

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Экология природопользование»

Химический факультет
Кафедра органической химии

Органические суперэкоотоксиканты. Аналитический аспект

Курс лекций

Автор:

к.х.н., с.н.с., доцент

БАЖЕНОВА Людмила Николаевна

Екатеринбург

2007

Введение

В спецкурсе обобщены данные по организации и проведению эколого-аналитического мониторинга органических суперэкоотоксикантов (СЭТ): полихлорированных диоксинов, дибензофуранов, бифенилов, хлорсодержащих пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, нитрозаминов, афлатоксинов в природных средах и живых организмах; а также применению методов аналитической химии для определения этих веществ в различных объектах. Рассмотрены особенности распространения СЭТ в природных средах, их свойства, классификация. Большое внимание уделено методам пробоотбора, пробоподготовки и определения СЭТ в природных матрицах. Целью данного спецкурса являются: формирование у студентов активной позиции и развитие инициативы в решении разнообразных проблем, определяемых государственными требованиями в условиях экологической неблагоприятной ситуации; выработка умения представить химический анализ от пробоотбора до конечного результата как единый технологический процесс с применением современной методологии, понимания ответственности эксперта в интерпретации полученных результатов и принятия адекватных решений. Спецкурс направлен на систематизацию и обобщение полученного студентами ранее комплекса знаний, профессионального становления, формирование эколого-аналитической культуры, реализацию концепции единства измерения. Особое внимание уделено обеспечению качества аналитического контроля, которое включает в себя достижения высокой точности, надёжности, стабильности и информативности на всех этапах от пробоотбора до получения конечного результата анализа. Это наличие методик пробоотбора и

пробоподготовки не только детально регламентирующие процедуру и порядок действий, но и охарактеризованных метрологически: наличие методологии, средств измерения, аккредитованных лабораторий в соответствии с международными стандартами системы контроля правильности анализа для каждого контролируемого объекта, наличие стандартных образцов состава и образцов сравнения.

Тема 1. Проблемы эколого-аналитического мониторинга загрязнений окружающей среды

Часть 1

Лекция 1

Актуальность экологических проблем, вышедшая в последнее время далеко за границы чисто научных интересов, сделала их предметом обсуждения самых различных слоев общества. На Конференции ООН по окружающей среде и развитию в Рио-де-Жанейро (ЮНСЕД, 1992) был декларирован заимствованный из биологии принцип "sustainable development", который можно трактовать как "самоподдерживающееся развитие". Этот термин получил в настоящее время не только биологический, но и экономический смысл и используется как понятие "устойчивое развитие". Большинство участников конференции признало, что главная проблема устойчивого развития человеческого общества - излишне высокий уровень потребления в промышленно развитых странах. Промышленная революция вовлекла весь мир в систему производства, нарушившую окружающую среду в глобальном масштабе. В материалах конференции отмечается, что "война против природы - самая фатальная война из всех в истории человечества, которая принесет жертв больше, чем за 2,5 миллиона предыдущих лет".

Мы слишком быстро расходует ресурсы Земли и производим слишком много отходов. Истощаются недра, чрезмерно эксплуатируются леса, пастбища и пахотные земли, недопустимо загрязняется окружающая среда, сокращается видовое разнообразие животного и растительного мира. Повсеместно

отмечается рост врожденных уродств, аллергических и онкологических заболеваний, других негативных явлений, что указывает на истощение присущих человеку компенсаторно-адаптационных возможностей, противостоящих изменениям окружающей среды. В результате развития этих процессов произошли такие изменения, которые обусловили превращение антропогенного фактора в решающий фактор не только регионального, но и глобального масштаба. По данным группы ученых во главе с Д. Медоузом, входящих в "римский клуб", если тем или иным способом не будут поставлены препятствия для экстенсивного роста хозяйственной деятельности человека, разрушение биосферы произойдет уже в XXI веке.

Единственной альтернативой разрушительной промышленно-технической деятельности человека в настоящее время является разумное целенаправленное развитие общества, цели которого предстоит сформулировать. Впервые наиболее четко эти проблемы были поставлены в работах В.И. Вернадского, который обратил внимание на то, что деятельность человека по своим масштабам стала соизмеримой с силами природы. Традиционно она развивалась на основе представлений о бесконечности природных ресурсов и неограниченной способности окружающей среды к самоочищению. Пока человек своей активностью не нарушал равновесия в природе, процессы саморегулирования уравнивали последствия его деятельности. Однако рост энергетической и технической мощи общества, не подкрепленный научным предвидением, привел к загрязнению окружающей среды, которое становится необратимым. Невозможно перечислить все, чем человек загрязняет атмосферу, моря, озера и реки: сточные воды и газовые выбросы химических предприятий, соединения тяжелых металлов, отходы нефтяной, бумажной и металлургической промышленности, многие тонны смытых с полей удобрений и пестицидов, моющие средства и отбросы городской канализации. Воздух, вода и земля до последнего времени поглощали и очищали ядовитые выбросы. Однако наступил предел. Больше, чем для других промышленно развитых стран мира, этот вывод соответствует ситуации в РФ. Длительное развитие

страны в условиях централизованной системы хозяйствования и обострение структурных противоречий вызвали в РФ глубокий кризис, который, наряду со спадом производства и деградацией инфраструктуры, снижением уровня потребления населения сопровождается ростом экологических проблем. Неоправданно высокие выбросы загрязнений в окружающую среду и нерациональное природопользование, сырьевая ориентация экспорта привели к экологическому кризису в ряде регионов.

Так, уровни загрязнения воздуха в 86 городах с численностью населения около 40 млн. человек зачастую превышают допустимые нормы в 10 и более раз. Многие водоемы, используемые для питьевого водоснабжения, не отвечают установленным требованиям по качеству воды. Значительные площади земель загрязнены азотистыми соединениями, пестицидами, тяжелыми металлами, нефтепродуктами и другими ксенобиотиками. Экономическое развитие некоторых городов и районов (Кузбасс, Братск, Норильск, Нижний Тагил, Стерлитамак, Уфа и др.) невозможно без принятия надлежащих мер по охране природы.

Серьезной проблемой стали опасные отходы производства и потребления, поскольку темпы их образования и накопления очень высоки, а новые мощности по утилизации и переработке промышленных и бытовых отходов практически не создаются. Более 75% отходов являются токсичными для окружающей среды и человека. Около трети всех отходов вывозится на несанкционированные свалки, либо тайно захоранивается, причем только 5% токсичных отходов хранится в специально отведенных местах.

Обострение экологической обстановки в РФ - это результат накопленных за многие десятилетия структурных деформаций народного хозяйства, доминирования ресурсоемких и энергоемких технологий, а также недостаточного внимания к работе по предотвращению вредного воздействия хозяйственной деятельности на человека и окружающую среду. Если положиться на волю стихии, наступающий экологический кризис приведет к таким необратимым изменениям природной среды, при которых люди,

животные и растительный мир не смогут нормально развиваться и существовать.

Достоверный ответ на вопрос о состоянии окружающей среды и влиянии на нее антропогенных факторов может быть дан только на основе систематических наблюдений за загрязнением природных объектов и выявления источников загрязнения, т.е. при организации эколого-аналитического мониторинга, который является составной частью общего мониторинга состояния природной среды. Эколого-аналитический мониторинг не является принципиально новой системой наблюдений за загрязнениями в окружающей среде, а органично входит в единую государственную систему экологического мониторинга.

Эколого-аналитический мониторинг представляет собой систему наблюдений за источниками и уровнем загрязнений природных объектов вредными веществами в результате сбросов либо выбросов этих веществ в окружающую среду, а также вследствие естественного их образования и накопления в биосфере, в том числе за счет химической и биохимической трансформации природных и техногенных веществ в соединения с вредными свойствами. Этим он отличается от "эколого-аналитического контроля", который включает в себя также элементы управления мероприятиями по снижению уровня загрязнений окружающей среды и регулирования ее качества.

В сферу эколого-аналитического мониторинга входят вода, воздух, почва, донные отложения, растения, корма и пища, ткани животных и человека. В число контролируемых объектов при необходимости могут быть включены и другие объекты, представляющие по той или иной причине опасность для окружающей среды, в частности, полупродукты и продукты нефтехимической, химической, фармацевтической и микробиологической промышленности. Согласно данным ВОЗ в настоящее время в промышленности используется до 500 тыс. химических соединений и веществ, из которых более 40 тыс. являются вредными для здоровья человека и около 12 тыс. токсичными. Например, только в РФ в почву вносятся почти 200 различных пестицидов, для большинства из которых не установлены ПДК в почве. Многие соединения,

попадая в окружающую среду, превращаются в более токсичные, чем исходные (например, при хлорировании воды в процессе водоподготовки, в ходе отбеливания бумажной массы хлором и др.). Учитывая, что примерно для 1400 соединений в воде, более 1300 - в воздухе и свыше 200 - в почвах установлены ПДК, организация эколого-аналитического мониторинга загрязнения природной среды токсикантами является весьма актуальной для России.

Нельзя не обратить внимание на организацию эколого-аналитического мониторинга органических СЭТ [10]. Среди широко распространенных загрязнителей эти вещества (полиароматические углеводороды, фосфор- и хлорорганические пестициды, нитрозамины, полихлорированные дибензо-и-диоксины, дибензофураны и бифенилы и др.), обладающие в малых дозах сильным мутагенным и канцерогенным эффектом, отличаются высокой кумулятивной способностью и токсичностью. Наряду с этим они вызывают у человека и животных резкое повышение чувствительности к окружающим ксенобиотикам. Укажем также на их природную стойкость. Человек подвергается воздействию СЭТ как аэробным путем, так и с продуктами питания растительного и животного происхождения, с водой, в которой они аккумулируются из почвы и гидросферы. СЭТ могут образоваться и в результате химических превращений техногенных отходов, например при сжигании полихлорированных фенолов.

Важно отметить, что при оценке загрязнения окружающей среды и организации эколого-аналитического мониторинга СЭТ необходимы усилия ученых и специалистов всего мира, поскольку не решены вопросы систематизации и контроля многих из этих веществ, не разработаны критерии оценки токсического воздействия, имеющие универсальный международный характер. Очевиден и недостаток в подходе к эколого-аналитическому мониторингу СЭТ, который является общим для РФ и других стран. Он состоит в установлении для них ПДК, что требует колоссального количества времени и высококвалифицированного труда и, как следствие, вызывает огромные экономические затраты. К тому же он не охватывает контроль содержания не-

известных, ненормируемых веществ, которые могут образоваться в процессах их метаболизма.

Решение указанных проблем позволит получить картину загрязнения СЭТ различных регионов и планеты в целом. Однако решение этих вопросов невозможно без организации аналитического контроля за содержанием СЭТ в природных объектах на уровне ультрамикрoконцентраций, т.е. следовых количеств веществ. Требуемые пределы обнаружения большинства СЭТ находятся в диапазоне от 0,1 мкг/л до 1 пг/л и ниже.

В идеальном варианте адекватный метод анализа должен быть разработан до принятия соответствующих нормативных документов и учитывать последние достижения аналитической химии. Изучение распространения СЭТ в окружающей среде, установление источников их эмиссии стало возможным лишь в последнее время с появлением хромато-масс-спектрометрии и других современных аналитических методов. К сожалению, в большинстве руководств по контролю за загрязнением природных объектов вредными веществами практически не рассматриваются современные методы определения СЭТ.

Несмотря на большое количество публикаций, данная область экоаналитической химии находится в стадии становления. Осознание важности экологических проблем заставляет ученых и специалистов привлекать для контроля СЭТ самые сложные аналитические методы. Наряду с применением современных приборов повышается также интерес к использованию экспрессных и высокоэффективных методов концентрирования и выделения токсичных веществ из природных матриц. Большой объем информации и необходимость ее быстрой обработки требуют компьютеризации эколого-аналитического контроля, что позволит обеспечить получение аналитических данных в реальные промежутки времени. Все эти вопросы нуждаются в рассмотрении с учетом сложностей определения СЭТ в объектах окружающей среды и особенностей их поведения. Только химик-аналитик должен решать - какой процесс или метод применим для конкретного случая и дает корректные результаты.

Инструмент нашего познания мира – интеллектуальный потенциал человека мало приспособлен к тому, чтобы выстраивать правильную картину экосистемы. Её комплектность, сложность, относительно медленное развитие природных процессов, длительные периоды индукции создают порой непреодолимые трудности для человеческого ума. Это порождает тенденцию к появлению характерных ошибок при оценке экологической ситуации. Зачастую мы склоняемся к упрощённым гипотезам, пытаемся свести все экологические проблемы к одной, например к загрязнению окружающей среды промышленными предприятиями, от которой якобы все зависит. Однако реальность состоит из множества взаимосвязанных факторов.

Состояние биосферы изменяется под влиянием естественных и антропогенных воздействий. Однако между ними есть существенное различие: после прекращения воздействия естественных факторов биосфера быстро возвращается в первоначальное состояние и эволюционные изменения протекают медленно в течение длительного времени, измеряемого иногда эпохами. В отличие от естественных воздействий, необратимые изменения биосферы под влиянием антропогенных факторов могут происходить весьма быстро. При этом появляется необходимость выделения антропогенных изменений на фоне естественных, т.е. организации специальных наблюдений за изменением состояния биосферы под влиянием человеческой деятельности.

Прежде всего это относится к интенсивному загрязнению биосферы химическими веществами, многие из которых не свойственны природе (ксенобиотики). Выбросы указанных веществ достигли величин, соизмеримых с природными потоками. Так, только в атмосферу ежегодно поступает 50 млн.т различных углеводородов, ~ 0,5 млн.т токсичных металлов, 5 тыс.т бенз(а)пирена (3, 4-бензпирена). Антропогенный поток свинца более чем в 10 раз превышает его природное поступления. В почве рассеяно от 1 до 3 млн.т ДДТ [3].

Первым шагом на пути изучения и решения экологических проблем является создание информационных систем, характеризующих состояние

окружающей среды. В подавляющем большинстве случаев источники информации базируются на результатах аналитических измерений. В зависимости от поставленных задач аналитические измерения могут осуществляться в следующих целях:

- для контроля происходящих в окружающей среде изменений и выявления вызвавших их причин;
- для получения вторичной информации, основанной на результатах наблюдений или контроля;
- для прогнозирования тенденций изменения экологической ситуации на локальном, региональном, федеральном или глобальном уровне.

Очевидно, что систематические наблюдения за источниками и уровнем загрязнений природных объектов вредными веществами с применением методов аналитической химии – эколого-аналитический мониторинг – позволяют обнаружить нежелательное поступление загрязняющих веществ в окружающую среду, выделить влияние антропогенных факторов и оптимизировать взаимодействие человека с природой.

Основные определения. Задачи экологического мониторинга загрязнений

Загрязнение окружающей среды в настоящее время стало обыденным понятием и в сознании связано с отравлением воды, воздуха и земли. Однако на самом деле загрязнению невозможно дать простое определение, поскольку оно может включать в себя сотни факторов, обусловленных самыми различными причинами. Некоторые из них оказывают непосредственное влияние на здоровье и самочувствие людей, другие опасны косвенными эффектами. Например, выбросы углекислого газа сказываются на климате, что отражается на производстве продуктов питания. Под загрязнением понимают неблагоприятное изменение окружающей среды, которое целиком или частично является результатом деятельности человека, прямо или косвенно меняет распределение поступающей энергии, уровни радиации, физико-

химические свойства природной среды и условия существования живых организмов.

К наиболее значительным последствиям загрязнения окружающей среды относят :

- неблагоприятное влияние на водные экосистемы смытых в процессе эрозии почвы твёрдых частиц;
- повышение концентрации биогенов из-за канализационных сбросов и стока с полей удобрений, вызывающее бурное развитие водорослей и нарушением экосистем;
- загрязнение болезнетворными микроорганизмами из канализационных стоков водоёмов, служащих источниками питьевой воды и места отдыха, снижение в них содержания растворённого кислорода и гибель обитающих там организмов;
- отравление воды ядовитыми химическими веществами из отходов производства и пестицидами;
- воздействие на воздух, воду и почву продуктов сжигания топлива, вызывающих кислотные дожди;
- заражение воды, воздуха и почвы радиоактивными отходами и материалами, используемыми при производстве ядерного оружия и в атомной энергетике;
- снижение содержания озона в атмосфере под влиянием выбросов углекислого газа и других веществ.

Эколого-аналитический мониторинг загрязнений находится на стыке различных дисциплин и включает в себя ряд проблем. Применительно к окружающей среде термин мониторинг означает «силу непрерывных наблюдений, измерений и оценки состояния окружающей среды с соответствии с заранее подготовленной научно обоснованной программой» и является как бы составной частью понятия контроль, которое включает в себя не только наблюдение и получение информации, но и элементы принятия решений и управления.

Дискуссия в основном велась вокруг мониторинга загрязнений, основная задача которого была сформулирована как «наблюдение за источниками и уровнем загрязнений окружающей среды на фоне естественных флуктуаций». Заметим, что система эколого-аналитического мониторинга загрязнений является частью существующей службы наблюдений и контроля за состоянием природной среды и должна включать в себя:

- научно-техническое обеспечение системы наблюдений и прогнозов;
- наблюдение за известными источниками поступления загрязняющих веществ в природную среду и уровнем её загрязнения;
- выявление источников и факторов загрязнения, а также степени их воздействия;
- оценку фактического загрязнения природной среды;
- прогноз загрязнений природной среды и пути улучшения ситуации.

Такая система должна основываться на подсистемах отраслевого и регионального характера, включать элементы этих подсистем. Она может охватывать как локальные районы в рамках одного государства (национальный мониторинг), так и земной шар в целом (глобальный мониторинг). Национальный мониторинг отличается от глобального не только масштабами, но и тем, что его основной задачей является получение информации и оценка загрязнений окружающей среды в национальных интересах. Так, повышение концентрации загрязняющих веществ в отдельных городах или регионах может не иметь существенного значения для состояния биосферы в глобальном масштабе, но заметно влияет на загрязнения природной среды в данном районе. Иногда применяют термин трансграничный мониторинг. Его употребляют для систем мониторинга, используемых для наблюдений за переносом загрязнений в интересах нескольких регионов или стран.

Поскольку оценка фактического и прогнозируемого состояний природной среды является составной частью мониторинга, к нему относят и элементы управления состоянием окружающей среды. На рис.1.1 наряду с отдельными блоками системы мониторинга загрязнений показаны прямые и обратные связи

между ними. Видно, что блоки «Наблюдения» и «Прогноз состояния» тесно связаны между собой, поскольку прогноз состояния окружающей среды невозможен без наличия достаточной информации об её загрязнениях и источниках поступления загрязняющих веществ. Для определения приоритетных загрязнителей необходимы также анализ результатов прошлых наблюдений и данные об уровнях загрязнений природной среды в других регионах. Кроме того, как бы ни различались подходы учёных и специалистов к проблеме мониторинга загрязнений, она не может в полном объёме решаться без проведения научных исследований.

Целями мониторинга загрязнений являются:

- определение уровней загрязнителей в различных средах, их распространение в пространстве и изменение во времени;
- определение величин и скоростей распространения потоков загрязнителей и вредных продуктов их превращения;
- сравнение методов пробоотбора и анализа загрязнителей между странами, включая развивающиеся страны, для получения сопоставимых результатов и обмен информацией об организации систем мониторинга;
- обеспечение пользователей в глобальном и региональном масштабе информации, необходимой для принятия решений по устранению загрязнений.

