и осушенный экстракт упаривают до 1 мл на водяной бане при температуре не выше 40 °С, отбирают аликвотную часть и вводят в испаритель хроматографа с ДЭЗ.

Отдельные соединения идентифицируют, сравнивая времена их удерживания с соответствующими значениями на хроматограмме стандартного раствора. Режим хроматографирования: программированный подъем температуры от 60 до 230 °С со скоростью 3 °С/мин, затем со скоростью 10 °С/мин до 280 °С, изотерма 280 °С в течение 10 мин; колонка DB-5 (60 м × 250 мкм × 0,25 мкм), газ-носитель гелий.

Содержание летучих хлорбензолов в воде определяют с применением газовой экстракции после их предварительного концент-

рирования в ловушке. В качестве альтернативного метода можно использовать статический парофазный анализ. При выполнении анализа в пробу воды 5 мл вводят 10 мкл раствора внутреннего стандарта, переносят в устройство для газовой экстракции с улавливанием в ловушке, содержащей OV-1, Тенакс С или силикагель, и продувают газ-носитель. После завершения продувки сконцентрированные в ловушке примеси подвергают десорбции с одновременным хроматографированием. Режим хроматографирования: 35 °С в течение 10 мин, программированный подъем температуры до 200 °С со скоростью 3 °С/мин; колонка HP-624 (75 м × 530 мкм × 3 мкм), газ-носитель гелий, детектор ФИД или ДЭЗ. Колонка HP-624 имеет относительно большой внутренний диаметр, что позволяет задавать высокую скорость расхода газа-носителя и способствует быстрой десорбции детектируемых соединений.

Для концентрирования малолетучих соединений (в основном длинноцепных хлорпарафинов) из воды применяют также твердофазную экстракцию. Патроны для ТФЭ заполняют силикагелем С<sub>18</sub> и промывают 10 мл метанола и 6 мл воды. Пробу воды ~ 1,5 л пропускают через фильтр из стекловолокна, добавляют 10 мл метанола и элюируют в течение 2-х ч через патрон. Затем картридж сушат в токе азота, соединяют с патроном, заполненным безводным сульфатом натрия, и пропускают через последовательно соединенные патроны 3 мл ацетона. Элюат упаривают до 0,5 мл, добавляют внутренний стандарт и вносят аликвотную часть раствора в испаритель газового хроматографа с ДЭЗ.

При определении хлорпарафинов в воздухе загрязненный воздух пропускают через фильтры из стекловолокна и пенополиуретана (диаметр 100 мм, толщина 50 мм, плотность 0,025 г/см<sup>3</sup>) [15]. В России для этой цели применяют фильтры типа АФА и ФСВ. Сконцентрированные на фильтрах загрязнители экстрагируют в течение 8 ч в аппарате Сокслета 300 мл смеси гексан–диэтиловый эфир (9:1). Затем экстракт промывают концентрированной серной кислотой и очищают на колонке с силикагелем. Летучие хлорбензолы улавливают в ловушках с адсорбентом, имеющим хорошо развитую поверхность (активные угли, силикагели и т.п.), или с помощью криогенного концентрирования.

Для извлечения летучих хлорбензолов из почв применяют газовую экстракцию с последующей термодесорбцией сконцентрированных в ловушке веществ. Хроматографирование выделенных соединений осуществляют на капиллярных колонках (30 м × 0,25 мм) с силиконовой неподвижной фазой SE-30 при программировании температуры колонки от 20 до 280 °С со скоростью 4 °С/мин. Метод позволяет определять хлорбензолы в почве с нижней границей определяемых концентраций 0,01–0,1 мг/кг. С помощью этой методики легко выявить приоритетные загрязнители,

наиболее характерные для данных почв. Аналогичным образом можно определить состав газов, выделяющихся из полимерных материалов, применяемых для упаковки пищевых продуктов. В них обнаружены альдегиды, спирты, эфиры, хлорсодержащие углеводороды и др.

## 8.5. ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

В литературе описано достаточно большое число методик определения хлорсодержащих пестицидов, основанных на капиллярной газовой хроматографии [1,3,6,16]. В подавляющем большинстве случаев определение ХОП проводят с детектором электронного захвата, что позволяет достичь пределов обнаружения (по массе) на уровне **0,001–0,05** нг, в то время как для других систем детектирования аналогичные величины на **2–3** порядка выше. Опубликованы также характеристики удерживания ХОП на различных фазах и при разных температурах. Ниже излагаются основные принципы, метрологические и технические характеристики методик определения ХОП с помощью газовой хроматографии.

Газохроматографическое определение следовых количеств пестицидов в поверхностных водах сводится к твердофазной экстракции с последующим разделением компонентов на двух капиллярных колонках. Детектирование осуществляют азот/фосфорным (ТИД) и электрозахватным (ДЭЗ) детекторами (рис. 8.5). Пробу воды **1,5** л пропускают через патрон с силикагелем  $S_{18}$ , элюируют пестициды ацетоном и анализируют полученный раствор на хроматографе. Применяют кварцевые капиллярные колонки (**60** м × **0,25** мм) с силиконовой неподвижной жидкой фазой при программировании температуры от **50** до **250** °С. Поскольку ДЭЗ и ТИД имеют высокую специфичность к хлор-, азот- и фосфорсодержащим соединениям и не чувствительны к углеводородам и другим органическим веществам, то результаты идентификации пестицидов достаточно надежны. Однако количественные измерения можно проводить лишь после подтверждения правильности идентификации пестицидов, например, при использовании элементспецифичного атомно-эмиссионного детектора, который позволяет различать галогенорганические фтор-, хлор- и бромпроизводные или осуществлять многоэлементный анализ.

Этим методом определяют очень низкие содержания пестицидов в питьевой и поверхностных водах – на уровне **5–70** нг/л. С помощью ДЭЗ можно определять хлорсодержащие пестициды в относительно «чистых» поверхностных водах прямым вводом без предварительного концентрирования [1,6]. Для этого пробу воды **0,1** мкл вводят в испаритель газового хроматографа и разделяют на кварцевой капиллярной колонке (**30** м × **0,53** мм) с неподвижной

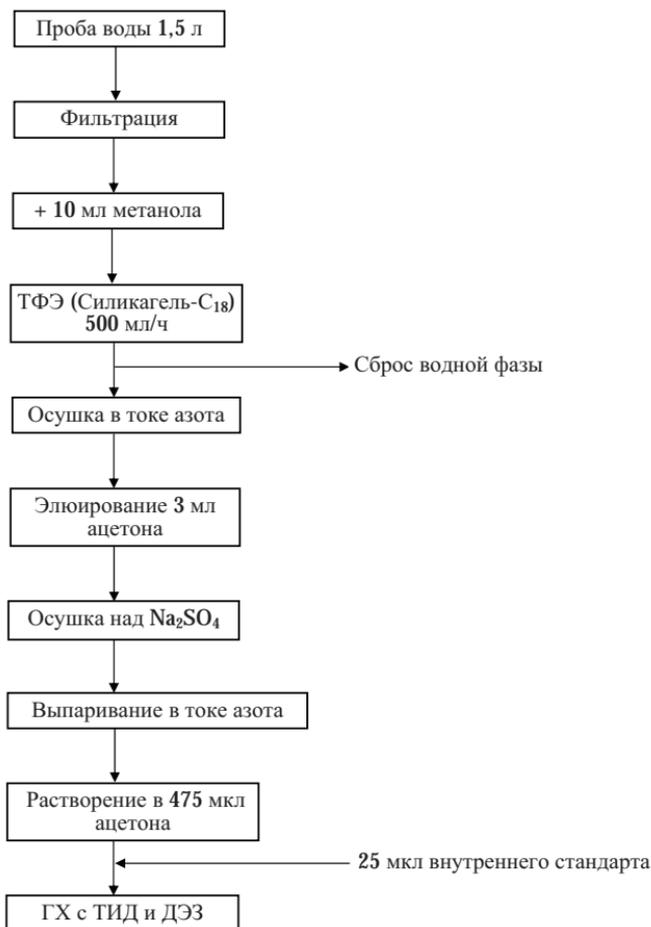


Рис. 8.5. Схема анализа проб воды при определении пестицидов методом капиллярной газовой хроматографии

фазой RT-5 (фенилметилсилоксан) или RT 1701 (цианопропилфенилметилсилоксан) при программировании температуры от 150 до 275 °С со скоростью 4–6 °С/мин, газ-носитель – водород или гелий.

Для выделения ХОП из сточных вод применяют жидкостную экстракцию с последующей очисткой экстракта и его концентрированием. Газохроматографическому определению ХОП мешают ПХБ. В случае их присутствия в пробе в соизмеримых концентра-

циях экстракты подвергают предварительному разделению с помощью колоночной хроматографии. При анализе атмосферного воздуха, осадков и растительных объектов необходимости в такой операции нет, поскольку фоновые концентрации ПХБ на 1–2 порядка ниже концентраций ХОП. Обычно для извлечения ХОП из проб атмосферного воздуха (фильтры, сорбенты и др.) и осадков применяют жидкостную экстракцию дважды перегнанным гексаном, а из почв, донных отложений и биосред – смесью гексана и ацетона в соотношении 1:1 или 1:2. Для извлечения ХОП из тканей животных применяют смеси гексана с диэтиловым эфиром (9:1) или бензолом (3:1). Экстракты очищают концентрированной серной кислотой, осушают над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривают и хроматографируют с ДЭЗ. При анализе сложных смесей пестицидов применяют атомно-эмиссионный детектор.