За прошедшие годы была проведена большая работа по организации наблюдений за загрязнениями и оценке антропогенного воздействия на природную среду. Некоторые из исследований осуществлялись в рамках Глобальной системы мониторинга окружающей среды (ГСМОС), другие – самостоятельно или при поддержке правительств в рамках национальных программ, ЮНЕСКО, ВОЗ и др. При этом решающим для успеха дела является контроль качества используемых данных. Программа отбора проб должна быть обоснована и разумна с точки зрения статистики и репрезентативности результатов анализа. Следует указать на трудности в составлении перечня приоритетных веществ. Их многих тысяч химических соединений, выбрасываемых в окружающую среду, необходимо выбрать те, которые

представляют наибольшую опасность для человека. Для этого используются такие критерии, как концентрация, распространённость, устойчивость и способность к трансформации в более опасные соединения, токсичность, воздействие на природные системы, способность к миграции и накоплению в организмах. Важно подчеркнуть, что получаемая в регионе информация должна быть полностью сопоставимой, т.е. должны использоваться унифицированные методики анализа загрязнений, прошедшие аттестацию на международном или отечественном уровне. Речь идёт о концентрациях более низких (особенно в случае фоновых мониторингов веществ, не имеющих ПДУ), чем те, с которыми сталкиваются исследователи в повседневной деятельности. Система эколого-аналитического мониторинга должна предусматривать также проведение наиболее ответственных анализов в различных лабораториях. Всё это накладывает специфические требования на организацию аналитического контроля.

С практической точки зрения важна классификация эколого-аналитического мониторинга по факторам и источникам воздействия. Различают мониторинг загрязнителей (ингредиентный мониторинг) и мониторинг источников загрязнений, среди которых следует выделять точечные стационарные (заводские трубы и т.п.), точечные подвижные (транспорт) и площадные (города, загрязнённые территории и др.) источники.

Иногда целесообразно создание специализированных систем эколого-аналитического мониторинга для наблюдения за антропогенным загрязнением океана, водных объектов, атмосферы, почвы, биоты и пр.

В свою очередь, аналитические измерения можно различать по химическим, физическим и биологическим показателям, а также полученные дистанционными методами и с помощью искусственных спутников Земли.

Таким образом, организация эколого-аналитического мониторинга антропогенных загрязнений представляет собой исключительно сложную и многоплановую задачу. Достаточно полная и чёткая схема мониторинга ещё не

разработана. Основные направления деятельности по созданию системы экологической безопасности:

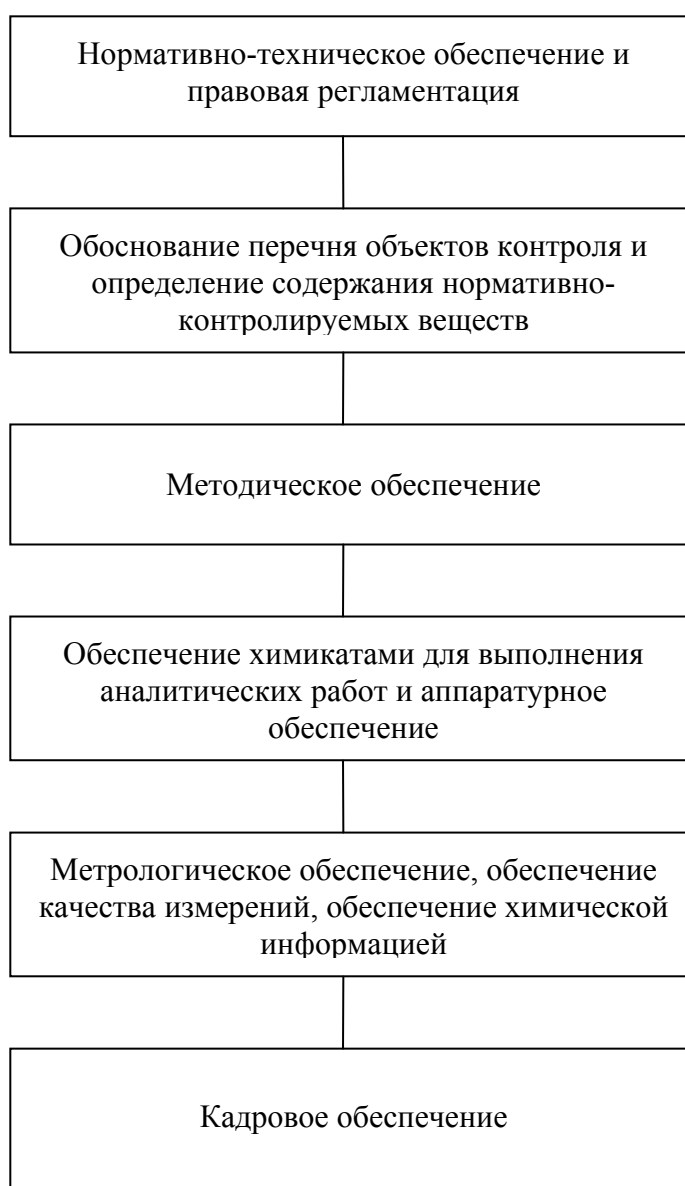
- разработка нормативно-правовых документов, методических материалов и создание баз данных по обеспечению работы природоохранных органов в области экологии;
- технологическое оснащение Федерального и региональных информационно-аналитических центров для решения задач по сбору, обработке, анализу информации и прогнозированию чрезвычайных экологических ситуаций и их последствий.

При проведении работ по этим направлениям особое внимание необходимо уделять информационному обеспечению органов государственного управления данными о состоянии окружающей среды и экологических последствиях её загрязнения в результате чрезвычайных ситуаций.

Эколого-аналитический мониторинг загрязнений в составе Единой государственной системы экологического мониторинга (ЕГСЭМ)

24 ноября 1993 г было принято постановления Правительства Российской Федерации № 1229 «О создании Единой государственной системы экологического мониторинга» (ЕГСЭМ). Организация работ по созданию ЕГСЭМ предусматривает вовлечение в сферу наблюдений новых видов и типов загрязнителей и их влияние на окружающую среду; увеличение числа задач, решаемых при оценке и прогнозе её состояния; расширение географии экологического мониторинга за счёт новых территорий и источников загрязнений. В ЕГСЭМ применяется территориально-ведомственный принцип построения системы и предусматривается максимальное использования возможностей уже существующих государственных и ведомственных систем мониторинга биосферы, антропогенных воздействий, состояния биоты и экосистем, среды обитания человека и животных. Главными задачами ЕГСЭМ являются:

- разработка программ наблюдения за состоянием окружающей природной среды на территории России, в её отдельных регионах и районах;
- организация наблюдений и проведение измерений показателей объектов экологического мониторинга;
- обеспечение достоверности и сопоставимости данных наблюдений как в отдельных регионах и районах, так и по всей территории России;
- сбор и обработка данных наблюдений



Основные задачи эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов

В связи с нарастанием риска поражения человека и природной среды суперэкоотоксикантами в промышленно развитых странах налажено Международное сотрудничество и созданы специальные национальные программы. Так, с 1980 г. ежегодно проводятся международные конференции по полихлорированным диоксинам, дибензофуранам и родственным соединениям. Из крупных производителей и потребителей хлорных продуктов только наша страна до последнего времени не имела национальной программы по изучению этой проблемы (за исключением региональных программ). На рис. 1.3 приведена схема, которая была положена в основу организации эколого-аналитического мониторинга диоксинов в Республике Башкортостан. Загрязнение окружающей среды диоксинами опасно прежде всего из-за отдаленных последствий их влияния. Так, в середине 70-х годов более 6% вьетнамских детей рождались с синдромом Дауна, гидроцефалией, аномалиями конечностей, что связывают с воздействием диоксинов, которые содержались в используемом армией США гербициде.

С позиций эколого-аналитического мониторинга актуальной является проблема организации экспресс-контроля суперэкоотоксикантов. Применение традиционных методов (обычно хромато-масс-спектрометрии) требует длительного времени и больших затрат. Надежды на разработку тест-систем на основе иммуноферментных методов пока не оправдались из-за низкой селективности определений. Если для обычных загрязнителей эта проблема не так актуальна, то для диоксинов, коэффициенты токсичности которых в зависимости от числа атомов хлора и их расположения в молекуле изменяются от нуля до единицы, важно знать, какие конкретные изомеры находятся в данном объекте.

При мониторинге суперэкоотоксикантов нельзя ограничиваться только констатацией фактов загрязнения. Важно дать ответ на вопросы об источниках

и составе загрязняющих веществ, путях их попадания окружающую среду и пищевые продукты, динамике изменения концентрации суперэкоотоксикантов в организме человека, т.е. составить представление о степени экологической опасности и состоянии экологической обстановки.

Часть 2

Лекция 2

Нормативно-техническое и методическое обеспечение, правовая регламентация эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов

Многие антропогенные воздействия, особенно загрязнения, вызывают отрицательные последствия в природе. Меры по их предотвращению требуют огромных средств и времени. Поэтому для регулирования качества природной среды важно обращать внимание на эффективность природоохранной деятельности и экономические аспекты принимаемых решений. Предложены следующие подходы к ограничению загрязнений природной среды:

- ограничения, основанные на обязательном соблюдении норм качества окружающей среды, т.е. санитарно-гигиенических требований (ПДК, ОДК);
- ограничения, основанные на установлении предельных выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду (ПДВ, ПДС);
- ограничения, связанные с выбором и соблюдением экономического оптимума при анализе затрат и ущерба;
- ограничения на базе всестороннего анализа природной среды.

Наилучшим подходом является последний. Однако он связан с большими сложностями, и в настоящее время чаще всего используются два первых.

Подход, основанный на санитарно-гигиенических требованиях к качеству окружающей среды, является основным в России и в большинстве стран мира. По своему смыслу он отвечает принципу «нулевого ущерба». Однако при регулировании качества природной среды на основе предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ возможно поступление в окружающую среду значительных количеств ксенобиотиков, что может привести к опасным

нагрузкам на биологические системы. Спорными являются и величины ПДК, так как при расширении наших знаний о воздействии химических веществ на человека. совершенствовании техники измерений допустимый порог такого воздействия смещается.

Тем не менее, ПДК загрязняющих веществ несут важнейшую функцию стандарта качества природных объектов, призванного обеспечить здоровье населения и регламентировать возможности выбросов и сбросов загрязняющих компонентов. Понятие ПДК базируется на принципе, что любого вещества, вызывающего те или иные неблагоприятные эффекты в организме, могут быть найдены концентрации, при которых нежелательные изменения функций организма будут минимальными. Считают, что при более низких дозах вещество не оказывает вредного воздействия и его присутствие не представляет опасности. Таким образом, ПДК - это максимальная концентрация вещества, которая не влияет прямо или косвенно на состояние здоровья настоящего и последующих поколений человека при воздействии на организм и не ухудшает гигиенических условий.

Однако из данных санитарно-гигиенического контроля невозможно извлечь информацию об источниках загрязнения и их интенсивности. В этом плане более интересен подход, связанный с ограничением выбросов и сбросов в природную среду. Величины ПДВ и ПДС основываются на санитарно-гигиенических нормах и учитывают конкретные климатические условия и экологическую нагрузку в данном районе. Во многих случаях достижение допустимых нагрузок возможно путем установления временно согласованных величин выбросов (ВСВ) и сбросов (ВСС) с постепенным их снижением до нормы.

Более сложно осуществлять нормирование загрязнений при отсутствии порога вредного воздействия. В этом случае научно оправданным является запрет выбросов таких веществ.

При осуществлении эколого-аналитического мониторинга и нормировании загрязнений следует учитывать, что многие загрязняющие вещества могут

накапливаться в отдельных объектах природной среды и превращаться в новые, более токсичные формы. Поэтому необходимо проводить всесторонний анализ поведения вредных веществ в окружающей среде, изучать их превращения и продукты метаболизма.

Так, в свое время полной неожиданностью было обнаружение в ры(х) ртути в форме метилртути. Каким бы путем ртуть ни попадала в воду, микроорганизмы метилируют ее, и при этом всегда образуется метилтилртуть. Это соединение жирорастворимо, чрезвычайно ядовито и очень устойчиво. Поэтому оно представляет собой одну из самых опасных форм ртути. На рис. показаны основные пути образования метилртути. В водной пищевой цепи ее концентрация увеличивается от звена к звену. Особенно страдают от этого хищные рыбы и морские млекопитающие.

Несмотря на то, что существуют некоторые различия в критериях вредности, для оценки загрязнителей в природных средах (вода, воздух, почва) исходят из четырех основных принципов :

1. Любой химический загрязнитель имеет порог действия. Безвредными являются дозы загрязнителей на уровне подпороговых концентраций.
2. Величина ПДК должна защищать от неблагоприятного воздействия нормируемого загрязнителя каждого члена общества, а не "среднего" человека. В связи с этим нормирование ведется в расчете на наиболее ранимые группы населения, к которым относят детей, лиц старших возрастов или ослабленных болезнями.
3. В основе санитарного нормирования химических загрязнений лежат натурные наблюдения за населением или животными. Так, при нормировании атмосферных загрязнений среднесуточная ПДК устанавливается на подпороговом уровне, найденном в эксперименте. Учитывая пунктику выбора концентраций для воздействия на животных, величину ПДК обычно устанавливают в 3-10 раз ниже пороговой концентрации.
4. При оценке порогового уровня необходимо учитывать функциональные неспецифические изменения в организме и отдаленные последствия, а не

только очевидные патологические изменения.

Следует отметить, что традиционные методы исследований по установлению санитарных стандартов длительны и трудоемки, а их стоимость высока. Кроме того, количество химических веществ, требующих токсикологической оценки, значительно превышает возможности существующих лабораторий. Одним из путей решения указанной проблемы является использование ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ), многие обосновываются с помощью ускоренных методов установления санитарных стандартов. Такие нормативы обычно рассчитываются по сумме показателей токсичности с учетом ряда биологических констант и применяются в качестве гигиенических стандартов для рабочей зоны.

Нормирование суперэкоотоксикантов по параметрам токсичности не всегда обеспечивает безопасность при контакте с ними (канцерогены, мутагены и эмбриотоксиканты). Пороговые дозы, вызывающие эти эффекты, нередко меньше пороговых (минимально действующих) доз токсичности этих соединений. Следовательно, отдаленные патологические последствия и реакции организма на воздействие суперэкоотоксикантов должны обязательно учитываться при оценке их опасности.

Экспериментальные попытки установления пороговых доз суперэкоотоксикантов вызывают повышенный интерес ученых и специалистов. В частности, аналогичный подход ("ожидаемая" доза) применяется при расчете дозовых нагрузок от радиоактивных элементов. Однако его нужно использовать с осторожностью, поскольку суперэкоотоксиканты могут вызывать генетические изменения у популяции. В настоящее время признано недопустимым появление большинства суперэкоотоксикантов в продуктах питания, воздухе и питьевой воде населенных пунктов, избежать этого при циркулировании в биосфере больших количеств данных веществ, а также при использовании технологий, поставляющих указанные ксенобиотики в окружающую среду, практически невозможно. Поэтому стоит вопрос об уменьшении риска поражения человека и природы суперэкоотоксикантами, для

чего устанавливают нормы их допустимого поступления в среду обитания и организм человека, а также нормы допустимых техногенных выбросов.

Как правило, эти нормы устанавливаются с помощью многофакторного анализа, основанного на токсикологических исследованиях. Для диоксинов оцениваются риски иммунодепрессии, тератогенного, канцерогенного эффектов. Сформировались два подхода к определению допустимых доз поступления суперэкоотоксикантов в организм человека.

Первый подход основан на предположении, что для химических канцерогенов пороговые значения отсутствуют. В США допускаемая доза рассчитывается с использованием математической модели при уровне риска - один дополнительный случай заболевания на 1 млн человек. По последним данным официальных органов США, опирающихся на беспороговую концепцию, для диоксинов величина суточного поступления не должна превышать 0,1 пг/кг массы человека.

Второй подход применяется в странах с традиционными представлениями о существовании порога воздействия суперэкоотоксикантов (в их числе и Россия). При этом допустимые суточные дозы заметно выше. В основу расчетов закладываются дозы, считающиеся не действующими по канцерогенному и тератогенному эффектам у 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 вероятность ($> 70\%$) того, что для человека дозы будут такими же. После экстраполяции этих доз на человека с учетом коэффициента запаса определяются нормативы суточного поступления суперэкоотоксикантов в течение всей жизни. В таблице 1 приведены значения ПДК для некоторых суперэкоотоксикантов в различных средах.

Учитывая, что при испытании суперэкоотоксикантов нельзя преднамеренно использовать людей, тестирование на животных - единственный разумный подход. Однако возникает вопрос - можно ли считать, что такие тесты обеспечивают надежную оценку реакций человеческого организма на

присутствие высокотоксичных веществ.

Например, 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-и-диоксин является исключительно сильным ядом для морских свинок. Летальная доза DL50 составляет для них всего лишь 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 400 случаях единственным прямым следствием воздействия диоксинов было сильное поражение кожи.

Система нормативных критериев на основе ПДК зачастую не учитывает синергизма и антагонизма различных загрязняющих веществ. Кроме того, нередко нормируются одни формы веществ, а в процессах метаболизма образуются другие, с иными ПДК. Наконец, токсичность многих загрязняющих веществ зависит от конкретной климатической и гидрохимической ситуации, на фоне которых она проявляется. Действие суперэкоотоксикантов зависит также от температуры окружающей среды, pH, присутствия в воде кислорода и других веществ. Неопределенности такого рода присущи всем нормировочным параметрам. Так, для диоксинов дозы суточного поступления в различных странах имеют следующие значения (пг/кг массы в сутки): Германия 1, Нидерланды.4, Страны Северной Европы 5, Дания 5, Италия 10, Канада 10, Россия 10, Рекомендация ВОЗ 10 .

Первоначально ПДК не предназначались для оценки экологического благополучия природной среды. Их задача состояла в обеспечении безопасных условий жизни человека. С появлением высокотоксичных загрязняющих веществ, в том числе и суперэкоотоксикантов, стало очевидным, что требования к качеству природных объектов, особенно водных, могут существенно различаться. Это привело к появлению ПДК для рыбохозяйственных водоемов. При установлении рыбохозяйственных ПДК тест-объектами являются не только люди, но и представители водных экосистем (бактерии, водоросли, моллюски, ракообразные, рыбы и пр.). За ПДК принимается наибольшая допустимая (недействующая) концентрация токсичного вещества для наиболее слабого (чувствительного) звена среди всех тест-объектов. Это

связано еще и с тем, что водные организмы поглощают химикаты из воды и аккумулируют их в своих тканях. Питаясь этими организмами, животные следующего трофического уровня получают исходно более высокие дозы и, следовательно, накапливают более высокие концентрации. В результате на вершине пищевой цепи содержание токсичных веществ в организмах может быть в 104 - 106 раз выше, чем в воде (рис. 1.5).

В частности, высокие значения имеют коэффициенты биоаккумуляции для полихлорированных бифенилов, которые активно сорбируются донными отложениями и включаются в круговороты. Соответствующие значения коэффициентов для водных беспозвоночных и рыб достигают 7 104, а для хищных птиц 108 – 109 .

В случаях, когда в природную среду поступают несколько ядовитых веществ, характеризующихся эффектом суммации, допустимую концент-36
рацию каждого вещества (C_i) рассчитывают таким образом, чтобы сумма их отношений к своим ПДК не превышала единицы [40]: $C_1/ПДК_1 + C_2/ПДК_2 + \dots + C_n/ПДК_n < 1$.

Уместно напомнить, что ПДК многих химически опасных веществ для производственных помещений в десятки и сотни раз превосходят их среднесуточные и максимальные разовые дозы для населенных мест. Тем самым по сути дела предопределяется неизбежность профессионального риска для людей в условиях производственной деятельности.

В настоящее время в ряде случаев обнаруживается существенная разница в данных по токсичности суперэкоотоксикантов, полученных различными исследовательскими группами (особенно это относится к работам по исследованию их мутагенного, канцерогенного, эмбриотропного действия и др.). Например, противоречивы данные в отношении канцерогенного действия полихлорированных дибензо-и-диоксинов, вследствие чего наблюдается неоправданное дублирование весьма трудоемких и дорогостоящих анализов .

Кроме того, гигиеническое нормирование в разных странах имеет принципиальные различия, что ведет к определенным трудностям в/создании

единых международных нормативов содержания суперэкоотоксикантов в объектах окружающей среды. В основе этих расхождений лежат, и первую очередь, различия в основных понятиях и терминах или следование концепции "общественно-допустимого риска". Существуют различия и в условиях эксперимента. В качестве примера в таблице 2 приведены коэффициенты токсичности полихлорированных диоксинов и дибензофуранов относительно 2,3,7,8-тетрахлордибензо-и-диоксина, принятые в разных странах.

Несмотря на перечисленные выше трудности в международном масштабе уже давно проводятся работы по унификации ПДК и других природоохранных нормативов. Необходимость единообразия стала особенно очевидной после того, как ООН и ВОЗ начали осуществлять программы по оценке безопасности окружающей среды, пищевых продуктов и лекарственных средств для человека. За последние 20 лет издан ряд руководств по медико-санитарным аспектам контроля окружающей среды и выявлению вредного действия токсичных химических соединений, оценке их тератогенного, мутагенного и канцерогенного действия и др. И настоящее время предприняты попытки унификации основных терминов и понятий, классификаций токсичности и опасности химических веществ, а также требований к методикам анализа и качеству аналитических измерений. Сотрудничество показало, что выработка общих позиций методологического и методического плана служит надежной базой для обоснования безопасных уровней воздействия суперэкоотоксикантов.

С точки зрения природоохранного законодательства регламентация отдельных стадий эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов (выбор точек контроля, пробоотбор, консервация и транспортировка проб, пробоподготовка, выполнение анализа, обработка и выдача результатов, оценка загрязнения и т.д.), а также определение перечня веществ, подлежащих нормированию, и уровней их ПДК является юридической базой для обоснования требований к методикам анализа, приборам и средствам измерения. В нормативно-техническое обеспечение должны быть включены также документы, регламентирующие выполнение анализов. Существует

множество таких документов по самым различным аспектам. Однако одни из них действуют в системе Роскомгидромета, другие - в системе Комитета по водным ресурсам, третьи - в Комитете по несущим, четвертые - в рамках Госсанэпиднадзора и т.д. Зачастую для определения одного и того же загрязняющего вещества одновременно применяются самые различные методики, причем используется не всегда совпадающая терминология.

Такое положение крайне отрицательно влияет на выработку общих подходов к методикам выполнения анализов. Поэтому необходима разработка единых документов, регламентирующих требования к организации и проведению эколого-аналитического мониторинга как обычных, загрязняющих веществ, так и суперэкоотоксикантов. Для этого следует создать межведомственный совет с участием всех заинтересованных организаций и либо поручить разработку таких документов одной из них, по типу EPA в США.

Следует заметить, что регламентация методик анализа до мельчайших подробностей позволяет получать сопоставимые данные в различных лабораториях. Однако для суперэкоотоксикантов такой подход не всегда приемлем. В первую очередь это связано с невозможностью полной стандартизации условий пробоподготовки. Природные образцы никогда не бывают постоянными. И если для обычных загрязнителей с достаточно высоким содержанием в природных матрицах можно регламентировать основные процедуры анализа и способы пробоподготовки, - то для супер-экоотоксикантов, концентрация которых не превышает 10⁻⁷ – 10⁻¹² %, детально расписанная методика анализа может привести к ошибочным результатам. Даже при использовании стандартной методики при определении диоксинов в женском молоке систематическая ошибка может превышать концентрацию последних. От систематических ошибок не гарантирует и сопоставление результатов анализов нескольких лабораторий.

Необходимо также строго регламентировать технику пробоотбора. Имеющиеся рекомендации и устройства зачастую неприменимы при пробоотборе суперэкоотоксикантов, особенно в случае их следовых количеств

на уровне ультрамикрoконцентраций. Особенно это относится к воздуху и газовым выбросам. Очевидно, что неполный пробоотбор приводит к систематически ложным данным, а следовательно, и к систематически ошибочным выводам.

Из огромного числа методик анализа суперэкоотоксикантов только небольшая часть может быть применена в системе эколого-аналитического мониторинга, поскольку большинство из них не отвечает современным требованиям надежности, чувствительности и избирательности определений при анализе сложных природных матриц, промышленной продукции и отходов производства. Кроме того, многие методики реализуются при использовании уникальных дорогостоящих приборов и реактивов, изотопных стандартов, требуют исключительно высокой квалификации специалистов. Последние наряду с владением современными методами анализа природных объектов должны быстро воспринимать новые достижения в аналитической химии, уметь отказываться от стереотипов в методических подходах и анализировать полученную информацию по всем ее аспектам.

Применяемые методики должны быть аттестованы и введены в действие нормативными документами, т.е. официально проверены, поскольку выполнение аналитических измерений по неаттестованным методикам ставит под сомнение результаты анализа и не имеет юридической силы. Поэтому наряду с разработкой новых методик необходима аттестация уже разработанных. Для экономии времени целесообразно унифицировать методики, применяемые различными контролирующими органами.

В частности, в рамках Международной организации по стандартизации (ISO) действуют три технических комитета, непосредственно занимающихся стандартизацией методик контроля качества вод (ТК 147), воздуха (ТК 146) и почв (ТК 190). Разрабатываемые этими комитетами нормативные документы признаны международными соглашениями, метрологически обеспечены и могли бы с успехом применяться в Российской Федерации, являющейся членом ISO. Тем самым заметно сократилось бы число подлежащих аттестации

методик. Однако до сих пор процедура внедрения стандартов ISO не регламентирована соответствующими документами .

Анализ существующей обстановки в РФ и других странах в связи с загрязнением окружающей среды суперэкоотоксикантами

Приводимые в печати многочисленные факты свидетельствуют о нарастающей угрозе среде обитания многих городов и регионов Российской Федерации вследствие поступления в неё как обычных загрязняющих веществ, так и суперэкоотоксикантов. Результаты систематических наблюдений показывают, что средний за 1993 г уровень загрязнения воздуха бенз(а)пиреном превышает ПДК в 100 городах России (Братск, Новокузнецк, Кемерово, Тюмень и др.) Основное поступление полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в окружающую среду связано с различными пиролизическими процессами: сжиганием угля, газа, нефтепродуктов. Заметный вклад вносит также автомобильный транспорт. Расчёты показывают, что эмиссия бенз(а)пирена в атмосферу с территории бывшего СССР достигает 985 т в год .

В Волгу, бассейн которой обеспечивает питьевой водой более 60 млн. человек, ежегодно сбрасывается свыше 20 км³ сточных вод, в том числе 2,5 км³ неочищенных и более 7 км³ загрязнённых. Особенно высока загрязненность воды реки в районе расположения крупных промышленных предприятий в городах. Так, в Куйбышевском и Саратовском водохранилищах содержание хлорорганических соединений зачастую в десятки раз превышает ПДК. Вода этих водоёмов проявляет мутагенную активность, подтверждённую тремя разными биотестами .

На некоторых участках малых рек в зоне Череповца выявлены к количеству от 3 до 43 ПДК полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) в концентрации 0,2-0,33 мкг/л, что на три порядка превышает уровни, рекомендованные ВОЗ для поверхностных водоёмов. Постоянное наличие суперэкоотоксикантов в воде

обуславливает их накопление, но уже в значительно больших концентрациях, в грунте, водорослях, моллюсках и тканях рыб. В частности, если концентрация полихлорированных диоксинов в воде реки Белая ниже Уфы составляет 1-2 пг/л, то в донных отложениях их содержание достигает 10 нг/кг, а в рыбе – 0,8-2,5 нг/кг.

Во многих хозяйствах обеспеченность складами для хранения высокотоксичных пестицидов составляет от 16 до 50%, т.е. большая их часть хранится под открытым небом. Несмотря на то, что ещё в 1986 г. многие хлорсодержащие пестициды были запрещены к употреблению, до сих пор продолжается использование гексахлорана, дихлоранилина и 2,4-Д, которые содержат диоксины и дибензофуран. В связи с этим наблюдается рост хронических и острых отравлений. Если по данным ВОЗ в 1974 г. в мире ежегодно отмечалось до 500 000 случаев отравлений пестицидами, то через 10 лет эта цифра возросла до 1 млн. Приведённые данные отражают только те случаи, которые имели место при непосредственном контакте с ядохимикатами во время сельхозработ или при их производстве. Однако основная масса населения попадает под действие ядохимикатов в результате употребления загрязнённой воды или пищи.

Характерными загрязняющими веществами поверхностных вод продолжают оставаться нефтепродукты, ионы токсичных металлов, а также специфические вещества, различных промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Так, под влиянием сброса сточных вод в реку Чусовая в районе Первоуральска в 1993 г. среднегодовые концентрации хрома превысили ПДК в 25 раз, цинка – в 13 раз и нитритного азота – в 4 раза. Для притоков Кубани характерно повышенное содержание (до 6-12 ПДК) хлор- и фосфорорганических пестицидов (метафос, фозалок и др.).

В России выявлено около 1000 очагов загрязнения подземных вод, из которых $\frac{3}{4}$ расположены в европейской части. По экспертным оценкам, суммарный расход загрязнённых вод на водозаборах составляет 5-6% от общего количества подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения.

Имеют место случаи загрязнения подземных вод высокотоксичными веществами, например ароматическими углеводородами, хлорфенолами, диоклинами и др.

Весьма неблагоприятная ситуация с химическим загрязнением источников питьевой воды сложилась в городах, где водоснабжение осуществляется из рек бассейна Волги (Саратов, Астрахань и др.), в Архангельской, Томской, Ярославской, Калужской областях, Башкортостане, Калмыкии, Дагестане, Карачаево-Черкессии. Половина населения Российской Федерации используют для питья воду, не соответствующую гигиеническим требованиям и нередко представляющую угрозу здоровью.

С начала 80-х годов и по настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к повышению суммарного содержания пестицидов в Азовском и Каспийском морях, которые накапливаются в органах и тканях рыб (осетровые, судак, сазан). Загрязнённость возрастает и в связи с дополнительным поступлением загрязняющих веществ из донных осадков, накапливающихся в дельтах рек.

Сильно загрязнена токсическими веществами почва вокруг многих промышленных предприятий, особенно химической и металлургической промышленности, из них 730 тыс. га имеют чрезвычайно опасное загрязнение (Сончегорск, Ревда, Уфа и др.). Всего к чрезвычайно опасной категории отнесены земли 2,9% городов России, 7,8% городов – к опасной категории загрязнения и 11% - к умеренно опасной. Следует подчеркнуть, что грязная почва – это почти всегда грязная сельскохозяйственная продукция. Так, при загрязнении почвы остатками гексахлорциклогексана свыше 0,5 мг/кг происходит загрязнение растений выше максимально допустимого уровня.

В последнее время технически развитыми странами осуществляются масштабные мероприятия по ограничению выбросов в окружающую среду ксенобиотиков диоксинового ряда. Выборочные исследования локальных источников диоксинов и родственных им веществ, проведённых в Российской Федерации, показали из присутствие в поверхностных водах, питьевой воде, в

почве городов и сельскохозяйственных районов, атмосферном воздухе и пищевых продуктах. Хотя в большинстве случаев в питьевой воде и воздухе диоксины присутствуют в количествах, не превышающих ПДК, сам факт их наличия требует особого внимания. Так, повторное обследование завода химических удобрений в Чапаевске показало присутствие диоксинов в почве на расстоянии 1 км от завода в концентрациях, превышающих ОБУВ в 413-880 раз.

В 1993 г. проведена оценка загрязнения диоксинами Архангельской области. Результаты анализов показали, что основными источниками эмиссии диоксинов в окружающую среду являются целлюлозно-бумажные комбинаты. Особенно сильно загрязнены диоксинами дельта Северной Двины и участок Вычегды от Сыктывкара до Котласа. В Архангельске некоторые образцы донных осадков содержат диоксины в концентрациях до 5,4 нг/кг. Содержание диоксинов в питьевой воде Архангельска находится в пределах утвержденных норм, тем не менее они содержатся на уровне до 0,5 ПДК (10 пг/л). О широком распространении диоксинов в Архангельской области свидетельствует наличие их в коровьем масле (в концентрациях, превышающих допустимый уровень в 1,5 раза).

Аналогичная ситуация имеет место и в Башкортостане. Наличие в городах Уфа и Стерлитамак предприятий, производящих различные хлорорганические вещества, в том числе 2,4-Д (в 60-е годы 2,4,5-Т), привело к довольно сильному загрязнению природной среды диоксинами. О степени её загрязнения свидетельствуют данные по содержанию диоксинов в грудном молоке женщин, проживающих в этих городах, и пищевых продуктах. В табл. 1,3 приведены результаты анализа сборной (от 5 женщин) пробы грудного молока из Стерлитамика.

Как правила, в пробах грудного молока из Стерлитамака по сравнению со «стандартным» распределением относительно высока доля тетра-, пента- и гексахлорзамещённых дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов. Данный факт свидетельствует о постоянно действующем источнике загрязнения, поскольку

распределение ПХДД и ПХДФ, поступающих в организм, не успевает приобрести в результате метаболизма характерное равновесное состояние. На это же указывает наличие других ароматических углеводородов и их производные в грудном молоке женщин из Стерлитамака (таблица 3).

Видно, что основную часть составляют полициклические ароматические углеводороды и из алкил- и хлорпроизводные: фенантрен, пирен, антрацен, бифенилы и др. В то же время азот-, кислород- и серосодержащие соединения в заметных количествах обнаружены не были. Аналогичный состав загрязняющих веществ характерен также для мясных и молочных продуктов из Уфы и Стерлитамака, что позволяет сделать вывод о преимущественном распространении указанных загрязнений по воздуху с газовыми выбросами от печей сжигания хлорорганических отходов.

В связи с опасностью накопления диоксинов в организме детей через молоко ВОЗ была разработана международная программа исследования по данной проблеме. К ней подключились все развитые страны, а с 1987 г. работают международные группы по ряду направлений. В настоящее время мониторинг диоксинов осуществляется в США, Канаде, Японии и большинстве стран Западной Европы. Его осуществление требует больших затрат и усилий. Так, стоимость каждого изомер-избирательного определения достигает 2,5-4,0 тыс. долларов. Этим и определяются размеры затрат при выполнении соответствующих национальных программ.

Как правило, в большинстве стран исследования направлены на оценку фоновых уровней ПХДД и ПХДФ в природных объектах, пищевых продуктах, крови, грудном молоке. В последние годы осуществляются обширные программы изучения почв, донных отложений, воздуха, рек и внутренних водоёмов. Более детальному обследованию подвергаются промышленные источники эмиссии диоксинов: целлюлозно-бумажные комбинаты, предприятия хлорной химии, мусоросжигающие заводы, свалки бытовых и промышленных отходов. В каждом анализируемом объекте в первую очередь ведётся поиск наиболее токсичного изомера (2,3,7,8-ТХДД) как основного

компонента любого загрязнения диоксинами. Большинство национальных программ направлено на резкое уменьшение выбросов диоксинов в окружающую среду с достижением в перспективе безопасных значений.

Основной вывод, который следует из многочисленных данных по определению диоксинов в различных объектах, заключается в том, что главными источниками загрязнения природной среды диоксинами являются химические производства, в первую очередь фирмы-производители хлорорганической продукции и заводы по сжиганию бытового мусора.

В последнее время многими учеными высказывается озабоченность в связи с широким применением нитратов. Так, в 1985 г. Среднее потребление из на 1 га пашни составило: в Нидерландах – 805, в ФРГ – 462, в Японии – 393 кг. Учитывая возможность превращения в организме нитратов в N-нитрозосоединения, прежде всего в N-нитрозамины, - вещества, обладающие канцерогенными свойствами, во многих странах были утверждены допустимые уровни их содержания в пищевых продуктах. Однако вследствие нарушения технологии применения минеральных удобрений и внесения в почву неоправданно больших количеств нитратов отмечается значительное превышение содержания нитратов в овощах и фруктах. Так, только на рынках Москвы обнаружено превышение нормативов в среднем на 20%. Описаны случаи, когда содержание нитратов в детских овощных консервах доходило до 1000 мг/кг при допустимом уровне 15 мг/кг.

Таким образом, без оценки загрязнения природных объектов суперэкоотоксикантов и выявления источников их эмиссии невозможно в полной мере осуществить шаги по регулированию качества окружающей среды. Организация эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов признана необходимой во многих странах, причём его важнейшие функции должны быть одинаковыми и осуществляться на основе единых подходов, включая методику наблюдений, оценку и прогноз загрязнения, унификацию методов анализа, выработку нормативных требований и т.п. Однако, хотя в США, Великобритании, Японии, Германии и ряде других стран

осуществляются национальные программы мониторинга тех или иных суперэкоотоксикантов (диоксины, бенз(а)пирены и др.), они, как правило, направлены на решение локальных задач и не рассматривают проблему в целом. В настоящее время делаются попытки создания систем «раннего предупреждения» для наиболее опасных химических соединений, загрязняющих природную среду. Проводятся токсикологические и эпидемиологические исследования, клинические испытания. Эта идея нашла отражение в решениях различных международных организаций (ВОЗ, ЮНЕП и др.) и правительств ряда стран. Человечество не может не считаться с наличием в биосфере суперэкоотоксикантов и вынуждено принимать меры по защите от них и оздоровлению среды обитания. Неблагополучная медицинская обстановка во многих регионах России несомненно связана с недооценкой мирового опыта по влиянию суперэкоотоксикантов на человека.

Тема 2. Классификация суперэкоотоксикантов: физико-химические свойства и распространение в природных средах

Часть 1

Лекция 3

Классификация суперэкоотоксикантов по степени опасности для окружающей среды

Как уже отмечалось выше, опасность суперэкоотоксикантов для человека в значительной мере предопределяется способностью последних к кумуляции. При этом различные болезненные состояния могут развиваться спустя длительные сроки после воздействия на организм тех или иных веществ. Отдаленными последствиями интоксикаций являются также различные пороки развития, уродства и наследственные болезни. Такое действие отмечено у многих суперэкоотоксикантов.

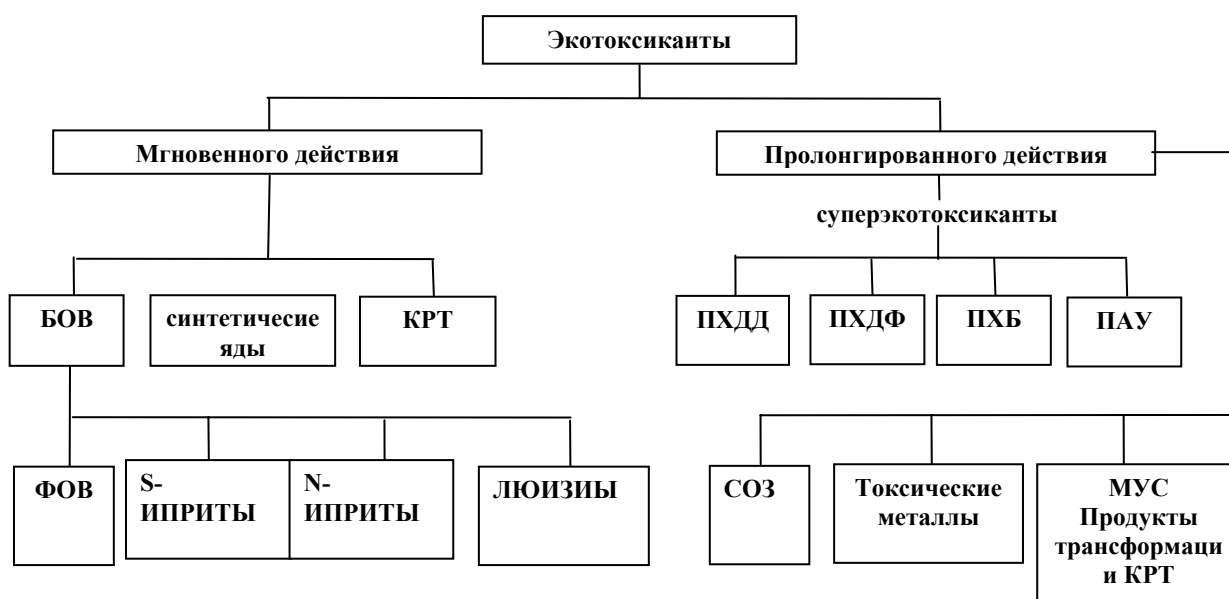
Обычно опасность химических соединений характеризуется величиной минимальнодействующей, или пороговой, дозы (концентрации) вещества, которая при однократном (остром) или многократном (хроническом)

воздействию вызывает явные, но обратимые изменения жизнедеятельности организма. Их обозначают соответственно Lim_{ac} и Lim_{ch} . Что касается летальных (смертельных) показателей, то в качестве таковых используются среднесмертельная и абсолютно смертельные дозы (концентрации) – DL_{50} и DL_{100} (CL_{50} и CL_{100}), вызывающие соответственно гибель 50% и 100% подопытных животных. Применительно к высокотоксичным веществам величину токсичности (Т) определяют также по формуле Габера, которая не учитывает последствий биотрансформации ксенобиотиков и кумулятивного эффекта:

$$T = CtV/g,$$

где С – концентрация, мг/л; t- время воздействия, мин; V-объем легочной g – масса тела, кг

Схема 1. Классификация суперэкоотоксикантов по степени опасности для окружающей среды



Основные источники суперэкоотоксикантов: производственные процессы, использование продукции, автомобильный транспорт, бытовые и промышленные отходы.