Предложена также методика определения линдана, гептахлора, дильдрина, альдрина, эндрина и ДДТ в почве, основанная на экстракции пестицидов из образцов метанолом, разбавлении экстракта водой до 70 % и очистке методом ТФЭ в патроне с силикагелем- $\text{C}_{18}$  [17]. Мешающие примеси удаляют из патрона 1 %-ным водным раствором метанола и элюируют пестициды гексаном. Элюат анализируют на капиллярной колонке (30 м × 0,32 мм) с DB-5 при 220 °С с ДЭЗ. Степень извлечения ХОП метанолом составляет 83–106 %, что лучше, чем при экстракции смесью метанола с водой или ацетонитрила с водой.

При извлечении пестицидов из биотканей навеску образца в сыром виде гомогенизируют, растирают с прокаленным Силохромом С-120 или с кварцевым песком и экстрагируют ХОП, отделяют экстракт фильтрованием или центрифугированием, обрабатывают 1 %-ным раствором хлорида натрия и после отделения органического слоя подвергают сернохлорной очистке.

## 8.6. ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ

Для определения полихлорированных бифенилов (ПХБ) в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, технических материалах и биоте применяют, как правило, газовую хроматографию с ДЭЗ или хромато-масс-спектрометрию (как низкого, так и высокого разрешения) [18]. В зависимости от задач, стоящих перед аналитиком, при определении ПХБ следует иметь достаточно большой набор стандартов. В частности, при анализе технических смесей необходимы стандарты Арохлора № 1221 – 1268, смесей ПХБ (М-680, М-680А, М-680Б, М-PCBL) и др. При реализации метода ЕРА 8080, в котором наряду с ПХБ определяют содержание пестицидов группы СОЗ, в состав стандартов обычно входят одна из смесей Арохлора, декахлорбифенил и тетрахлор-*m*-ксилол. Кон-

центрация Арохлора может меняться от 50 до 1000 нг/мл, для других веществ – от 10 до 200 нг/мл. При определении содержания планарных и орто-замещенных ПХБ методом ГХ-МС применяют изотопно-меченые стандарты конгенов (см. разд. 2.2.3) ЕС-1430 и ЕС-1431 (Cambridge Isotope Lab.).

До 80-х годов прошлого века основным методом определения ПХБ являлась ГХ с насадочными колонками и ДЭЗ. Этот метод был принят в качестве стандартного в США (ЕРА 600) и странах Европы. Однако на насадочных колонках ПХБ не разделяются на индивидуальные конгенеры, а элюируются в виде кластеров. Поэтому для их идентификации применяют коммерческие смеси, чтобы найти ту, хроматограмма которой по общему виду больше всего была бы похожа на хроматограмму анализируемой пробы. Если проба содержит только одну техническую смесь, эта методика дает удовлетворительные результаты, но если она загрязнена двумя или более техническими продуктами и их соотношение неизвестно, то результаты анализа отличаются от действительного содержания ПХБ в пробе.

Для оценки «суммы ПХБ» применяют метод перхлорирования, заключающийся в превращении всех конгенов ПХБ в декахлорбифенил (ЕРА 508А) под действием  $SbCl_5$  в присутствии порошка железа в качестве катализатора при 205 °С, с последующим определением методом ГХ с ДЭЗ [19]. Другой вариант перхлорирования основан на реакции ПХБ с  $SO_2Cl_2$  в присутствии алюминиевых опилок и порошкообразной серы в течение 4 ч при 70 °С. В обоих случаях возможна погрешность из-за неполного превращения ПХБ в декахлорбифенил. Одним из «быстрых» методов определения суммарного содержания ПХБ является иммуноферментный метод [20]. Как способ определения суммы ПХБ предложен также метод каталитического дехлорирования всех ПХБ до бифенила [21].

Внедрение в практику аналитической химии капиллярных колонок и широкое использование метода хромато-масс-спектрометрии заметно упростило определение ПХБ. Капиллярные колонки позволяют разделить конгенеры ПХБ и отделить многие мешающие вещества, дают возможность получать более острые и узкие пики, что повышает чувствительность измерений. Индексы удерживания конгенов ПХБ определяют при хроматографировании градуировочных смесей, сравнивая их с теоретическими. Анализ профиля пиков на хроматограмме и сравнение его со стандартными смесями позволяет установить общее содержание ПХБ в образце. Обычно определяют шесть или семь конгенов – так называемые «индикаторные ПХБ», которые содержатся в высокой концентрации в технических смесях и в объектах окружающей среды: 2,4,4'-трихлор-, 2,2',5,5'-тетрахлор-, 2,2',4,5,5'- и 2,3',4,4',5-пентахлор-, 2,2',3,4,4',5'- и 2,2',4,4',5,5'-гексахлор-, 2,2',3,4,4',5,5'-гепта-