Основные источники суперэкоотоксикантов

Источники эмиссии СЭТ и пути их проникновения в окружающую среду разнообразны. В основном они образуются в результате хозяйственной деятельности человека в промышленно развитых странах, особенно в городах, где сосредоточено большинство населения, и имеют, как правило, техногенное происхождение. В тканях чилийских индейцев, а также эскимосов, замерзших 400 лет назад, не удалось обнаружить диоксины даже в следовых количествах.

Особую опасность для окружающей среды представляют пространственно распределенные источники, поскольку, во-первых, они загрязняют большие территории (например, автомобильный транспорт) и, во-вторых их трудно обнаружить до того, как они себя проявят. К ним можно отнести: лесные пожары (леса, обработанные хлор- и фосфорсодержащими пестицидами); сельскохозяйственные угодья после обработки пестицидами и гербицидами; домашние печи, использующие отходы деревообрабатывающих предприятий, в том числе пропитанные фенол- и галогенсодержащими веществами.

Наличие или отсутствие источников суперэкоотоксикантов зависит и от подходов к обеспечению экологической безопасности. Так, в странах, где отсутствует контроль за содержанием суперэкоотоксикантов в промышленных изделиях и пищевых продуктах, они могут быть опасны при контакте населения с продукцией, тогда как в других, где применяются более строгие стандарты, - лишь при контакте с отходами производства, сжигании бытового мусора на мусороперерабатывающих заводах.

Что касается основных источников поступления суперэкоотоксикантов 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, минеральные удобрения красители, полихлорированные бифенилы и др.), в которой суперэкоотоксиканты содержатся изначально или образуются при ее применении либо в случае аварий;
- несовершенство технологий очистки воды, уничтожения промышленных отходов, захоронения и утилизации бытового мусора;
- применение упаковочных материалов и тары, содержащих суперэкоотоксиканты, например диоксины,
- применение в сельском хозяйстве пестицидов, содержащих полихлорированные и фосфорорганические соединения, ртуть и другие тяжелые металлы;
- загрязнение пищевых продуктов нитратами и нитритами, при превращении которых в организме образуются N-нитрозамины.

Производственные процессы

При использовании несовершенных производственных процессов в горнодобывающей химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной, металлургической и других отраслях промышленности практически всегда в тех или иных количествах образуются СЭТ: полихлорированные дибензо-н-диоксины и дибензофураны, бифенилы, хлорбензолы. Анализ технологий, которые являются наиболее опасными для человека, показал, что при получении ароматических и алифатических хлорорганических соединений, неорганических галогенидов практически всегда в тех или иных количествах образуются суперэкоотоксиканты: полихлорированные дибензо-и-диоксины и дибензофураны, бифенилы, хлор-бензолы и др.. Этот вывод справедлив и для процессов броморганической химии. Источниками эмиссии хлорорганических суперэкоотоксикантов являются предприятия металлургической, целлюлозно-

бумажной промышленности и нефтепереработки.

Применительно к России эта проблема столь же актуальна, как и во всем мире, поскольку хлорорганический синтез занимает ведущее место в химической промышленности. В течение последних 6 лет на Уфимском ПО "Химпром" при производстве аминной соли 2,4-ди-хлорфеноксиуксусной кислоты образовалось около 1 кг диоксинов, большая часть которых вместе с гербицидом 2,4-Д (табл. 2.2) внесена в почву либо вместе с воздушными выбросами вентиляционных установок и сточными водами попала в окружающую среду. То же самое относится к множеству других продуктов хлорной и бромной промышленности. Имеются данные о примесях ПХДД и ПХДФ в эпихлоргидрине, производимом на заводах Стерлитамака и Зимы, в псрхлорвиниловой смоле, дихлорэтаноле, четыреххлористом углероде.

Значительные количества полихлорированных диоксинов и бифенилов образуются в целлюлозно-бумажной промышленности на стадии отбеливания целлюлозы с использованием хлора и его соединений. Так, суммарное содержание ПХДД и ПХДФ в газовых выбросах Соломбальского и Архангельского целлюлозно-бумажных комбинатов и атмосфере Новодвинска составляет от 1-5 до 44 пг/м³.

В Дзержинске и Новомосковске производились полихлорированные бифенилы (ПХБ). Основным потребителем этих продуктов - электротехническая промышленность. Выпуск трансформаторов и конденсаторов с ПХБ начался в 1960-е годы и продолжался до 1989-1990 гг. Всего в мире произведено более 1,2 млн.т ПХБ, из них от 300 до 500 тыс. т в России. В нашей стране изготовлено около 100 тыс. трансформаторов, заполненных соволом (смесь ПХБ). Подсчитано, что 35% ПХБ поступило в окружающую среду и лишь 4% от этого количества уничтожено.

Серьезную опасность для окружающей среды представляют также химические катастрофы. Из них наибольший общественный резонанс получила авария в итальянском городке Севезо при взрыве на химическом заводе фирмы "Икмеса", когда в атмосферу было выброшено около 2-3 кг 2,3,7,8-ТХДД.

Аналогичные события произошли при производстве гербицида 2,4,5-Т в Германии, Австрии и Японии.

В России проблему химических катастроф начали обсуждать, лишь в последнее время. Это разливы нефти в результате ее неправильного хранения и транспортировки, выбросы в воздух диоксинов при сжигании хлорорганических отходов, загрязнение поверхностных вод отходами химической и целлюлозно-бумажной промышленности (фенолы, ПХБ и др.).

К химическим катастрофам относится также утечка токсичных веществ при хранении и захоронении компонентов химического оружия, например затопление в Балтийском море сотен тыс. т боеприпасов, содержащих табун, зарин, иприт, фосген, люизит. Если содержимое зарядов попадет в воду одновременно, то это приведет к гибели всего живого в Балтийском море.

Использование продукции

Химические катастрофы представляют исключительную опасность для человека и окружающей среды, но они носят экстремальный характер. Более опасно постоянное воздействие суперэкоотоксикантов, которые содержатся в промышленных изделиях и пищевых продуктах. Широко применяется и винилхлорид (для производства полимерных материалов) - канцероген первой группы, для которого зарегистрированы случаи развития ангиосарком печени при его длительном воздействии. Винилхлорид легко переходит из бутылок, изготовленных из поливинилхлорида (ПВХ), в воду и алкогольные напитки в количестве 10-20 мг/кг. Скорость миграции зависит от времени хранения и свойств продуктов. Через 6 лет в бутылках из ПВХ с пивом был обнаружен винилхлорид в концентрации 2 мг/кг. Кроме того, практически все марки ПВХ в том или ином количестве (от 0,8 до 10 нг/кг) содержат диоксины, которые образуются при его производстве, а при сжигании 1 кг ПВХ на мусоросжигающих заводах (МСЗ) образуется до 50 мкг диоксинов.

Хлорорганические соединения используют в производстве красителей, для обезжиривания металлов, в качестве растворителей при химической чистке

одежды, в процессах экстракции на предприятиях пищевой промышленности. Многие из этих процессов протекают при повышенной температуре, что сопряжено с риском образования диоксинов. Так, значительные количества ПХДД были найдены в дистиллятах трихлорэтилена, применяемого на текстильных фабриках для чистки тканей. Еще один путь образования диоксинов - получение красителей в среде высококипящих три- и дихлорбензолов.

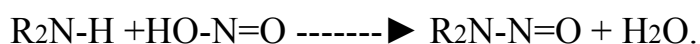
Среди продукции, используемой в быту, основным источником диоксинов является бумага. Диоксины найдены в фильтровальной и упаковочной бумаге, в бумажных салфетках и пленках. Особенно велико их содержание в бумаге из вторичного сырья. В табл. 2.3 приведены данные по содержанию диоксинов в бумажной продукции. Они относятся к концу 90-х годов, когда в западных странах были приняты программы по снижению содержания диоксинов в продукции целлюлозно-бумажной промышленности.

Применение лекарственных веществ регламентировано законодательством, что подразумевает весьма строгую проверку на вредное воздействие, в том числе и на канцерогенность, в большинстве случаев приходится выбирать между их пользой и степенью риска. Примером может быть антимикробный препарат хлорамфеникол, который считается возможным канцерогеном. Слабительное дантрон также является возможным канцерогеном. В той или иной мере канцерогенным действием обладают практически все противоопухолевые препараты и иммунодепрессанты.

В литературе имеется много данных о тератогенном действии ряда распространенных фармацевтических препаратов. Особое внимание к себе привлекли успокаивающие и снотворные средства, например талидомид. Многие из женщин, принимавших этот препарат, рожали детей с недоразвитыми конечностями. Именно после талидомида в большинстве стран все лекарственные препараты испытывают на тератогенность. Считается, что тератогенное действие талидомида обусловлено его способностью блокировать обмен витаминов группы В, особенно рибофлавина (В2).

Таким образом, тератогенным и канцерогенным действием обладают даже некоторые лекарства и следует помнить, что по большинству новых препаратов, как правило, имеется недостаточно данных о влиянии их на потомство, например препараты, применяемые для откорма животных и попадающие в организм человека с пищей. Тиреостатики - вещества, которые уменьшают выведение воды из организма животных и увеличивают привесы вдвое. У человека тиреостатики могут повлечь за собой увеличение щитовидной железы и вызвать ее опухоль.

Среди тысяч чужеродных веществ, попадающих в пищевые продукты есть целый ряд канцерогенов, например, ДДТ, диметиламиноазобензол (пищевой краситель), винилхлорид и др. Когда в пищевой цепи участвуют растения, следует принимать во внимание возможность образования из них нитратов канцерогенных N-нитросоединений, прежде всего нитрозаминов:



Примерно 300 N-нитрозосоединений вызывают целый спектр раковых поражений у 40 видов животных. Самое высокое содержание нитрозаминов было обнаружено в солонине и ветчине..

В скором времени следует ожидать возрастания числа уродств у новорожденных детей вследствие увеличения масштабов применения химических добавок к пищевым продуктам. Производимые в Японии продукты содержат свыше 300 различных химических добавок, многие из которых действуют на половые клетки.

Поэтому важна организация аналитического контроля за содержанием суперэкоотоксикантов в пищевых продуктах. Решение проблемы во многом зависит от усовершенствования и развития методов их определения.

В большинстве случаев действие суперэкоотоксикантов на человека изучено недостаточно. Дойдет ли дело до заболевания - зависит от суммы неблагоприятных 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. Пищевые продукты

должны постоянно находиться под контролем.

Автомобильный транспорт

Общий объем выбросов загрязняющих веществ автомобильным транспортом в атмосферу в РФ составляет примерно 70% от загрязнений всех видов транспорта или около 40% общего количества антропогенного загрязнения атмосферного воздуха. Загрязнение атмосферы городов происходит прежде всего ПАУ, которые относятся к канцерогенным загрязнителям,

Уровень загрязнения ПАУ принято оценивать по содержанию типичного представителя - бенз(а)пирена. Следует отметить, что обоснованность использования бенз(а)пирена в качестве индикатора ПАУ проблематична, поскольку его относительное содержание в зависимости от источников выбросов и их природы может колебаться от 0,05 до 13%.

На фоне других загрязняющих веществ ПАУ присутствуют в достаточно малых концентрациях, но они вносят существенный вклад в канцерогенную и мутагенную активность атмосферного воздуха. Так, среднегодовая концентрация бенз(а)пирена в атмосфере Европейской части территории России составит приблизительно 0,05-0,15 нг/м³. Наиболее низкие значения отмечались в Забайкалье, причем максимальное содержание бенз(а)пирена наблюдается в зимнее время (среднемесячные концентрации достигают 1 нг/м³)

Концентрация ПАУ в воздухе большинства городов мира до последнего времени имела довольно высокие значения - от 0,1 до 100 и более нг/м. Принятие в ряде стран законодательных решений и усовершенствование автомобильных двигателей привело к сокращению токсичных выхлопов и уменьшению уровня загрязнений. В США эта цифра составила 95%. В настоящее время основным фактором, способствующим загрязнению атмосферы в США и других странах Европы ПАУ, является рост числа автомобилей.

В выхлопных газах автомобильных двигателей присутствуют до 150 ПАУ, их

замещенных производных и гомологов. При этом пирена и флуорена содержится в десятки раз больше, чем бенз(а)пирена. Для легковых автомобилей это соотношение может достигать 25, а для дизельных грузовиков - 50. Содержание 1,12-бензперилена, коронена и тетрафена также превышает содержание бенз(а)пирена более чем в 10 раз.

Среди ПАУ, образующихся в процессах горения, наряду с указанными соединениями присутствуют также их алкилпроизводные, относительное содержание которых сравнительно низкое. Этот факт можно использовать для выявления специфических источников выбросов ПАУ. В табл. 2.4 приведены относительные концентрации ПАУ в аэрозолях воздуха для городов различных стран мира.

Как правило, уровни загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пи-реном не зависят от территории города, хотя в районах размещения промышленных предприятий и перекрестков улиц с интенсивным автомобильным движением они более высокие. Так, в Москве пик загрязнения бенз(а)пиреном приходится на транспортную развязку в районе Пушкинской площади -17,5 ПДК. Существенное загрязнение выявлено на Гоголевском и Петровском бульварах - 2,3-2,7 ПДК. Следует заметить, что одна автомашина при движении выбрасывает в среднем 1 мкг бенз(а)пирена в минуту.

О значительном вкладе в общее загрязнение воздуха выхлопных газов автомобильного транспорта свидетельствуют и относительно высокие концентрации коронена и 1,12-бензперилена. Особенно наглядно эта прослеживается в местах с высоким уровнем автомобильного движения и небольшим числом промышленных предприятий, например в Лос-Анджелесе. В городах с интенсивным автомобильным движением присутствуют и другие характерные ПАУ: хризен, 3,4-бензфенантрен, циклопента(cd)пирен, бензнафтофен. Присутствие последнего характерно для стран, в которых используется автомобильное топливо с высоким содержанием серы.

Бытовые и промышленные отходы

Промышленные и бытовые отходы являются чрезвычайно опасными для человека и природы, в особенности те из них, которые содержат суперэкоотоксиканты. Проблемы возникают не только при складировании отходов или их захоронении, но и при сжигании. Долгое время считалось, что термические технологии позволяют эффективно обезвреживать токсичные отходы с образованием нетоксичных веществ. Между тем, данные последних 10-15 лет свидетельствуют, что сжигание отходов - это источник постоянного поступления суперэкоотоксикантов, например диоксинов, в окружающую среду. Поэтому в ряде стран в последнее время были приняты законодательные акты, которые наложили запрет почти на все способы термического уничтожения опасных отходов, содержащих токсичные химические 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 полностью безопасные и только затем вывозиться на свалки или сжигаться.

Проблема токсичных отходов актуальна и для России. На территории страны на начало 1993 г. в отвалах, полигонах, хранилищах и свалках накоплено порядка 80 млрд. т твердых бытовых и промышленных отходов. Из них токсичных и экологически опасных - более 1,1 млрд. т. Особую тревогу вызывают отходы I класса опасности (гальванические и нефтяные шламы, соединения ртути, хлорорганические вещества, хром и др.). Отсутствие на большинстве предприятий современных технологий по обезвреживанию отходов, необходимых мощностей и оборудования привело к тому, что из общего количества отходов I класса опасности обезврежено только 7,4%.

В сельском хозяйстве существует проблема хранения и утилизации пришедших в негодность пестицидов и отходов животноводства. Общее количество запрещенных и пришедших в негодность пестицидов составляет 13,4 тыс. т. Их физическое состояние, неопределенность химического состава, не удовлетворительные условия хранения представляют опасность для природной среды и здоровья людей.

Серьезную проблему представляют свалки твердых бытовых отходов. В России ежегодно образуется более 140 млн. м³ таких отходов, из них лишь около 5% перерабатываются, а остальные вывозятся на полигоны для хранения. Обеспечение экологической безопасности требует ужесточения требований к складированию и утилизации бытовых и промышленных отходов. Так, анализ шламов, образовавшихся после биологической очистки сточных вод при производстве хлорфенолов и гербицидов 2,4-Д и 2,4,5-Т на Уфимском ПО "Химпром", показал, что в шламонакопителях накоплены сотни кг диоксинов и дибензофура-нов.

Опасные ситуации в связи с существованием свалок промышленных отходов сложились и в других странах. Такие свалки являются хранилищем больших количеств диоксинов, ПАУ, соединений тяжелых металлов, которые попадают в почву и грунтовые воды. На свалке Фольгермеерпольдер близ Амстердама загрязненность верхних слоев почвы диоксинами достигает 8 мкг/кг. Большие количества суперэкоотоксикантов находят в печени грызунов, обитающих вблизи этой свалки.

Источниками суперэкоотоксикантов являются установки по сжиганию токсичных отходов. Только в США общее количество опасных отходов, подвергшихся сжиганию, составляет более 4 млн. т в год. Однако, несмотря на широкое распространение установок по сжиганию отходов (в частности, с использованием печей цементных заводов), ни одна из технологий не соответствует требованиям экологической безопасности. Главный аргумент против технологий сжигания - загрязнение атмосферного воздуха токсичными веществами и создание новых, потенциальноопасных отходов (летучая зола, шламы), требующих, в свою очередь, удаления на свалки. Многие специалисты считают, что печи для сжигания опасных отходов - это те же свалки, но представляющие еще большую экологическую угрозу. Основные возражения против термических технологий связаны с выбросами диоксинов, которые образуются при сжигании любых органических отходов в присутствии хлора, хотя и в очень малых количествах. В наибольшей степени эта проблема изучена

для мусоросжигающих заводов, перерабатывающих твердые бытовые отходы. По данным Агентства по охране окружающей среды США, при сжигании 1 кг бытовых отходов в атмосферу выбрасывается около 40 мкг диоксинов. В отходящих газах печей МСЗ обнаружен 2,3,7,8-ТХДД в количестве 0,81-204 нг/кг. Исследования золы МСЗ № 2 и № 3 Москвы показали наличие в ней 2,3,7,8-ТХДД на уровне 0,1-0,2 мкг/кг.

В процессах сжигания твердых отходов образуются и другие вещества: например, при сжигании хлороформа образуются хлорированные ароматические соединения и хлорированные ПАУ. Установлено, что если исходная смесь содержит пять веществ, то при сжигании образуется более 200 соединений, представляющих собой неполные продукты сгорания. В частности, диоксины могут образоваться в результате реакций, протекающих на поверхности катализаторов в зоне охлаждения дымовых газов в очистных устройствах.