хлорбифенилы. Хорошие результаты получены на колонках длиной не менее 30 м (лучше 50 или 60 м) с внутренним диаметром не более 0,32 мм и толщиной пленки неподвижной жидкой фазы более 0,2 мкм при программировании температуры от 75 до 150 °С со скоростью 15 °С/мин и далее – от 150 до 300 °С со скоростью 0,75 °С/мин. Для количественных определений применяют неподвижные фазы средней (SE-54 или SIL-8) и высокой полярности (октилметилсилоксан, цианопропилфенилсилоксан и др.) [18].

В природных объектах и биосредах обнаруживаются до 100 индивидуальных конгенов ПХБ. Поскольку их физико-химические и токсикологические свойства сильно различаются (см. разд. 2.2.3), при оценке загрязнения окружающей среды ПХБ необходимо конгенер-специфическое определение концентраций этих соединений. Хотя ДЭЗ имеет высокую чувствительность, он не позволяет определять по отдельности некоторые конгенеры, которые элюируются вместе с другими. Кроме того, идентификация ПХБ осуществляется только на основе времен удерживания, что может привести к ошибочным результатам. Применение масс-селективного детектора заметно повышает селективность определений, поскольку он позволяет осуществлять идентификацию ПХБ на основании структурной информации по молекулярным и осколочным ионам в масс-спектрах.

В Российской Федерации стандартные образцы для определения ПХБ методом ГХ-МС не разработаны и не выпускаются. Поэтому большинство лабораторий применяют зарубежные стандартные образцы, в том числе и изотопно-меченые, фирм AccuStandard (для методов EPA 608, 680, 6080); Wellington Canada Lab, Cambridge Isotope Lab (изотопно-меченые стандартные образцы); Absolute Standards (стандарты Арохлора и др.). Применение изотопно-меченых стандартных образцов позволяет решать практически любые проблемы, связанные с детектированием конгенов ПХБ, вне зависимости от природы матрицы.

Определяющую роль в анализе объектов окружающей среды на содержание в них ПХБ играет пробоподготовка. При определении ПХБ в воде пробу 50–100 л воды пропускают через фильтры из стекловолкна (типа ФСВ) с размером пор 1 мкм и пенополиуретана со скоростью 100 мл/мин. После фильтрации на фильтр наносят внутренние стандарты, помещают его в аппарат Сокслета и экстрагируют ПХБ в течение 8 ч 200 мл смеси гексана и ацетона (2:3). Фильтры из пенополиуретана (для извлечения «растворенных» в воде ПХБ) после добавления внутреннего стандарта обрабатывают отдельно в аппарате Сокслета 1 л смеси гексана с ацетоном. При необходимости ацетон из экстракта удаляют промывкой деионизированной водой. Экстракт концентрируют в аппарате Кудерна–Даниша при мягком нагревании до объема 2 мл, осушают над

безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривают досуха, растворяют в 50 мкл нонана, добавляют стандарты и хроматографируют с масс-селективным детектором.

Для определения ПХБ в воздухе через фильтр из стекловолокна с размером пор 0,6 мкм и два фильтра из полиуретана, на один из которых наносят внутренние стандарты, пропускают более 1000 м<sup>3</sup> воздуха. После отбора пробы ПХБ экстрагируют в аппарате Сокслета 200 мл метиленхлорида в течение 8 ч. Для извлечения ПХБ из пенополиуретана фильтры обрабатывают 1 л метиленхлорида в течение 24 ч.

Перед извлечением ПХБ из почвы 50 г пробы смешивают с 20 г безводного сульфата натрия, гомогенизируют, добавляют внутренние стандарты и экстрагируют в аппарате Сокслета 200 мл смеси гексана с ацетоном (2:3) с добавлением 5 г порошка меди в течение 8 ч. Донные отложения (20 г пробы) смешивают с 40 г безводного сульфата натрия, вводят внутренние стандарты и экстрагируют в аналогичных условиях. Для удаления серы к экстракту добавляют 10 г порошка меди.

Из растительных материалов после добавления внутренних стандартов и лиофилизации ПХБ экстрагируют смесью гексана с ацетоном (2:3). При извлечении ПХБ из рыбы (10 г) ее смешивают с 90 г безводного сульфата натрия и экстрагируют бифенилы смесью 1 л гексана с ацетоном (2:3) в течение 24 ч. Экстракты растительных материалов и рыбы концентрируют до 2 мл в аппарате Кудерна–Даниша, промывают эквивалентным объемом серной кислоты, пропускают через колонку с флорисилом и элюируют ПХБ 10 мл гексана. После этого элюат упаривают досуха, растворяют в 50 мкл нонана, добавляют стандарты и хроматографируют.