Часть 2

Лекция 4

Физико-химические свойства и распространение в природных средах

Суперэкоотоксиканты – это чужеродные вещества, которые имеют уникальную биологическую активность, распространяются в окружающей среде далеко за пределы своего первоначального местонахождения и уже на уровне микропримесей оказывают негативное воздействие на живые организмы. В отличие от техногенных выбросов других ксенобиотиков их влияние на среду обитания и человека многие десятилетия оставалось незамеченным. Во многом это было связано с отсутствием высокочувствительных методов анализа большинства суперэкоотоксикантов (например, хлорированных диоксинов и бифенилов). В последнее время, когда появились современные методы аналитического контроля суперэкоотоксикантов в объектах окружающей среды, пищевых продуктов и биотканях, стало ясно, что эта опасность несравненно более серьезна, чем загрязнение природной

среды другими веществами. Многие суперэкоотоксиканты обладают удивительной стабильностью – для их полного разложения требуются столетия.

Основную опасность среди органических суперэкоотоксикантов представляют высокотоксичные хлор- и фосфорорганические соединения, полиароматические углеводороды, нитрозо- и нафтиламины, афлотоксины.

Полихлорированные диоксины, дибензофураны и бифенилы

История диоксинов и родственных соединений, к которым относят полигалогенированные дибензо-*n*-диоксины, дибензофураны и бифенилы, насчитывает не один десяток лет. Первые сообщения о заболеваниях людей хлоракне появились в 30-х годах. Правда, в то время еще не знали, что причина болезни заключается в воздействии диоксинов на организм человека. Ошибочно предполагали, что вредное воздействие оказывают хлорфенолы, с которыми контактировали пострадавшие.

Дибензо-*n*-диоксины (I) – это большая группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два ароматических кольца, связанных между собой двумя кислородными мостиками, тогда как к дибензофуранам (III) относят молекулы с одним кислородным мостиком. Бифенилы (II) – два ароматических кольца, связанных обычной химической связью. Бромированные аналоги указанных соединений встречаются реже и менее изучены в токсикологическом плане, хотя для некоторых из них данные по токсичности имеют столь же высокие значения, что и для хлорированных производных.

За более чем полувековую историю диоксинов накоплен большой объем информации об их физико-химических свойствах (таблица 5, 6) и токсичности, распределении и бионакоплении диоксинов и дибензофуранов в водных экосистемах, миграции и устойчивости в почве, разложении в природных условиях и при различных воздействиях, об образовании в процессах горения. Оценки баланса поступления хлорированных диоксинов и дибензофуранов в

окружающую среду показывают, что в течение года глобальная эмиссия ПХДД и ПХДФ составляет около 500 кг.

Большинство ПХДД и ПХДФ представляют собой бесцветные кристаллические вещества, температура плавления которых зависит от степени хлорирования. Они хорошо растворимы в органических растворителях (растворимость 2,3,7,8-ТХДД в бензоле – 570, ацетоне – 110, хлороформе – 370, *n*-октаноле – 50, метаноле – 10 и орто-дихлорбензоле -1400 мг/кг) и практически не растворимы в воде (на уровне $10^{-2} - 10^{-6}$ мг/л) - растворимость в воде уменьшается по мере увеличения содержания хлора.

Хотя летучесть диоксинов сравнительно незначительна, они могут переноситься воздушными массами в виде аэрозольных частиц в «сверхвысоких» концентрациях. Более интенсивно испаряются с поверхности воды ПХБ. Значения скорости испарения при 100 °С колеблются в пределах 0.05 – 0.9 мг/(см² * ч).

Диоксины обладают высокой адгезионной способностью, в том числе к почве, частичкам золы и донным отложениям, что способствует их накоплению и миграции в виде комплексов с органическими веществами и поступлению в воздух, в воду и пищевые продукты. Так, коэффициент распределения 2,3,7,8-ТХДД в системах почва/вода и биота/вода соответственно равен 23000 и 110000. Кроме того, диоксины, дибензофураны и бифенилы имеют высокую химическую и термическую устойчивость. Имеют много изомеров (таблица 4). Максимальной токсичностью обладает 2,3,7,8-ТХДД (таблица 5). Помимо 2,3,7,8-ТХДД, высокую токсичность имеет 1,2,3,7,8-Cl₅-ДД. Близки к ним по токсичности некоторые производные фуранового ряда: 2,3,7,8-ТХДФ и 2- Cl₅ –изомера. Эти соединения имеют токсичность на много порядков выше, чем ДДТ, высока токсичность и хлорированных бифенилов. Последовательность изменения токсичности основных представителей галогенированных диоксинов и родственных соединений такова:

дибензо-*p*-диоксин > дибензофуран >> бифенил > нафталин.

Острая токсичность 2,3,7,8-ТХДД для некоторых животных (например, морских свинок) сопоставима с токсичностью таких ОВ, как табун, зарин, изоман, причем в число опасных входят практически все соединения, содержащие фрагмент 2,3,7,8-Cl₄.

Для человека острая токсичность диоксинов и родственных соединений не является критерием опасности. Опасность диоксинов заключается не столько в острой токсичности, сколько в кумулятивном действии и отдаленных последствиях. Влияние диоксинов и их аналогов связывают с высокой специфичностью этих ксенобиотиков к цитозольному h-рецептору, контролирующему активацию генов A1 и A2 (на 15 хромосоме человека), и накоплениям в организме неспецифических монооксигеназ – цитохромов P-4501A1 и P-4501A2. Установлено также участие ПХДД в других биохимических процессах на клеточном уровне. При этом в качестве активного центра, по-видимому, выступает стерически доступный для планарных ПХДД гем, поскольку только железопорфирин по геометрии и электронному строению способен связываться в комплекс диоксинами. Попадая в организм, ПХДД выступают в качестве индукторов ложных биоответов, способствуя накоплению ряда биокатализаторов – гемопротеидов в количествах, опасных для функционирования клетки. Существенно также, что нарушение регуляторных механизмов приводит к ослаблению защитных функций механизма от ксенобиотиков и подавлению иммунных систем. Поэтому даже слабые поражения ПХДД приводят к высокой утомляемости, понижению физической и умственной работоспособности и повышенной чувствительности к инфекциям, особенно при стрессовых воздействиях.

Следует заметить, что данные по человеку относятся именно к последствиям воздействия химических веществ, загрязненных диоксинами, или к авариям в условиях повышенных физических, химических, биологических и психических стрессовых ситуаций. Во всех случаях невозможно точно определить уровень воздействия диоксинов, который оказал влияние на индивидуума. При этом установленная для России ориентировочная доза

допустимого поступления диоксинов в организм человека (10 пг/кг) имеет коэффициент запаса. Однако это не означает, что существующие в настоящее время уровни диоксинов в окружающей среде не причиняют кому-либо вред. Необходимо придерживаться рекомендуемых норм и добиваться снижения уровней загрязнения природной среды диоксинами.

Появившиеся в последние годы материалы свидетельствуют о значительно более высокой опасности ПХДД и ПХДФ по риску поражения иммунных систем, а не канцерогенности. По-видимому, именно этим можно объяснить распространение в районах расположения химических предприятий, производящих хлорорганические вещества, заболеваний вирусным гепатитом, геморрагической лихорадкой, разнообразных кишечных инфекций.

Признано недопустимым присутствие диоксинов в продуктах питания, в воздухе и питьевой воде. Достичь этого при наличии в окружающей среде больших количеств указанных ксенобиотиков практически невозможно. Поэтому санитарно-гигиеническими службами и органами охраны природы большинства развитых стран установлены нормы допустимого поступления диоксинов в организм человека, а также предельно допустимые концентрации или уровни их содержания в различных средах (табл. 2.8).

На рис. 2.3. показаны основные пути поступления диоксинов в пищевую цепь в результате загрязнения окружающей среды. Хотя существуют различные оценки относительной доли каждого из них, имеющиеся данные позволяют сделать вывод о том, что основная часть диоксинов поступает в организм человека с пищевыми продуктами, прежде всего с мясом и молоком. Конечно, для различных стран имеются свои особенности, связанные с традициями питания, тем не менее главным пищевым источником ПХДД и ПХДФ остаются животные жиры. Установлено, что 98% от общего количества диоксинов поступает с пищевыми продуктами, в то время как, по данным канадских ученых, это пропорция следующая: пища – 80%, воздух – 10%. Почва и вода – 10%. Самыми эффективными концентраторами диоксинов и ПХБ являются рыбы и дойные коровы.

Вероятно, наиболее достоверными результатами, относящимися к пищевым продуктам, следует считать данные, полученные в Германии и США (табл. 2.9). посчитано, что в среднем каждый житель Германии ежедневно поглощает около 79 пг диоксинов (в эквивалентах токсичности), японец – 63 пг, канадец – 92 пг, а американец – 119 пг. Пока отсутствует возможность оценки такого баланса не только для жителей России.

Предварительные расчеты суточного поступления диоксинов в организм жителей Уфы и Стерлитамака с рекомендуемым набором мясных продуктов и молока свидетельствуют, что только с этими продуктами питания жители указанных городов потребляют более 100 пг диоксинов в сутки. Эта цифра близка к соответствующим значениям для других индустриальных районов Европы и мира. В табл. 2.10 приведены данные по содержанию диоксинов и ПХБ в пищевых продуктах.

В связи с опасностью накопления ПХДД и ПХДФ в организме детей через грудное молоко ВОЗ разработана специальная программа исследований по данной проблеме. Большие количества ПХБ и диоксинов (16-30 нг/кг) найдены в молоке женщин, проживающих в промышленно развитых странах – Германии, Бельгии, Японии, Нидерландах, Великобритании.

В России это характерно для крупных индустриальных центров, например Уфы и Стерлитамака. Заметим, что при оценке загрязнения окружающей среды диоксинами и родственными соединениями необходимо учитывать не только их токсичность, но и реальный уровень опасности, который зависит от стабильности диоксинов в природных объектах и степени превращений в различных условиях. В почве период полупревращения 2,3,7,8-ТХДД превышает 10 лет, а в воде и донных отложениях он может достигать 2 лет.

В присутствии доноров протонов под действием света ПХДД, ПХДФ и ПХБ сравнительно легко дехлорируются. Однако этот процесс замедляется в отсутствие растворителей. При УФ-дехлорировании высокохлорированных

соединений, например пентахлорфенола, могут образоваться высокотоксичные изомеры ТХДД и ТХДФ.

Для диоксинов характерна также высокая термическая устойчивость. Даже при 1200 °С процесс их разложения осуществляется обратимо, и лишь выдерживание в течение 4 – 7 с при данной температуре и выше позволяет эффективно разрушить ПХДД и ПХДФ. В обычных печах сжигания при 750 – 900 °С в заметных количествах образуются 2,3,7,8- ТХДД.

Часть 3

Лекция 5

Хлорорганические пестициды

Одним из источников загрязнения окружающей среды суперэкоотоксикантами, является применение ядохимикатов в сельском хозяйстве, поскольку не существует нетоксичных для человека пестицидов. По данным американских ученых, 60% всех гербицидов, 90% фунгицидов и 30% инсектицидов вызывают опухоли у животных. Многие из этих веществ помимо высокой токсичности обладают ярко выраженными кумулятивными свойствами, последствия которых проявляются в изменении иммунологического статуса организма, мутагенном и тератогенном действии. Так, статистическое обследование историй болезни 1219 человек, умерших от рака желудка в одном из округов штата Калифорния в США, показало, что 2/3 из них употребляли воду с высоким содержанием дихлорбромпропана.

Свободный или слабо связанный хлор никогда не встречается в природе. Поэтому некоторые его соединения вызывают у живых организмов непредсказуемые реакции. Обострение экологической ситуации в ряде регионов России во многом связано с недооценкой опасности высокотоксичных хлорорганических пестицидов (ХОП). Продолжается производство и применение гексахлорана, дихлоранилина, линдана, альдрина, гептахлора, 2,4-Д (схема 6). Применение стойких хлорорганических соединений является

классическим примером того, насколько осторожным должно быть вмешательство человека в природные процессы. Хлорорганические пестициды крайне медленно разлагаются под влияние физических, химических, микробиологических факторов и передаются по пищевым цепям, накапливаясь в опасных количествах в живых организмах.

Хлорорганические пестициды представляют собой твердые вещества, имеющие высокую термическую стабильность и плохую растворимость в воде (таблица 7), но хорошую растворимость в органических растворителях и жирах. Отличительной особенностью ХОП является присутствие в молекулах бензольных колец. Период полураспада в почве большинства хлорорганических пестицидов превышает полтора года, а в случае ДДТ и дильдрина – 15-20 лет.

Не смотря на то, что ХОП имеют низкое давление насыщенных паров, они испаряются с поверхности почвы и воды в воздух. 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/(см² * ч). Большие количества ХОП 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/м³, а ДДТ – 0.03 – 1 нг/м³. максимальные концентрации ХОП в воздухе обнаружены в теплый период с пиковыми значениями весной и осенью. В последние годы наблюдается уменьшение концентрации хлорорганических пестицидов в воздухе над европейской территорией России и стабилизация уровня в ее азиатской части. Из-за высокой гидрофобности ДДТ и другие ХОП в большинстве своем не способны к транслокации в растительности через корневую систему, но зато хорошо поглощаются листьями и побегами из воздуха. Такая специфичность их поведения подтверждена рядом исследований. И только изомеры ГХЦГ, концентрируются в зеленой массе.

ХОП хорошо адсорбируются также органическим веществом почвы или донным илом и за счет этого способны перемещаться с поверхностными водами. В ряду почва – донные отложения – супесь – песок степень адсорбции ХОП уменьшается.

ХОП в обычных условиях инертны и практически не разлагаются под действием концентрированных кислот, щелочей и воды. Наиболее распространенными механизмами разрушения ХОП в окружающей среде являются фотохимические реакции и процессы метаболизма с участием микроорганизмов. Скорость фотохимического распада ХОП и состав продуктов зависят от среды. При УФ-облучении ($\lambda = 254$ нм) в течение 48 ч ДДТ разлагается с образованием ДДЭ, ДДД и кетонов, из которых ДДТ очень устойчив к УФ-излучению, а ДДЭ постепенно превращается в другие хлорорганические соединения, например ПХБ.. Очевидно, что в разных климатических условиях фотохимические процессы идут с различной интенсивностью. Но многие ХОП настолько стабильны, что практически не подвергаются фотохимическому разложению.

Метаболизм ХОП микроорганизмами осуществляется путем использования ими органического углерода в качестве пищи и катализируется фрагментами. При этом образуются различные вещества, и некоторые из них могут оказаться более опасными для живых организмов, чем их предшественники.

Важной характеристикой потока ХОП в окружающую среду является их концентрация в атмосферных осадках. Обобщенные данные о концентрации ХОП в дождевой воде на территории СНГ приведены в табл. анализ полученных результатов показывает, что загрязнение осадков носит ярко выраженный региональный характер. При этом диапазон среднегодовых концентраций составляет 10 – 50 нг/л, что на порядок выше, чем на североамериканском континенте.

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 концентрации ДДТ и ГХЦГ. Средние концентрации ХОП в речных и озерных поверхностных водах европейской части России лежат в пределах 10 – 60 нг/л, причем более загрязненными являются равнинные водоемы. Пути миграции ХОП в водных экосистемах и механизмы их превращений подробно рассмотрены в работах. Часть ХОП интенсивно поглощается гидробионтами и постепенно метаболизирует, другая сорбируется на взвешенных в воде частицах ила и оседают на дно водоемов, где сохраняются десятки и даже сотни лет. Максимальные уровни ХОП в поверхностных водах наблюдаются в периоды половодья. В донных отложениях средние концентрации ХОП находятся на уровне 2 – 13 нг/г сухой массы. Выделяются лишь результаты по содержанию ГХЦГ в илистом грунте дельты Волги, что связывают с массовым применением этого препарата в прилегающих сельскохозяйственных районах. Почва также является местом накопления значительного количества ХОП. При этом формирование концентраций ХОП в почвах связано как с интенсивностью их использования в сельском хозяйстве, так и с атмосферным переносом от антропогенных источников.

Фоновая концентрация ХОП в почвах России не превышает средних значений, характерных для почв североамериканского континента и Европы (1 – 20 нг/г). Самые высокие концентрации ХОП в настоящее время наблюдаются в странах Африки, Азии, особенно Индии, что является результатом интенсивного применения пестицидов в этих регионах.

В отличие от обычных почв, лесные подстилки более загрязнены ХОП. Так, диапазон концентраций ГХПГ для лесных подстилок на территории СНГ лежит в пределах 11.5 – 31 нг/г и 9.5 – 105 нг/г для ДДТ. Накопление ХОП в растительности происходит как через корневую систему из почвы, так и в результате поглощения из воздуха.

Для млекопитающих и для птиц ХОП опасны способностью воздействия на репродуктивную функцию. Проникновение хлорорганических

пестицидов в эмбрионы, изначально определяющее загрязнение организмов потомства и понижение их жизнеспособности, вызывает озабоченность именно потому, что на ранних стадиях онтогенеза молодые организмы обладают исключительно высокой чувствительностью к токсичным веществам. Некоторые ХОП способны нарушать также структуру генетического аппарата. При высокой устойчивости в природе и широком распространении действие ХОП во многом аналогично действию диоксинов и дибензофуранов.

Загрязнение ХОП может вызвать как гибель животных, так и патологию внутренних органов: печени, почек, сердца, роговых покровов, а также мутагенез, гонадо- и эмбриотоксические эффекты. Все это явилось причиной того, что при рассмотрении гигиенических критериев состояния окружающей среды в отношении загрязнения ДДТ и его производными (ДДД, ДДЭ и др.) были установлены довольно жесткие нормативы по их содержанию в природных объектах (таблица 10).

В отличие от наземных животных, для которых основным путем поступления ХОП является трофический, для гидробионтов важное значение имеет постоянный контакт с загрязненной водной средой. Так, в большинстве рыб пресноводных водоемов Западной Европы содержание ДДТ находится на уровне 0.03 -1 мг/кг. В органах и тканях карпа из озера Мичиган (США) концентрация ДДТ составляла в среднем 10.2 мг/кг. Накопление ХОП в рыбе не обязательно приводит к ее гибели, однако загрязненная рыба является одним из основных источников поступления хлорсодержащих пестицидов в организм человека. Установлено, что при ежедневном употреблении в пищу 37г полосатого окуня из реки Гудзон (США) заболеваемость раком печени возрастает до 38 случаев на 100 тыс. человек при норме 1 случай на 1 млн. человек. Рыба является хорошим индикатором загрязнения водных экосистем. Так, анализ содержания ДДТ в балтийской салаке показал, что хлорированные углеводороды прочно вошли в состав всех звеньев экосистемы Балтийского моря, хотя в отличие от Северного моря такие токсичные пестициды, как альдрин и дильдрин, в организмах рыб обнаружены не были. Несмотря на то,

что концентрация ХОП в морской воде в последнее время стабилизировалась, а содержание ДДТ даже уменьшилось, обнаружение в рыбах высоких концентраций хлорорганических соединений свидетельствует об их концентрировании в биоте. Изучение последствий биокумуляции ХОП необходимо, т.к. эти вещества могут способствовать появлению летальных мутаций, уродств, приводить к рождению нежизнеспособной молодежи.

Таким образом, масштабы антропогенного загрязнения окружающей среды ХОП, их миграция и замедленный метаболизм в природных объектах, биокумуляция обуславливают необходимость организации постоянного эколого-аналитического мониторинга этих соединений.

Полициклические ароматические углеводороды

На фоне других загрязняющих веществ ПАУ (схема 7) присутствуют в достаточно малых концентрациях, но они вносят существенный вклад в канцерогенную и мутагенную активность атмосферного воздуха. Так, среднегодовая концентрация бенз(а)пирена в атмосфере Европейской части территории России составит приблизительно 0,05-0,15 нг/м³. Наиболее низкие значения отмечались в Забайкалье, причем максимальное содержание бенз(а)пирена наблюдается в зимнее время (среднемесячные концентрации достигают 1 нг/м³).

Концентрация ПАУ в воздухе большинства городов мира до последнего времени имела довольно высокие значения - от 0,1 до 100 и более нг/м. Принятие в ряде стран законодательных решений и усовершенствование автомобильных двигателей привело к сокращению токсичных выхлопов и уменьшению уровня загрязнений. В США эта цифра составила 95%. В настоящее время основным фактором, способствующим загрязнению атмосферы в США и других странах Европы ПАУ, является рост числа автомобилей.

В выхлопных газах автомобильных двигателей присутствуют до 150 ПАУ, их замещенных производных и гомологов. При этом пирена и флуорена

содержится в десятки раз больше, чем бенз(а)пирена. Для легковых автомобилей это соотношение может достигать 25, а для дизельных грузовиков - 50. Содержание 1,12-бензперилена, коронена и тетрафена также превышает содержание бенз(а)пирена более чем в 10 раз.

Среди ПАУ, образующихся в процессах горения, наряду с указанными соединениями присутствуют также их алкилпроизводные, относительное содержание которых сравнительно низкое. Этот факт можно использовать для выявления специфических источников выбросов ПАУ, например для расчета относительных концентраций ПАУ в аэрозолях воздуха для городов различных стран мира.

О значительном вкладе в общее загрязнение воздуха выхлопных газов автомобильного транспорта свидетельствуют и относительно высокие концентрации коронена и 1,12-бензперилена. Особенно наглядно эта прослеживается в местах с высоким уровнем автомобильного движения и небольшим числом промышленных предприятий, например в Лос-Анджелесе. С точки зрения эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов интерес представляют и ПАУ в связи с их высокой биологической (в частности, канцерогенной и мутагенной) активностью (таблица 9).

Поступление в окружающую среду: высокотемпературные процессы (лесные пожары, вулканические процессы); антропогенные факторы (промышленность сжигание топлива, транспортные выхлопы)

Структура: основной элемент – бензольное кольцо, незамещённые ПАУ; замещённые (нитро-, amino, сульфопроизводные, спирты, альдигиды, кетоны, эфиры и др., их смесь дает синергитический эффект)

Физико-химические свойства (таблица 8): Поглощение УФ-излучения (300 – 420 нм), Фотоокисление в атмосфере до хинонов и карбонильных соединений. За 20 мин разлагается – 84.5 % антрацена, 70.7 тетрафена 52.0

бенз(а)пирена 51.5 хризена 33.6 пирена. ПАУ адсорбированы на аэрозолях сажи (устойчивы несколько недель) – перенос на большие расстояния.

ПАУ + N_xO_y → нитропроизводные (канцерогены)

ПАУ + O₃ → продукты (мутагены)

Относительная стабильность ПАУ в городской атмосфере

Лето: 3,4-бензпирен (1) < 1,2,5,6-дибензантрацен (2) < 1,12-бензперилен (3) < 2,3-о-фениленпирен (4) < антрацен (5) = хризен (6) = тетрацен (7) = коронен (8) = 11,12-бензфлуорантен (9) = 3,4-бензфлуорентен (10) < 1,2-бензпирен (11) < пирен (12) < флуорен (13). Зима: 1 < 8 = 7 < 2 < 12 = 4 = 9 = 10 = 3 < 6 = 11 < 13.

В городах с интенсивным автомобильным движением присутствуют и другие характерные ПАУ: хризен, 3,4-бензфенантрен, циклопента(cd)пирен, бензнафтотиофен. Присутствие последнего характерно для стран, в которых используется автомобильное топливо с высоким содержанием серы.

Нитрозоамины

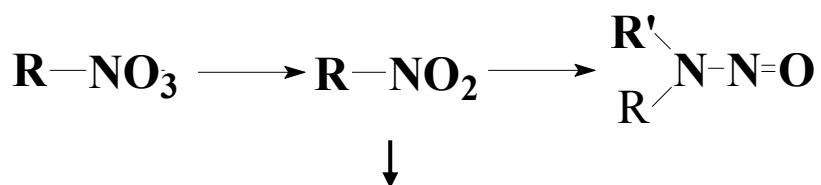
Когда в пищевой цепи участвуют растения, следует принимать во внимание возможность образования из них нитратов канцерогенных N-нитросоединений, прежде всего нитрозаминов (схема 8):

Примерно 300 N-нитрозосоединений вызывают целый спектр раковых поражений у 40 видов животных. Самое высокое содержание нитрозаминов было обнаружено в солонине и ветчине..

В скором времени следует ожидать возрастания числа уродств у новорожденных детей вследствие увеличения масштабов применения химических добавок к пищевым продуктам. Производимые в Японии продукты содержат свыше 300 различных химических добавок, многие из которых действуют на половые клетки.

Поэтому важна организация аналитического контроля за содержанием суперэкоотоксикантов в пищевых продуктах. Решение проблемы во многом зависит от усовершенствования и развития методов их определения.

Нитрозоамины образуются при длительном хранении, переработке продуктов, мигрируют из упаковочного материала, продуцируются находящимися в пище микроорганизмами и грибами. давно известна и хорошо изучена способность нитратов, применяемых в качестве азотных удобрений, превращаться в нитриты.



Нитросоединения окисляют гемоглобин в метгемоглобин не способный переносу кислорода. Однако, наибольшая опасность связана с превращением в организме нитратов и нитритов в N- нитрозосоединения, прежде всего в N- нитрозоамины.

Это стабильные соединения - медленно разлагаются. на свету, и в воде.

Физические свойства зависят от R и R'. N-нитрозоамины чаще всего маслянистые жидкости - хорошо растворимые в органических растворителях, твёрдые вещества нерастворимые в воде

В процессе кулинарной обработки пищевых продуктов – увеличивается содержание N- нитрозосоединений с увеличением температуры и времени обработки. Токсическое действие – широкий спектр: канцерогенность (10 – 60 мг ЗОП у крыс), мутагенность, эмбриотоксический эффект. ВОЗ рекомендует свести их воздействие для человека до минимума. И рекомендует уменьшить ПДК для нитритов в воде до 0.01 мг/л.

В России – ПДК в питьевой воде - 0.03 мкг/день; в воздухе рабочей зоны 2 – 3 мг/м³ ; ПДК среднесуточное = 50 нг/м³. С продуктами растительного происхождения в организм человека их поступает 70 – 80 % .

В большинстве случаев действие соединений этого класса на человека изучено еще недостаточно полно. Дойдет ли дело до заболевания - зависит от суммы неблагоприятных 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. Пищевые продукты должны постоянно находиться под контролем (таблица 11).

Афлатоксины

Среди опасных суперэкоотоксикантов, которые встречаются в пищевых продуктах, следует выделить микотоксины – вторичные метаболиты микроскопических грибов, обладающие высокой токсичностью, а в ряде случаев – мутагенными, канцерогенными и тератогенными свойствами, а также они являются гепатотропными ядами. В настоящее время известно более 240 видов различных плесневых грибов, которые выделяют около 100 токсических соединений среди которых находятся и афлатоксины В₁, В₂, G₁, G₂, М₁, М₂. Они загрязняют зерновые бобовые, орехи, чай, семена и т. д. (таблица 12), а также продукты их переработки. Начало образования токсинов наблюдается при повышении температуры зерна до 25 – 30 град. и влажности 22%.

Афлатоксины хорошо растворимы в умеренно полярных органических растворителях, в воде на уровне 10 – 20 мг/мл. Устойчивы при нагревании на воздухе. Легко разрушаются под действием света. и при растворении в высокополярных растворителях. В бензоле и хлороформе афлатоксины сохраняются в темноте в течение нескольких лет.

Центральным звеном мониторинга афлатоксинов должна быть организация контроля за их уровнем в природных объектах и пищевых продуктах, который не должен превышать установленных нормативных значений: например, В₁ – 5 мкг/кг (пищевые продукты), М₁ – 0.5 мкг/кг (молоко и молочные продукты).

Тема 3. Особенности эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов в природных средах

Лекция 6

Очевидно, что загрязнение окружающей среды суперэкоотоксикантами из-за миграции загрязняющих веществ между природными средами носит

комплексный характер. Опыт экологических исследований как в России, так и за рубежом показал, что антропогенному воздействию независимо от источников подвергаются все элементы биосферы: поверхностные и подземные воды, атмосфера, почвенные экосистемы, растения и др. При этом загрязнение атмосферы - самый мощный, постоянно действующий и всепроникающий фактор, оказывающий негативное воздействие не только на человека, биоценозы, трофические цепи, но и на важнейшие природные среды. В подавляющем большинстве случаев степень кумуляции суперэкоотоксикантов в биоте характеризует протяженность и направленность трофических цепей. Техногенное поступление этих веществ в организм человека в первую очередь связано с атмосферными загрязнениями агроландшафтов. В большинстве случаев атмосферное загрязнение кормовых трав и пищевых растений суперэкоотоксикантами более опасно, чем их поглощение из воды и почвы.

Мониторинг атмосферных загрязнений

Главными источниками загрязнения атмосферы суперэкоотоксикантами, являются промышленные и транспортные выбросы. Их поступление в атмосферу происходит также при неправильной эксплуатации печей для сжигания бытовых и химических отходов, открытом сжигании мусора на свалках. Осуществление эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов в атмосфере позволяет, исходя из фактического материала, а не путем искусственного моделирования, зачастую далекого от реальной ситуации, выяснить степень их эмиссии в окружающую среду.

Основная часть суперэкоотоксикантов (ПАУ, ХОП, ПХДД, ПХДФ, ПХБ и др.) в нижних слоях атмосферы находится в воздухе одновременно в парогазовой фазе и в виде аэрозольных ассоциатов субмикронного размера. Соотношение между ними зависит от физико-химических свойств индивидуальных соединений, их концентрации, температуры, давления и влажности среды. Так, для ДДТ и высокохлорированных ПХБ вклад аэрозольной составляющей колеблется в пределах 5-60%, тогда как большая часть ПАУ находится в виде

аэрозольных частиц (таблица 13). Основная доля (более 50%) тяжелых ПАУ (бенз(а)пирен, коронен и др.) обнаруживается во фракциях диаметром 0,075-0,12 мкм. Более мелкие фракции ПАУ (при отборе проб) характеризующие концентрацию бенз(а)пирена, не полностью отражают реальный уровень загрязнения атмосферы полиароматическими углеводородами. Бенз(а)пирен составляет лишь небольшую часть ПАУ, которые поступают в атмосферу.

Транспорт диоксинов, дибензофуранов и полихлорированных бифенилов в атмосфере также связан с их сорбцией на частичках сажи, пыли, золы и т.п. или во влаге с последующим осаждением и испарением. В таблице 13 приведены средние данные по содержанию ПХДД, ПХДФ и ПХБ в воздухе промышленных регионов Европы, Северной Америки и России. В большинстве случаев они содержатся в воздухе на уровне $10^{-15} - 10^{-12}$ г/м³, причем с увеличением расстояния от источников выброса этих веществ их концентрация уменьшается. При переходе от центра города к окраинам и дальше общее содержание суммы ПХДД и ПХДФ в воздухе уменьшается от 1,4 до 1,1 и 0,4 пг/м³, соответственно. Составлена математическая модель, описывающая транспорт диоксинов из стационарных точечных источников, например из дымовых труб, и из пространственно распределенных источников, например свалок промышленных и бытовых отходов. Выпадение диоксинов из воздуха на почву происходит по экспоненциальному закону с гауссовым распределением в подветренном направлении.

Из атмосферного воздуха основная масса суперэкоотоксикантов (за вычетом тех, которые деградировали в результате фотохимических процессов, окисления и распада) попадает на поверхность, загрязняя водоемы, почву и растения. Их выведение из атмосферы осуществляется преимущественно двумя путями: за счет осадков и сухих выпадений, причем в первом случае идет более интенсивное осаждение.

Контроль за концентрацией загрязнителей в воздухе осуществляется на стационарных, маршрутных (передвижных) и подфакельных постах. Стационарные и маршрутные посты предназначены для выявления

долговременных изменений содержания загрязняющих веществ в фиксированных точках. Определение мест размещения таких постов во многом зависит от результатов предварительного комплексного обследования состояния загрязнения воздушной среды промышленными и транспортными выбросами, бытовыми и другими источниками. При обследовании изучаются физико-географические особенности местности, метеорологические условия, размещение источников загрязнения, перечень загрязняющих компонентов и др. Важным дополнением к этой информации являются данные о величине выбросов на различном удалении от источников, которые устанавливаются с помощью подфакельных постов.

Для суперэкоотоксикантов помимо результатов ограниченных по объему прямых измерений привлекаются данные изучения химического состава атмосферных осадков, особенно снегового покрова, который является чутким индикатором загрязнения воздушного бассейна и отражает основные тенденции распределения загрязнителей вокруг источников выбросов. Такие исследования позволяют быстро, дешево и достаточно надежно оценить степень загрязнения приземного слоя атмосферы. В снеговом покрове нередко фиксируются даже те загрязнители, которые не улавливаются наземными наблюдениями. Кроме того, изучение снежного покрова позволяет выяснить роль осадков в загрязнении поверхностных стоков, почвенного и растительного покрова, подземных вод. По результатам анализа снегового покрова в два этапа была осуществлена оценка загрязнения атмосферного воздуха диоксинами в городах Уфа, Дзержинск и Чапаевск. На первом этапе оценивалась величина выброса диоксинов в атмосферу от источников загрязнения. При этом среднегодовые значения выбросов для Уфы и Чапаевска составили соответственно 900 и 740 г/год. На втором этапе была выполнена оценка среднегодового содержания диоксинов в воздухе за время действия источников. Полученные данные хорошо согласуются с результатами непосредственных атмосферных измерений.

Изложенный подход интересен еще и потому, что для получения надежной

информации о содержании суперэкоотоксикантов в атмосфере необходимо отбирать большие объемы проб воздуха: для ПАУ - до 1000 м³, а для диоксинов - до 2000 м³. Кроме того, для улавливания и накопления паров этих веществ, а также субмикронных аэрозольных частиц; необходимо применять как селективные твердые сорбенты, так и жидкие реагенты, криогенные ловушки и т.д. Они должны обеспечивать поглощение определяемых компонентов в различном агрегатном состоянии без изменения их свойств, что практически трудно осуществить. Применение адсорбентов требует их тщательной очистки от примесей, мешающих анализу. Особая тщательность необходима при анализе газов, выбрасываемых термическими установками промышленных предприятий и для получения достоверных данных температура в месте отбора пробы должна превышать 200 °С, поскольку сорбент может взаимодействовать содержимым горячих газовых выбросов.

Информации о концентрациях суперэкоотоксикантов в атмосферных осадках мало. Уровни концентраций зависят как от интенсивности осадков, так и от метеорологических условий.

Мониторинг поверхностных вод и донных отложений

В общем балансе гидросферы Мировой океан занимает ведущее место. Однако существенное значение для биосферы в целом играет пресная вода. Имеющиеся расчеты показывают, что мировое потребление пресной воды составит около 16 млрд. л, т.е. 70% всех разведанных запасов. Поэтому обследованию водоемов на загрязненность долгоживущими ксенобиотиками, в том числе и органическими суперэкоотоксикантами, в настоящее время уделяется особое внимание.

Следует учесть, что природная вода представляет собой многофазную гетерогенную систему открытого типа, обменивающуюся веществами и энергией с другими средами (водные объекты, атмосфера, донные отложения) и с ее биологической составляющей. Кроме того, в природной воде присутствует множество взвешенных твердых частиц и микропузырьков газов. Обычно их

общее число составляет $10^8 - 10^{11}$ шт./л. Помимо них толща воды пронизана 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 способов их к самоочищению.

С учетом преимущественно техногенного характера загрязнения объектов суперэкоотоксикантами 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 полков;
- 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. Важной характеристикой водных экосистем являются также донные отложения. Аккумулируя тяжелые металлы, радионуклиды и высокотоксичные органические вещества, они, с одной стороны, способствуют самоочищению водных сред, а с другой, представляют собой постоянный источник вторичного загрязнения водоемов. В настоящее время в донных отложениях "законсервированы" сотни тысяч тонн ХОП и ПХБ, ПАУ, тяжелых металлов. Если учесть, что большинство суперэкоотоксикантов плохо растворимо в воде, то процессы их кумуляции в донных отложениях, протекающие главным образом за счет седиментации взвешенных частиц, на которых они хорошо сорбируются, представляют несомненный интерес при осуществлении эколого-аналитического мониторинга. В частности, именно исследование донных отложений позволило судить о загрязнении диоксинами и родственными соединениями водных экосистем в Европе и Северной Америке, в то время как в воде их концентрация не превышала 0,05 пг/л. Полученные результаты сви-

детельствуют, что загрязнение донных отложений ПХДД и ПХДФ стало заметным с начала 40-х годов и оставалось на этом уровне до середины 60-х годов, когда было отмечено его снижение вследствие совершенствования технологий и уменьшения объемов производства хлорированных ароматических соединений.

Как правило, в воде концентрация диоксинов ниже предела их обнаружения. Большинство ПХДД и 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 частичек суспензий. 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. Загрязнение может происходить и из сточных вод промышленных предприятий, отходы производства которых содержат диоксины, за счет щелоков из мест захоронения канализационных шламов.

О загрязнении водных систем суперэкоотоксикантами можно судить и по их концентрациям в рыбе. В среднем содержание 2,3,7,8-ТХДД в рыбе не превышает 0,5 нг/кг. Однако у 10% образцов рыб концентрация 2,3,7,8-ТХДД превысила 5 нг/кг. При этом для рыб, выловленных вблизи сбросов целлюлозно-бумажных комбинатов, эта величина составила 38%. Как правило, в случае придонных рыб (каarp, лещ, сом) уровни концентраций диоксинов и других ХОС несколько выше, чем для хищников (щука, судак и др.). Особенно отчетливо это проявляется для непроточных водоемов.

В последнее время внимание исследователей привлечено к возможности образования ПХДД, ПХДФ и ПХБ в процессах хлорирования питьевой воды. При максимальной дозе хлора образуются только моно- и дихлорбифенилы. Других ПХБ обнаружено не было. Незамещенные дибензо-и-диоксины и дибензофураны также не могут служить предшественниками наиболее

токсичных ПХДД и ПХДФ. Так, степень конверсии дибензофурана в наиболее токсичный 2,3,7,8-ТХДФ в условиях эксперимента (концентрация хлора 3,5-3,7 мг/л, концентрация субстрата 0,001 моль/л, время проведения реакции 24 ч, фосфатный буферный раствор с pH 7,2) не превышала 0,0003% от исходного вещества. Если учесть, что в реальной ситуации хлорирование питьевой воды осуществляется в 100 раз меньшим количеством хлора, а концентрация диоксинов и родственных соединений не превышает 10^{-9} - 10^{-12} моль/л, образование полихлорированных производных еще менее вероятно.

В отличие от концентраций диоксинов наблюдаемые в поверхностных водах концентрации ХОП сохраняются в среднем на уровне 1-50 нг/л, что связано с их более высокой растворимостью в воде (таблица 7), причем максимальные уровни характерны для мест с явно выраженным антропогенным воздействием. В водах Мирового океана ХОП рассеяны достаточно равномерно в концентрационном диапазоне 0,1 - 0,5 нг/л. Вследствие заметной растворимости в воде многие ХОП загрязняют грунтовые воды, при этом их концентрация может достигать нескольких нг/л.

Таким образом, оценивая состояние загрязнения водных сред высокотоксичными хлорорганическими соединениями, можно сделать вывод о том, что наблюдаемые в настоящее время в поверхностных водах фоновые уровни концентраций этих веществ не превышают санитарно-гигиенических норм. Однако то огромное количество ХОС, которое сосредоточено в донных отложениях, безусловно представляет опасность как для людей, так и для биоты в целом.

Существенным источником привнесения стойких ХОС на орошаемые площади могут служить ирригационные воды. При обследовании территории Самаркандского оазиса установлено, что по ходу течения р. Зеравшан из-за накопления ХОС в донных отложениях общее содержание ПХБ в воде возрастало до 2,5 мкг/л. Интересно отметить, что в целом из гомологов ПХБ наибольшее воздействие на донные отложения оказывают тетрахлорбифенилы. 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 пестицидов из донных отложений в воду, достигающий по некоторым оценкам 2-18%. Высокие уровни концентраций ХОП обнаруживаются в тех водных объектах, которые в большей степени подвергаются загрязнению за счет повторного использования воды на орошение. Заметим, что в общем балансе ХОП доля метаболитов значительно выше доли самих пестицидов.