В заключение заметим, что недостаточное, на наш взгляд, внимание аналитических подразделений Санэпиднадзора и Министерства природных ресурсов Российской Федерации к мониторингу ПХБ не связано напрямую с недостатком приборов и стандартов. Имеющиеся в большинстве природоохранных лабораторий газовые хроматографы, снабженные ДЭЗ, позволяют контролировать содержание ПХБ в объектах окружающей среды, биотканях и технических продуктах. В своей деятельности по мониторингу СОЗ контролирующие органы сделали крен в сторону ПХДД/ПХДФ, оставив практически без внимания проблему загрязнения окружающей среды ПХБ. Следствием такой политики является отсутствие серьезных исследований по мониторингу ПХБ в регионах России, отечественных стандартных образцов и сертифицированных технических смесей для аналитических измерений. Методические рекомендации по этой проблеме носят ограниченный характер. Имеющиеся на сегодняшний день результаты исследований в своем большинстве не отвечают принятым международным норма-

тивным требованиям, поскольку в них практически отсутствуют данные по определению копланарных и моно-ортозамещенных полихлорированных бифенилов.

## 8.7. ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ ДИОКСИНЫ И ДИБЕНЗОФУРАНЫ

В литературе найдется не очень много примеров, иллюстрирующих возможности хромато-масс-спектрометрии при количественном определении следов СОЗ лучше, чем определение полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и родственных им дибензофуранов. Хромато-масс-спектрометрия является практически единственным методом определения ПХДД/ПХДФ в объектах окружающей среды [22,23]. Разработаны стандартные методики определения содержания ПХДД и ПХДФ в различных матрицах (ЕРА 613, 1613, 8280, 8290) [24–26], в их число входят и отечественные методики, внесенные в Госреестр (ПНДФ 13.3.9-97, 13.3.10-97, 16.1.7-97 и др).

Для надежной идентификации и определения следов диоксинов и фуранов необходимы хромато-масс-спектрометр высокого разрешения, высокоэффективная капиллярная колонка и изотопно-меченные стандарты (аналоги определяемых соединений), содержащие стабильные изотопы  $^{13}\text{C}$  или  $^{37}\text{Cl}$ . Однако, чтобы получить представительную пробу для определения диоксинов методом ГХ-МС, необходимо провести сложные процедуры пробоотбора и очистки проб от мешающих примесей (см. рис. 6.10)

Гидрофобность диоксинов позволяет использовать для экстракции любые растворители, не смешивающиеся с водой. Наиболее часто для этих целей применяют гексан, который из-за малой полярности экстрагирует наименьшее количество полярных примесей. При экстракции ПХДД и ПХДФ из липофильных матриц (молоко, мясо, яйца, жир, рыба и др.) применяют ацетон, изопропиловый спирт и другие гидрофильные растворители, которые в присутствии неорганических высаливателей (например, сульфата аммония) образуют самостоятельную фазу. Эффективность и быстрота экстракции обеспечиваются за счет образования на первом этапе однородной системы вода–органический растворитель, а затем – за счет высаливания органического растворителя и растворенных в нем веществ из водной фазы при насыщении ее неорганической солью. Далее экстракт упаривают, растворяют в смеси метилхлорида с гексаном (1:1) и пропускают через «многослойную» колонку для удаления полярных примесей [23].

Для очистки экстрактов природных матриц (растения, пищевые продукты, плазма крови, женское молоко и др.) их пропускают через угольную микроколонку (рис. 8.6), содержащую уголь ФАС-МД, и элюируют диоксины 5 мл толуола при 80 °С [23]. Очистку

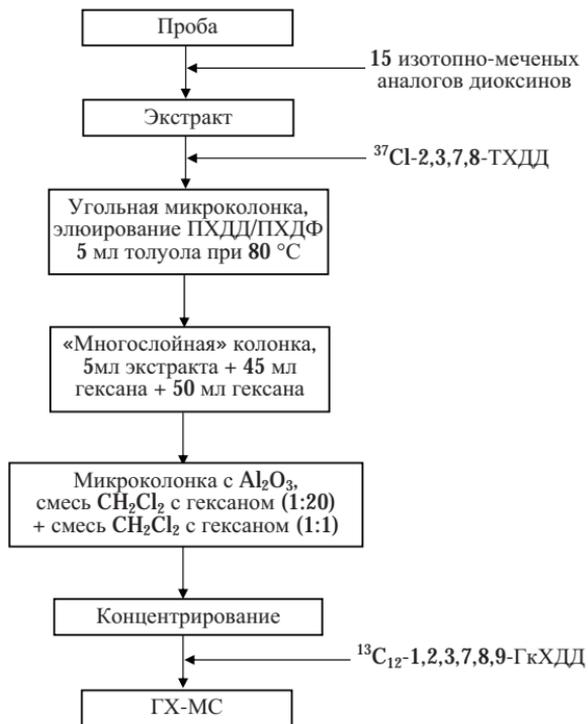


Рис. 8.6. Схема пробоподготовки при определении ПХДД/ПХДФ в тканях растений и животных