Что касается ПАУ, то их растворимость в воде невелика (таблица 8). Однако в присутствии бензола, нефти, нефтепродуктов, детергентов и других органических веществ она резко возрастает. Источниками ПАУ могут служить и природные процессы. В частности, наиболее высокие концентрации этих веществ в донных отложениях Мирового океана (более 100 мкг/кг) обнаружены в тектонических зонах, подверженных вулканической деятельности. ПАУ синтезируют некоторые морские растения и животные. Так, в водорослях вблизи побережья Центральной Америки содержание бенз(а)пирена достигает 0,44 мкг/г, а в ракообразных в Арктике - 0,23 мкг/г.

Концентрация бенз(а)пирена в верхних слоях пресноводных донных отложений сильно зависит от близости водоемов к промышленным центрам и объемов сжигания топлива, а также от интенсивности транспортного движения, причем 2/3 бенз(а)пирена в водных экосистемах находится в сорбированном состоянии на взвешенных частицах. Последние играют основную роль в процессах транспорта бенз(а)пирена в воде и его накопления в донных отложениях.

В табл. 3.5 приведены средние значения потоков ПАУ, поступающих с аэрозолями из атмосферы в донные отложения группы озер северо-востока США. Видно, что с начала века поступление ПАУ в донные отложения возросло на порядок, причем его максимум приходится на 50-е годы. Однако не существует удовлетворительной корреляции между техногенной нагрузкой по бенз(а)пирену и его содержанием в поверхностных слоях донных отложений, хотя общая тенденция снижения концентрации бенз(а)пирена с уменьшением

объемов выбросов прослеживается. По-видимому, причина несоответствия заключается в наличии процессов разложения и выноса ПАУ из донных отложений.

Мониторинг почв и растительности

Аналогично донным отложениям почва играет роль своеобразного "депо", куда суперэкоотоксиканты попадают в результате техногенной деятельности человека и переноса выбросов из природных и антропогенных источников. Это означает, что она не обладает свойством подвижности, характерным для других природных сред, и наиболее подвержена загрязнению. Среди рассматриваемых проблем прежде всего внимания заслуживают те, которые касаются загрязнения почвы стойкими ХОС. Многие проблемы и конкретные задачи, связанные с влиянием ХОС на агроландшафты, исследуются в рамках международной программы "Человек и биосфера" (проект № 96). При оценке загрязнения почвы суперэкоотоксикантами всегда следует иметь в виду ее специфику и разнообразие связанных с почвой природно-климатических условий. Поэтому важны не столько уровни содержания загрязнителей в почве, сколько оценки негативных последствий их воздействия на сельскохозяйственные культуры, животных и человека.

Оценка в почве лишь валового содержания загрязняющих веществ корректно отражает ситуацию только для долгоживущих радионуклидов, когда устанавливается превышение фактического уровня излучения над фоновым. Для других ксенобиотиков, 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 позволяют адекватно оценить степень негативного влияния на качество сельскохозяйственной продукции и живые организмы. Необходимо знать концентрацию подвижных форм загрязняющих веществ.

Без знания уровней загрязнения почв обратимо сорбированными формами загрязнителей невозможно сделать и выводы о соответствии полученных данных санитарно-гигиеническим требованиям. Однако степень кумуляции

загрязняющих веществ во многом зависит от своеобразия почвообразующих и подстилающих пород, особенностей их залегания. Очевидно, что необходим комплексный подход к оценке поведения ксенобиотиков в почве, который учитывал бы их персистентность, т.е. время полного исчезновения из агросистемы.

Нельзя недооценивать специфику одновременного воздействия на почвенные экосистемы нескольких ксенобиотиков. Так, при содержании в почве ряда хлорзамещенных 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.

Поскольку почвы являются главной депонирующей средой, при осуществлении мониторинга суперэкоотоксикантов естественным является рассмотрение картины распределения последних в почвах как агроценозов, так и природных биоценозов. Установлено, что для 130 ХОС формирование фоновых концентраций в почвах связано с их региональным и глобальным атмосферным переносом от антропогенных источников, т.к. 90-95% общего содержания ХОС в почвах находится в поверхностном слое толщиной 5- 20 см. Однако для некоторых типов почв (суглинки и т.п.) максимальные концентрации ХОС наблюдаются на границе с водоупором на глубине 60-70 см, что связывают с относительной сухостью таких почв и хорошей дренированностью.

Отказ большинства развитых стран от производства и применения ХОП и ПХБ способствовал тому, что за три последних десятилетия их содержание в почвах существенно уменьшилось. Если в 1960 г. в почвах сельскохозяйственных районов Канады наблюдались уровни концентраций ДДТ от 4,3 до 37 нг/г, то через 25 лет они уменьшились до 0,7-1,9 нг/г. Фоновая концентрация стабильных ПХБ в Северной Америке и Европе в поверхностном слое почвы сохраняется на уровне 10-40 нг/г.

Диоксины прочно связываются с частичками почвы и намного медленнее, чем ДДТ, вымываются дождями. При этом роль почвы в горизонтальном транспорте диоксинов весьма незначительна. Получены также данные о

вертикальном распределении диоксинов. В основном они концентрируются в верхнем слое почвы, причем наибольшая концентрация наблюдается на глубине 5-10 см. Вертикальная миграция диоксинов в почве в отсутствие курьеров протекает медленно (около 1 см в год). При загрязнении почв органическими растворителями, фенолами, нефтепродуктами и т.д.) миграция существенно возрастает, что имеет место на территории многих промышленных предприятий. Они характерны также для мест утилизации и хранения промышленных отходов, свалок, нефтебаз, заправочных станций и др. В частности, высокие концентрации диоксинов обнаружены на глубине 8-10 м на территории Уфимской городской свалки промышленных и бытовых отходов. Зачастую диоксины находят в грунтовых водах.

Как и в случае загрязнения диоксинами и ХОП, для ПАУ почва также является местом их сбора и сохранения. Поэтому присутствие ПАУ в почвах может играть индикаторную роль, указывая на наличие источника. На территории России фоновые концентрации бенз(а)пирена в поверхностном слое почв изменяются от 0,1 до 14,6 нг/г и возрастают по мере приближения к урбанизированным территориям. Кроме того, в почвах могут накапливаться ПАУ, сопровождающие полезные ископаемые при их добыче (особенно угля и нефти), а также образующиеся при трансформации погребенной в почве биоты. образование ряда ПАУ сопутствует процессам формирования гумуса в почвах. Особенно это характерно для фенантрена, увеличение содержания которого происходит параллельно накоплению гумуса. Тем не менее преобладание ПАУ в поверхностных горизонтах почв позволяет сделать вывод о том, что в основном они поступают в почву из атмосферы и сорбируются на почвенных частицах, обладающих наибольшей адсорбционной способностью.

Общее пространственно-временное распределение концентраций большинства суперэкоотоксикантов в растительности также совпадает с их распределением в атмосферном воздухе. Как уже отмечалось выше, поступление этих веществ в растения происходит либо через корневую систему, либо из атмосферного воздуха, причем аэральное поступление является главным источником

загрязнения. Максимальные концентрации обнаруживаются, как правило, в районах, подверженных наибольшей техногенной нагрузке. Во многом это объясняется плохой растворимостью суперэкоотоксикантов (ХОС, ПАУ и др.) в воде и высокой адсорбируемостью на почве. Так, при обработке 123 видов растений гербицидом 2,4,5-Т, загрязненным ПХДД, ни в одном случае не было обнаружено поглощение 2,3,7,8-ТХДД. Уже через год после аварии в Севезо (Италия) в плодах яблок, груш, персиков и зернах кукурузы, выращенных вблизи завода, не было найдено даже следов ТХДД, хотя в кожице фруктов концентрация достигала 100 нг/кг, что свидетельствует об их поступлении из воздуха и удерживании в восковой оболочке плода.

Водорастворимые соединения (ФОС, ГХЦГ) способны проникать в растения и через корневую систему, накапливаясь в наибольших количествах в зеленой массе. Следует заметить, что существенное поступление суперэкоотоксикантов из почвы в растения возможно лишь при их высоких концентрациях в почве. При этом чем интенсивнее они переходят из почвы в воду, тем в большей степени усваиваются растениями.

При анализе степени загрязнения растительности суперэкоотоксикантами нельзя не указать на повышенную способность к накоплению последних у мхов и лишайников, а также у водорослей. Как правило, они содержат в 3-5 раз более высокие концентрации загрязняющих веществ, чем разнотравье. Еще более активным аккумулятором загрязнений может выступать лесная подстилка.

Таким образом, без оценки уровней загрязнения почв и растительности суперэкоотоксикантами невозможно получить общую картину техногенной нагрузки этих веществ на окружающую среду. При этом необходимо учитывать их поведение в экосистеме, поскольку конечная цель эколого-аналитического мониторинга - обеспечение безопасных условий жизни человека. Особенно важен комплексный подход при оценке загрязнения территорий аграрных районов, поскольку они являются основными производителями сельскохозяйственных продуктов. Для загрязнителей, время полного исчезновения которых из системы почва - растение не превышает одного

вегетационного периода, эта проблема не столь актуальна. Для суперэкоотоксикантов, период разложения которых до безопасного уровня или выведения из почвы обычно составляет несколько лет, необходимо учитывать возможности их миграции и бионакопления. Так, если соединение 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 растениями загрязняющих веществ.

Из приведенного выше материала следует, что роль почвы в транспорте суперэкоотоксикантов двоякая: она либо прерывает цепи их миграции к человеку, либо, напротив, выступает как источник загрязнения не только сельскохозяйственных продуктов, но и гидробионтов. Кроме того, многие соединения, попадая на почву, вследствие химических превращений становятся более токсичными, чем исходные. Эта особенность требует критического отношения к результатам исследований загрязнения почв суперэкоотоксикантами, не учитывающим данного обстоятельства.

Мониторинг живых организмов

Помимо осуществления мониторинга в пределах отдельных сред важно контролировать также процессы, регулирующие поступление суперэкоотоксикантов в живые организмы. Это связано с тем, что в реальных условиях именно живые организмы являются индикаторами загрязнения окружающей среды. Результаты обследования фауны показывают, что в отличие от наземных животных, для которых важнейшим путем поступления токсикантов является трофический, для гидробионтов существенное значение имеет постоянный контакт с водной средой, тем более, что морские и пресноводные водоемы - это основные резервуары, куда в конечном итоге попадают загрязняющие вещества. В частности, значительные количества суперэкоотоксикантов обнаружены в ракообразных, моллюсках, рыбе.

В пределах межфазных переходов в различных объектах неживой природы для большинства указанных загрязнителей в основном сохраняется то соотношение концентраций, которое характерно для источников. Изменения возможны лишь вследствие различий в их физико-химических свойствах. Однако при переходе к живым организмам картина резко меняется. Представители фауны особенно эффективно удерживают хорошо растворимые в жирах ПАУ, ХОП, ПХБ, ПХДД и ПХДФ. Нельзя не учитывать и биологические особенности отдельных организмов. Так, дельфины и касатки концентрируют в основном ПХДФ и ПХБ, тогда как ПХДД обнаружены в них на уровне следов. Различия в содержании ХОП и ПХБ в отдельных видах рыб во многом связаны с особенностями их биоконцентрирования и метаболизма в организмах последних, а также с положением вида в трофической цепи. Иногда в ходе метаболизма возможно образование более токсичных соединений, чем исходные (например, нитрозаминов), что требует к себе особого внимания при оценке степени загрязнения среды обитания.

При рассмотрении вопросов мониторинга суперэкоотоксикантов в живых организмах важно иметь представление об особенностях их накопления в природных экосистемах и воздействии окружающей среды на этот процесс. Степень биокумуляции суперэкоотоксикантов живыми организмами определяется комбинацией многих факторов, в том числе физическими и химическими свойствами, прежде всего стойкостью и липофильностью, влиянием внешних условий, видовыми особенностями организмов и др. Оценки показывают, что для водных беспозвоночных по крайней мере 98% потребляемого количества указанных веществ поступает с водой. Большое значение имеет температурный режим; при повышении температуры скорость биокумуляции возрастает. С возрастанием концентрации загрязняющих веществ в воде коэффициенты их накопления гидробионтами уменьшаются, что связано с насыщением организма токсикантом. При этом наивысшие концентрации обнаруживаются у хищных рыб, в организм которых основное количество токсикантов попадает с пищей.

Из всех проанализированных органов и тканей рыб наибольшие содержания суперэкоотоксикантов найдены в жире.

Высокие фоновые концентрации ПАУ и ХОС характерны для жировой ткани. Наряду с контролем промышленных предприятий необходимо контролировать содержание стойких хлорорганических соединений (ПХБ, ДДТ, ГХЦГ и др.) в агроландшафтах. Последние являются одним из основных вторичных источников загрязнения окружающей среды этими веществами. Накопление ХОС в агроландшафтах явилось результатом масштабного и длительного применения в сельском хозяйстве ХОП. Так, обследование сельскохозяйственных территорий Прикубанской низменности показало, что прессинг на почвенный покров остаточных количеств ХОП соизмерим с нагрузкой промышленных загрязнителей. Особого внимания заслуживают повышенные содержания ПХБ и остатков ДДТ в почвах под отдельными сельскохозяйственными культурами и многолетними насаждениями, а также поля испарений, куда сбрасываются коммунальные и промышленные сточные воды, содержащие ХОС, ПАУ, канцерогенные металлы. После испарения воды на них образуются грязные слои почвы, легко сдуваемые в виде пылевой пудры даже небольшим ветром. В таких условиях частицы пыли могут попадать в легкие и пищевод проживающих в данной местности людей и способствовать возникновению раковых заболеваний.

Наконец, необходим постоянный контроль за содержанием суперэкоотоксикантов в автомобильных выбросах. В России эта проблема стоит чрезвычайно остро. Хорошо известны города, где атмосферный воздух в наибольшей степени загрязнен выбросами автомобилей: Москва, Санкт-Петербург, Омск, Новосибирск, Уфа, Нижний Новгород, Ростов-на-Дону, Волгоград, Екатеринбург, Самара, Казань и др. Наряду с ПАУ выхлопные газы автомобильных двигателей содержат ПХДД и ПХДФ. Обычно они присутствуют на уровне следов. Исследования, выполненные в Швеции, показывают, что в выхлопах автомобилей, работающих на этилированном бензине, содержание ТХДД и ТХДФ может достигать 8 нг/кг топлива. Имеется

много параметров, которые оказывают влияние на концентрацию диоксинов в выхлопных газах: состояние масла в двигателе, степень его изношенности, наличие присадок и др.

Помимо осуществления мониторинга в пределах отдельных сред важно контролировать также процессы, регулирующие поступление суперэкоотоксикантов в живые организмы. Это связано с тем, что в реальных условиях именно живые организмы являются индикаторами загрязнения окружающей среды. Результаты обследования фауны показывают, что в отличие от наземных животных, для которых важнейшим путем поступления токсикантов является трофический, для гидробионтов существенное значение имеет постоянный контакт с водной средой, тем более, что морские и пресноводные водоемы - это основные резервуары, куда в конечном итоге попадают загрязняющие вещества. В частности, значительные количества суперэкоотоксикантов обнаружены в ракообразных, моллюсках, рыбе.

В пределах межфазных переходов в различных объектах неживой природы для большинства указанных загрязнителей в основном сохраняется то соотношение концентраций, которое характерно для источников. Изменения возможны лишь вследствие различий в их физико-химических свойствах. Однако при переходе к живым организмам картина резко меняется. Представители фауны особенно эффективно удерживают хорошо растворимые в жирах ПАУ, ХОП, ПХБ, ПХДД и ПХДФ. Нельзя не учитывать и биологические особенности отдельных организмов. Так, дельфины и касатки концентрируют в основном ПХДФ и ПХБ, тогда как ПХДД обнаружены в них на уровне следов. Различия в содержании ХОП и ПХБ в отдельных видах рыб во многом связаны с особенностями их биоконцентрирования и метаболизма в организмах последних, а также с положением вида в трофической цепи. Иногда в ходе метаболизма возможно образование более токсичных соединений, чем исходные (например, нитрозаминов), что требует к себе особого внимания при оценке степени загрязнения среды обитания.

При рассмотрении вопросов мониторинга суперэкоотоксикантов в живых

организмах важно иметь представление об особенностях их накопления в природных экосистемах и воздействии окружающей среды на этот процесс. Степень биокумуляции суперэкоотоксикантов живыми организмами определяется комбинацией многих факторов, в том числе физическими и химическими свойствами, прежде всего стойкостью и липо-фильностью, влиянием внешних условий, видовыми особенностями организмов и др. Оценки показывают, что для водных беспозвоночных по крайней мере 98% потребляемого количества указанных веществ поступает с водой. Большое значение имеет температурный режим; при повышении температуры скорость биокумуляции возрастает. С возрастанием концентрации загрязняющих веществ в воде коэффициенты их накопления гидробионтами уменьшаются, что связано с насыщением организма токсикантом. При этом наивысшие концентрации обнаруживаются у хищных рыб, в организм которых основное количество токсикантов попадает с пищей.

Из всех проанализированных органов и тканей рыб наибольшие содержания суперэкоотоксикантов найдены в жире. Высокие фоновые концентрации ПАУ и ХОС характерны для жировой ткани и других животных. Так, относительно большое содержание ПХБ в жировой ткани тюленей Рижского залива позволило авторам работы сделать вывод о наличии в этом районе источника загрязнения экосистемы залива ПХБ. Интересно, что концентрация ДДТ в лягушках также пропорциональна содержанию в них жира. Особенно высокие уровни ДДТ обнаружены в яичниках, которые имеют наиболее высокое содержание липидов.

Фактически все пресноводные организмы вследствие экологической взаимосвязанности природных сред оказываются под прессом токсического действия загрязняющих окружающую среду суперэкоотоксикантов. К тому же водоемы депонируют эти вещества, и живущие в них организмы становятся источниками загрязнения других представителей биоты, связанных с ними трофическими цепями.

У птиц и млекопитающих, как и у рыб, накопление стойких липо-фильных

суперэкоотоксикантов (ХОС, ПАУ и др.) происходит в основном в подкожном жире. Так, при скормливаниях в течение большого промежутка времени сорокопутам насекомых с большим содержанием ДДТ постоянное увеличение его концентрации наблюдалось только в подкожном жире и мозге, т.е. тех тканях, в которых откладывается неиспользованный жир. К накопителям указанных соединений в первую очередь можно отнести хищных птиц (коршун, филин, сова, лунь, ястреб, сыч и др.) и насекомоядных (воробей, ласточка, дятел, стриж и др.). При этом более восприимчивы к действию данных веществ молодые особи, а самки более чувствительны, чем самцы. Следует заметить, что многие виды птиц поедают дождевых червей, содержание суперэкоотоксикантов в которых зависит от загрязнения почвы. Поэтому данные по накоплению ими этих соединений из почвы имеют большое значение для оценки экологической опасности. В частности, установлена взаимосвязь между концентрацией ДДТ в дождевых червях и его содержанием в почве, причем у червей, обитающих на поверхности, концентрация ДДТ оказалась больше, чем у глубоко живущих.

Судя по данным экспериментов и наблюдений в естественных условиях, импактное загрязнение природной среды суперэкоотоксикантами приводит к увеличению их концентрации в теле млекопитающих, причем она возрастает с возрастом животных. Эти соединения, накапливающиеся в жировой ткани, передаются к тому же через плаценту и с молоком матери потомству. Особенно высокие концентрации суперэкоотоксикантов наблюдаются у хищных и насекомоядных животных. В частности, землеройки, питающиеся беспозвоночными, аккумулируют больше ХОП, чем растительноядные полевые мыши. При оценке содержания ХОП в тканях животных у землероек концентрация ДДТ оказалась в 28 раз выше, чем у мышевидных грызунов.