элюата осуществляют на «многослойной» колонке, состоящей из слоев нейтрального силикагеля, щелочного силикагеля, трех чередующихся слоев сульфата натрия, кислотного и нейтрального силикагеля, пропуская через нее смесь 5 мл толуольного экстракта диоксинов с 45 мл гексана. После промывки колонки 50 мл гексана фракции объединяют и очищают вновь на колонке с оксидом алюминия, которую промывают дважды, сначала смесью метиленхлорида с гексаном в соотношении 1:20, а затем – 1:1. Элюаты объединяют, добавляют 10 мкл додекана, концентрируют до минимального объема, продувая инертный газ, и вводят в испаритель газового хроматографа.

Определение содержания ПХДД/ПХДФ при всей сложности и трудоемкости пробоподготовки и высокой стоимости анализа стало рутинной аналитической процедурой, которую выполняют во многих лабораториях мира. Однако лишь немногие из них выдержива-

**Таблица 8.2. Изотопно-меченые аналоги ПХДД и ПХДФ, применяемые при их хромато-масс-спектрометрическом определении**

Номер по регистру	Соединение	Номер по регистру	Соединение
01746-01-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДД	57117-44-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-ГкХДФ
51207-31-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ	72918-21-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДФ
40321-76-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-ПнХДД	60851-34-5	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-ГкХДФ
57117-41-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-ПнХДФ	35822-46-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,5,7,8-ГпХДД
57117-31-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-ПнХДФ	67562-39-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ
39227-28-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-ГкХДД	55673-89-7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ
57653-85-7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-ГкХДД	03268-87-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД
70648-26-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	19408-74-3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД*

\* Применяется в качестве внутреннего стандарта и не вносится в пробу перед экстракцией в смеси из 15 изотопно-меченых аналогов ПХДД и ПХДФ

ют сертификационные испытания, ежегодно проводимые международными организациями, например, **European Centre for Environment and Health**, **EPA USA** и др. Основное требование – при выполнении анализа должно быть установлено содержание всех 17 токсичных конгенов ПХДД и ПХДФ.

Для этого в каждую пробу перед экстракцией добавляют смесь из 15 изотопно-меченых аналогов дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов (табл. 8.2). В полученные после извлечения диоксинов экстракты для оценки эффективности очистки вводят  $^{37}\text{Cl}$ -2,3,7,8-ТХДД. Очищенный экстракт концентрируют почти досуха, вносят в него внутренний стандарт и вводят 1 мкл раствора в хромато-масс-спектрометр. Определяемые соединения идентифицируют по времени удерживания и соотношению интенсивностей пиков ионов на масс-хроматограммах с соответствующими значениями для изотопно-меченых аналогов. Последние не содержат октахлордибензофуран (ОХДФ), поскольку он может образовывать ионы, мешающие определению октахлордибензодиоксинов (ОХДД). Концентрацию ОХДФ определяют по меченому ОХДД. В связи с тем, что изотопно-меченый 1,2,3,7,8,9-ГкХДД применяется в качестве внутреннего стандарта, он не вводится в раствор перед экстракцией и не может использоваться для определения содержания природного аналога. Последний определяют по среднему значению сигнала для других изотопно-меченых гексахлордибензодиоксинов. Качество анализа обеспечивается калибровкой прибора и контролем за операциями выделения и очистки ПХДД/ПХДФ.

Поскольку на одной капиллярной колонке трудно разделить все конгены, предпочтительно проводить измерения в два этапа.

Сначала применяют колонку с неполярной неподвижной жидкой фазой типа DB-5 или SE-54. Если в образце присутствуют 1,2,3,7,8,9-ГкХДД, 2,3,7,8-ТХДФ, 2,3,4,7,8-ПнХДФ и 1,2,3,4,7,8-ГкХДД, то ту же пробу разделяют на колонке с более полярной неподвижной фазой, например SP 2331, которая позволяет разделить именно эти конгенеры. Подбирают такой температурный режим, чтобы обеспечить наилучшее разделение смеси ПХДД/ПХДФ. Для колонок с неполярной фазой обычно условия разделения следующие: программирование температуры от 120 до 240 °С со скоростью 20 °С/мин, далее – от 240 до 270 °С со скоростью 2 °С/мин и выдержка при этой температуре до выхода из колонки всех конгенов. Эффективность разделения проверяют перед каждой серией измерений, вводя стандартную смесь ПХДД/ПХДФ.

## 8.8. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА, СВИНЦА И РУТИ

Определение органических соединений олова, свинца и ртути в объектах окружающей среды представляет особый интерес, так как эти чрезвычайно токсичные вещества накапливаются в донных отложениях и биотканях человека и животных (см. разд. 2.2.7). Для их идентификации и количественного определения применяют в основном два метода – газовую хроматографию с атомно-эмиссионным и масс-селективным детекторами и ВЭЖХ [3,6]. Первый метод основан на предварительной дериватизации определяемых соединений (получении производных) с последующим их разделением в условиях капиллярной газовой хроматографии и регистрации спектров эмиссии олова, свинца и ртути или масс-спектров в режиме селективного детектирования ионов. Метод ВЭЖХ селективен и максимально чувствителен лишь в сочетании с элемент-селективными детекторами (ААС, ИСП-АЭС и др.). В частности, ВЭЖХ в сочетании с ИСП-АЭС-детектором обеспечивает рекордно низкие пределы обнаружения органических форм ртути на уровне 0,15–0,35 мкг/л [28]. ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием при использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов позволяет определять 70–160 пг Hg в зависимости от ее химической формы [29].

Оловоорганические соединения определяют, как правило, методом газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектором, регистрируя линию в спектре эмиссии олова с длиной волны 303,4 нм [1]. После подкисления пробы соляной кислотой соединения олова экстрагируют комплексообразующим агентом (трополоном, диэтилдитиокарбаматом натрия и др.), дериватизируют до тетраалкилпроизводных реактивом Гриньяра и хроматографируют на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой (25 м × 0,32 мм) типа HP-1. Условия разделения: 50 °С в течение 1 мин,

программирование температуры от **50** до **260** °С со скоростью **15** °С/мин, объем пробы **1** мкл. Поскольку АЭД обеспечивает предел детектирования олова на уровне **10** пг, нижняя граница определяемых концентраций при анализе водных проб составляет **50** мкг/л. Схема проведения анализа приведена на рис. 8.7.

Определение органических соединений свинца и ртути методом газовой хроматографии также основано на получении летучих соединений до стадии разделения с помощью реакций алкилирования [30]. Так, для определения органических соединений свинца в воде и торфе их превращают в бутилпроизводные с помощью тетрабутилбората тетрабутиламмония в ацетатном буферном растворе [31]. Продукты реакции экстрагируют гексаном и определяют методом ГХ с МСД. Предел обнаружения **13** нг/л воды.

При определении химических форм ртути в объектах различной природы широко применяют метод, основанный на получении гидридов, состав которых зависит от природы исходного вещества (предшественника). Затем летучие гидриды ртути улавливают в охлаждаемой жидким азотом криогенной ловушке с сорбентом и после термодесорбции определяют методом ГХ с ААД при **283,3** нм [32]. Для получения гидридов ртути, олова и свинца применяют различные восстановители, чаще всего борогидрид натрия. В частности, органические соединения олова сначала превращают в хлориды действием **HCl**, экстрагируют их гексаном или толуолом и восстанавливают в соответствующие гидриды в реакторе с **NaBH<sub>4</sub>**. Смесь гидридов анализируют на капиллярной колонке (**25 м × 0,32** мм) с силиконовыми неподвижными жидкими фазами типа **HP-1** или **HP-5** при программировании температуры. Применяют атомно-эмиссионный детектор, который позволяет определять одновременно в одной пробе несколько элементов.

Хотя методы ГХ с МСД и ГХ с АЭД дают близкие результаты, при количественных определениях металлоорганических соединений предпочтительнее применять атомно-эмиссионный детектор, поскольку в этом случае в качестве стандартов можно использовать любые соли металлов. Установлено также, что в качестве алкилирующих реагентов лучше применять алкилмагнийбромиды, а не алкилмагнийхлориды. При этом следует использовать пентилмагнийбромид. Метил-, пропил- и бутилмагнийбромид применять нельзя, так как образующиеся производные могут присутствовать в анализируемой пробе. Для разложения избытка реактива Гриньяра в пробу добавляют **20** %-ный раствор хлорида аммония. Обычно применяемые соляная и серная кислоты вызывают появление лишних пиков на хроматограммах.

Для определения металлоорганических соединений в почвах и донных осадках применяют сверхкритическую флюидную экстракцию (СФЭ). В качестве экстрагентов используют **CO<sub>2</sub>** или **CO<sub>2</sub> +**

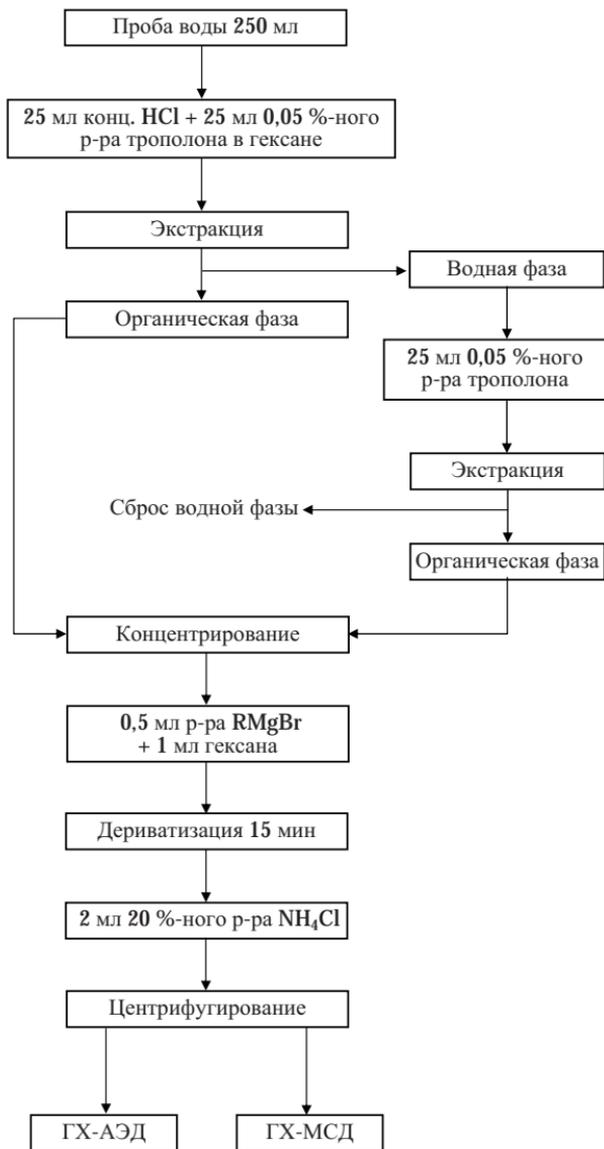


Рис. 8.7. Схема пробоподготовки при определении оловоорганических соединений методом газовой хроматографии

метанол, а также флюиды с реагентами для получения алкилпроизводных металлов [33]. Этим методом определяют алкилпроизводные олова, органические соединения ртути, свинца и других элементов. После извлечения исследуемых компонентов их анализируют на капиллярной колонке методом сверхкритической флюидной хроматографии.

### Литература

1. *Соньясси Р., Сандра П., Шлетт К.* Анализ воды: органические микропримеси. СПб.: ТЕЗА, 1995. 248 с.
2. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др.* Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во СПб ун-та, 1998. 610 с.
3. *Другов Ю.С.* Экологическая аналитическая химия. СПб.: АНАТОЛИЯ, 2000. 432 с.
4. *Gratz eld-Husgen A., Schuster R.* // *HP Appl. Note.* 1990. N 12-5952-1548.
5. Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. Сборник методических указаний. МУК 4.1.591-96 – 4.1.645-96, 4.1.662-97, 4.1.666-97. Издание официальное. М.: Минздрав России, 1997. 52 с.
6. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: АНАТОЛИЯ, 2002. 755 с.
7. Хроматографический анализ окружающей среды / Под ред. Березкина В.Г. М.: Химия, 1979. 608 с.
8. *SUPELCO Chromatography Products*, 1996. 718 p.
9. *Азарова И.Н.* ВЭЖХ метод определения ди(2-этилгексил)фталата для изучения его поведения в экосистеме озера Байкал. Автореф. дисс. Иркутск, 2003. 24 с.
10. *Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К.* Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988. 320 с.
11. *Муравьева С.И. и др.* Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991. 368 с.
12. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия «ЭКОМЕТРИЯ». Серия справочных изданий / Под ред. Исаева Л.К. СПб.: Крисмас+, 1998. 851 с.
13. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.
14. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Сборник методических указаний МУК 4.1.646 – 4.1.660.96. М.: Минздрав России, 1997. 112 с.
15. *Borgen A.R., Schlabach M., Kallenborn R. et al.* // *Organohalogen Compounds.* 2002. Vol. 59. P. 303-306.
16. *Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др.* Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 270 с.
17. *Mottaleb M.A., Abedin M.Z.* // *Anal. Sci.* 1999. Vol. 15, N 3. P. 382-388.
18. *Клюев Н.А., Бродский Е.С.* //Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Выпуск № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 31-63.

*Учебное электронное издание*

Серия: «Методы в химии»

**Майстренко** Валерий Николаевич

**Клюев** Николай Алексеевич

**ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ СТОЙКИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

Подписано 17.11.11. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 20,5.

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: [binom@Lbz.ru](mailto:binom@Lbz.ru), <http://www.Lbz.ru>

*Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 10-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry.*