Начиная с 80-х годов на удовлетворительном аналитическом уровне были выполнены многочисленные исследования по определению ХОП, ПАУ, ПХБ, ПХДД и ПХДФ в жировой ткани людей, грудном молоке и липидах крови. Установлено, что фоновое содержание ПХДД и ПХДФ в жировой ткани

жителей развивающихся стран находится на уровне предела обнаружения существующих методов и не превышает 2-5 нг/кг. В развитых странах (США, Канада, Япония, Германия) в жировой ткани жителей диоксины и ПХБ содержатся на уровне 40-50 нг/кг (ЭТ), причем вклад последних в суммарную токсичность составляет около 40%. Высокие концентрации диоксинов и других токсикантов (до 2 мкг/кг) найдены в жировой ткани рабочих, которые работали на заводах по производству хлорорганических соединений. То же относится к жителям Вьетнама и ветеранам армии США, непосредственно контактировавшим с "agent orange". Даже через 10 лет после контакта у некоторых из них концентрация 2,3,7,8-ТХДД составляла 150 нг/кг.

Аналогичная картина наблюдается и для крови. Исследования показали, что концентрации ПХДД, ПХДФ и ПХБ в липидах крови возрастают с увеличением их содержания в жировой ткани. Большая часть данных получена для лиц, о которых известно, что они подвергались воздействию диоксинов или ПХБ. Так, после войны во Вьетнаме средний уровень содержания ПХДД и ПХДФ в крови жителей некоторых районов этой страны составлял 49 нг/кг, тогда как в групповых контрольных пробах он не превышал 5 нг/кг. В работе приведены результаты анализа ПХДД/ПХДФ в липидах крови рабочих Уфимского ПО "Химпром", которые имели контакт с гербицидом 2,4,5-Т, в сравнении с аналогичными данными для Швеции и Германии. Можно видеть, что для крови рабочих ПО "Химпром" характерны более высокие относительные концентрации 2,3,7,8-ТХДД, тогда как в крови жителей Швеции и Германии основная часть диоксинов представлена окта-изомерами. Этот факт свидетельствует об образовании 2,3,7,8-ТХДД в процессе производства гербицидов 2,4,5-Т и 2,4-Д на ПО "Химпром", поскольку окта-изомеры образуются в основном при сжигании полимерных отходов и бытового мусора. В связи с опасностью накопления ХОС и ПАУ в организме детей через материнское молоко необходима организация постоянного контроля за концентрацией этих веществ в грудном молоке. В настоящее время такие данные известны для большинства развитых стран. Хотя они ограниченные и

не обязательно представляют все слои населения, тем не менее дают картину загрязнения окружающей среды указанными суперэкоотоксикантами (таблица 2). В пересчете на жир фоновые концентрации ПХДД и ПХДФ не превышают 2-4 нг/кг. Такие величины характерны для развивающихся стран Азии и Африки, в которых отсутствует промышленность по производству хлорорганических соединений. В индустриальных странах эта величина больше на порядок. Так, в Германии она равна 29, в США – 16, в Японии – 30.8, в Швеции - 22,4, в Финляндии и Норвегии – 17, в Новой Зеландии -16,5 нг/кг для индустриальных и 18,1 нг/кг для сельскохозяйственных регионов.. Детальное исследование накопления диоксинов, ПХБ и других лис 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-С14. В частности, из 22 изомеров ТХДД находят только наиболее токсичный 2,3,7,8-ТХДД, а из 28 изомеров ПнХДД в биопробах представлены лишь два. Из 10 изомеров ГкХДД обнаруживаются только три высокотоксичных. При этом вклад 1,2,3,7,8-ПнХДД в общую токсичность составляет около 21%, ГкХДЦ - 22% и 2,3,4,7,8-ПнХДФ - 35% . Установлено также, что концентрация диоксинов в грудном молоке женщин уменьшается с увеличением числа детей, но увеличивается с возрастом. Во-вторых, оказалось, что жировая ткань матерей и молоко имеют аналогичный изомерный состав: в ряду ПХДЦ концентрация отдельных представителей возрастает по мере увеличения числа атомов хлора. Наконец, присутствие во всех образцах значительных количеств ПХДД, не содержащихся в промышленной продукции, свидетельствует об их образовании в термических процессах, а также при сжигании муниципальных и производственных отходов.

Расчеты показывают, что за время кормления грудью (~1 год) при концентрации ПХДД и ПХДФ в женском молоке 20 нг/л (в пересчете на жир) ежедневно в организм ребенка поступает около 600 пг диоксинов (210 нг/год), что значительно выше нормативов, рекомендованных ВОЗ. Однако эта доза составляет от 4 до 12% от общего количества диоксинов, попадающих 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.

Особую тревогу вызывает содержание в жировой ткани, женском молоке и липидах крови высоких концентраций ПХБ. При этом суммарные уровни ПХБ иногда на несколько порядков превышают сумму ПХДД и ПХДФ, хотя по токсичности некоторые из ПХБ (например, 3,3',4,4',5-ПХБ) близки к 2,3,7,8-ТХДД.

Мониторинг трансграничных загрязнений

Возникшая в последние десятилетия проблема трансграничных переносов загрязняющих веществ выдвинула на первый план вопросы, связанные с дальним переносом суперэкоотоксикантов. Впервые они были поставлены в связи с переносом в атмосфере на большие расстояния радионуклидов и появлением глобальных радиоактивных выпадений. В настоящее время отмечено распространение на большие расстояния многих загрязнителей. В первую очередь это связано с ростом объема выбрасываемых веществ. Естественно, что приоритетное внимание должно быть уделено тем из них, которые имеют высокую токсичность и отличаются стабильностью. В частности, широкое применение ДДТ и других ХОП привело к глобальному загрязнению природной среды. Об этом можно судить по тому факту, что ДДТ обнаружен в самых отдаленных районах земного шара, в том числе в Арктике и Антарктиде. С 1977 г. мониторинг трансграничных переносов проводится в рамках общеевропейской программы ЕМЕР, которая охватывает около 100 наблюдательных станций более чем в 25 странах. Помимо этого в разных странах ведутся многочисленные исследования трансграничных переносов в локальных масштабах. Следует заметить, что основная часть данных по трансграничным переносам получена на основе расчетных моделей, которые потребовали многочисленных допущений.

Поступающие из различных источников загрязняющие вещества переносятся воздушными и водными потоками и распространяются под влиянием турбулентного перемешивания. В случае атмосферных переносов они перемещаются не только по горизонтали, но и по вертикали вследствие сухих выпадений (осаждения), интенсивность которых во многом определяется турбулентностью, рельефом и характером подстилающей поверхности, а также вымывания 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 сут. Заметим, что трансграничные переносы в меридиональном направлении осуществляются более медленно, чем в широтном. Вследствие этого для северного и южного полушарий характерны свои фоновые уровни загрязнений.

Наиболее полные данные получены о распространении радионуклидов, поскольку именно они представляют наибольшую опасность для человечества. Основная часть радиоактивных изотопов в атмосфере соединяется с аэрозольными частицами. Поэтому наблюдение за их перемещением позволяет судить о процессах формирования воздушных потоков над теми или иными территориями и переносе других загрязняющих веществ, для которых характерно образование аэрозолей (ПАУ, ХОС и др.). Концентрацию последних определяют с помощью шаров-зондов, аэростатов, самолетов и наземных станций контроля.

При организации постоянного наблюдения за распространением вредных примесей, т.е. изучении вопросов загрязнения больших регионов, необходимо учитывать следующие данные:

- сведения о существующих и перспективных источниках загрязнения;
- характеристики загрязняющих веществ (токсичность, возможность дальнейших превращений, концентрацию, способность к осаждению, растворимость в воде и т.д.);
- гидрометеорологические условия;

- результаты прошлых наблюдений за загрязнениями;
- уровни загрязнения природных сред в соседних областях и регионах;
- сведения о глобальном переносе примесей.

Известно, что распространение загрязняющих веществ на той или иной территории за счет трансграничных переносов в атмосфере может быть описано полуэмпирическим уравнением турбулентной диффузии. Экспериментальные исследования показали, что от 10 до 30% загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу, выпадают в локальной зоне радиусом до 10 км. Основная же часть аэрозолей, как отмечалось выше, вовлекается воздушными потоками в трансграничные переносы, сопровождающиеся процессами выведения примесей из атмосферы за счет "сухого" осаждения и вымывания атмосферными осадками.

Зависимость вымывания от количества осадков в настоящее время изучена недостаточно. Данные прямых измерений отсутствуют, а значения у выбирают с учетом соотношения концентраций загрязняющих веществ в осадках и в воздухе. Так, для ДДТ это соотношение равно 100-200, а поток вымывания составляет 60-70% от общего потока выведения ДДТ из атмосферы. При этом коэффициент вымывания равен $3 \cdot 10^{-9}$ год/(с-мм). Обычно "влажное" осаждение рассчитывается с учетом продолжительности вымывания, интенсивности осадков и коэффициента захвата осадками частиц разного размера.

Кроме того, отдельные молекулы или высокодисперсные аэрозольные частицы (размером в доли мкм) сами по себе практически не оседают на подстилающую поверхность, но ударяясь о нее, поглощаются почвой. Поэтому скорости "сухого" осаждения загрязняющих веществ во многом определяются характеристиками земной поверхности. В работах приведены различные значения этих величин: 5-10 мм/с для почв, 5 мм/с для пресных водоемов, 1 мм/с для снега, 2-5 мм/с для сухой растительности и до 30 мм/с для трав и кустарников. Для ХОП наиболее вероятные скорости осаждения на земную поверхность за счет сухих выпадений не превышают 5 мм/с, поскольку большая часть этих веществ находится в газовой фазе или в виде

высокодисперсных аэрозолей.

По результатам распределения скоростей и направлений последних, полученным на основе обработки климатологических аналитических данных, рассчитываются поля среднегодовых концентраций.

Современные оценки показывают, что атмосферные переносы суперэкоотоксикантов являются важнейшими источниками загрязнения окружающей среды. Так, с атмосферными выпадениями в год поступает почти 3 тыс. т ПХБ, причем вклад атмосферных переносов в загрязнение Мирового океана соответствует доле речного стока в общем балансе загрязняющих веществ.

Разработана также гидродинамическая модель распространения ХОП с речными стоками, которая учитывает их осаждение на дне, разложение и двусторонний перенос на границе водная поверхность/атмосфера. Предполагается, что содержание загрязняющих веществ в речном стоке изменяется пропорционально концентрациям в почве. Отличительной особенностью динамики ХОП является их быстрое выведение из воды в донные отложения, которое определяется осаждением со взвесями

Выявление источников

Суперэкоотоксиканты составляют лишь небольшую часть загрязнителей биосферы, но во многом определяют состояние среды обитания. Поэтому выявление источников их эмиссии, особенно в местах массового проживания людей, представляет собой одну из основных задач эколого-аналитического мониторинга, решение которой начинается с предварительного анализа имеющейся информации. Прежде всего анализируются данные о территориальном размещении производств, связанных с выпуском хлорорганической продукции и пиролизическим образованием ПАУ в процессах термической деструкции топлив. Установлено, что ПАУ образуются в основном при температурах 650-900 °С и недостатке кислорода. Изучается также информация об отходах производства, выводимых по той или иной

причине из технологического процесса. В частности, такой анализ позволил указать на предприятия, выпускающие хлорорганическую продукцию, как на основной источник загрязнения природной среды диоксинами и родственными соединениями. Использовали тот факт, что каждый источник имеет свой изомерный профиль ПХДД и ПХДФ. Так, если для установок по сжиганию бытового мусора и медицинских отходов характерно прежде всего присутствие дибензофуранов, то в газовых выбросах печей сжигания хлорорганических отходов содержатся в основном дибензо-л-диоксины. Считается, что при производстве и применении 1 млн. т хлорной продукции вносится до 1 т ПХДД и ПХДФ.

При осуществлении эколого-аналитического мониторинга особое внимание следует обращать на технологические процессы. Это связано с тем, что в зависимости от применяемых технологий преобладающими могут оказаться те или иные источники. Так, в последнее десятилетие большое внимание уделяется МСЗ. Исследования показали, что при сжигании 2,5 млн. т бытовых отходов образуется до 1,5 кг ПХДД и 2,0 кг ПХДФ. В США предприятия по сжиганию мусора выбрасывают в окружающую среду около 40 кг диоксинов в год. Япония сжигает 50 млн. т отходов в год, США - 28, Германия - 8. Только в Париже сжигается за год до 3 млн. т бытовых и промышленных отходов.

В странах Северной Европы диоксиновое загрязнение связано в первую очередь с работой целлюлозно-бумажных комбинатов и металлургических заводов, тогда как в Великобритании - с производством и применением полихлорфенолов. В России такие оценки имеются лишь для отдельных предприятий. Так, за годы производства гербицидов 2,4-Д, 2,4,5-Т и трихлорфенолята меди на Уфимском ПО "Химпром" вместе с продукцией было получено более тонны ПХДД и ПХДФ.

Ключевым вопросом мониторинга источников суперэкоотоксикантов является организация системы наблюдений за ними, прогнозирования воздействия на окружающую среду и человека. Эколого-аналитический мониторинг должен включать в себя как наблюдение непосредственно за источниками, так и за

местами хранения (захоронения) отходов. Это осуществляется, например, путем регулярного контроля за примесями суперэкоотоксикантов в источниках и отходах производства, их выбросами в природную среду. С учетом особой опасности источников суперэкоотоксикантов для каждого из них должны устанавливаться индивидуальные нормативы ПДВ и ПДС в зависимости от расположения по отношению к жилым районам, наличия выбросов других загрязняющих веществ, влияния условий рассеивания, рельефа местности, погоды и пр. Так, вокруг Челябинска и Магнитогорска ареалы рассеивания выбросов металлургических предприятий составляют 80-100 км². Они характеризуются широким полиэлементным составом, преобладающими компонентами которого являются свинец, никель, медь, т.е. металлы, иницирующие рак легких. Наибольшее загрязнение при этом наблюдается в жилых районах вблизи предприятий, где поступление пыли достигает 900 г/км² в сутки, а коэффициент аномальности бенз(а)пирена составляет 20. Содержание в почве свинца в 17 раз и меди в 15 раз "превышает ПДК .

Наряду с контролем промышленных предприятий необходимо контролировать содержание стойких хлорорганических соединений (ПХБ, ДДТ, ГХЦГ и др.) в агроландшафтах. Последние являются одним из основных вторичных источников загрязнения окружающей среды этими веществами. Накопление ХОС в агроландшафтах явилось результатом масштабного и длительного применения в сельском хозяйстве ХОП. Так, обследование сельскохозяйственных территорий Прикубанской низменности показало, что прессинг на почвенный покров остаточных количеств ХОП соизмерим с нагрузкой промышленных загрязнителей. Особого внимания заслуживают повышенные содержания ПХБ и остатков ДДТ в почвах под отдельными сельскохозяйственными культурами и многолетними насаждениями, а также поля испарений, куда сбрасываются коммунальные и промышленные сточные воды, содержащие ХОС, ПАУ, канцерогенные металлы. После испарения воды на них образуются грязные слои почвы, легко сдуваемые в виде пылевой пудры даже небольшим ветром. В таких условиях частицы пыли могут попадать в

легкие и пищевод проживающих в данной местности людей и способствовать возникновению раковых заболеваний.

Наконец, необходим постоянный контроль за содержанием суперэкоотоксикантов в автомобильных выбросах. В России эта проблема стоит чрезвычайно остро. Хорошо известны города, где атмосферный воздух в наибольшей степени загрязнен выбросами автомобилей: Москва, Санкт-Петербург, Омск, Новосибирск, Уфа, Нижний Новгород, Ростов-на-Дону, Волгоград, Екатеринбург, Самара, Казань и др. Наряду с ПАУ выхлопные газы автомобильных двигателей содержат ПХДД и ПХДФ. Обычно они присутствуют на уровне следов. Исследования, выполненные в Швеции, показывают, что в выхлопах автомобилей, работающих на этилированном бензине, содержание ТХДД и ТХДФ может достигать 8 нг/кг топлива. Имеется много параметров, которые оказывают влияние на концентрацию диоксинов в выхлопных газах: состояние масла в двигателе, степень его изношенности, наличие присадок и др.

Тема 4. Общие вопросы аналитической химии суперэкоотоксикантов

Лекция 7

Природные матрицы являются одними из наиболее сложных (в том числе и по количеству анализируемых компонентов) объектов аналитической химии, особенно в тех случаях, когда необходимо определение суперэкоотоксикантов, присутствующих в следовых количествах. Кроме того, во многих ситуациях анализ не ограничивается решением традиционных аналитических задач ("чего и сколько"), а требуется ответить на не менее важные вопросы об источниках и путях попадания загрязнителей в окружающую среду. Проблемам определения суперэкоотоксикантов и ранее не уделялось много внимания, т.к. такой анализ играет важную роль при решении задач санитарии и охраны труда в атомной и

химической промышленности, в контроле качества пищевых продуктов и фармацевтических препаратов, чему посвящена обширная литература. Однако большинство работ этого плана мало отличается от обычного определения примесей на уровне микро- и ультрамикроконцентраций. Качественные изменения произошли при решении задач экологии, медицины и других областей человеческой деятельности. Именно тогда на основе достижений физических и физико-химических методов анализа, прежде всего хроматографии и масс-спектрометрии, сформировалась самостоятельная область аналитической химии - анализ суперэкоотоксикантов. В настоящее время аналитическая химия суперэкоотоксикантов имеет свои разработки по пробоотбору, выделению и разделению анализируемых компонентов, методам детектирования следовых количеств загрязнителей и др. Развитие этой области тем или иным образом оказывает воздействие и на другие дисциплины, вызывающие в настоящее время повышенный интерес со стороны широкой общественности, в частности на биохимию, клиническую химию и медицину, для которых проблема определения токсичных веществ на следовом уровне является весьма актуальной.

Все большее значение приобретает контроль суперэкоотоксикантов в пищевых продуктах и в продукции, выпускаемой фармацевтической промышленностью. Кроме того, для использования в производстве пищевых продуктов и лекарственных препаратов многие соединения должны иметь чрезвычайно высокую степень чистоты и проверяться на отсутствие высокотоксичных примесей. Так, согласно существующим стандартам, широко применяющаяся в качестве гербицида аминная соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты должна содержать не более 0,2 мкг/кг ТХДД, а любой новый лекарственный препарат должен изучаться с точки зрения его метаболизма.

Особенности анализа следовых количеств загрязняющих веществ

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 в концентрациях 0,1% и менее. С повышением требований к чистоте веществ и чувствительности аналитических методов нижняя граница определяемых концентраций для большинства соединений заметно снизилась. В общем случае за следовые принимают концентрации веществ в диапазоне от миллионных долей (10^{-4} %) и ниже. В приложении 1.2 приведены сокращенные обозначения и единицы измерения для концентраций, наиболее часто применяющихся в анализе суперэкоотоксикантов. Из чисто практических соображений иногда концентрацию выражают в весьма произвольных единицах, например, содержание диоксинов в пг/год, а ПАУ - в нг/чел.

Не следует также путать анализ следовых количеств с анализом ультрамикро- и микрометодами. В последнем случае имеют дело с малыми количествами веществ, концентрация которых относительно велика. Эти методы могут быть применены только после предварительного выделения следовых компонентов из матрицы и их концентрирования.

Следовые компоненты могут быть чисто органическими (ПАУ, ХОС, ПХБ, ПХДД) или неорганическими (радионуклиды, тяжелые металлы), либо иметь смешанный состав (металлоорганические соединения, комплексы металлов с органическими лигандами, белками, ДНК и др.). Заметим, что последние играют важнейшую роль в биологии, но для их определения на уровне следовых количеств обычно применяют специфические биохимические методы.

До недавнего времени в анализе следовых количеств основное внимание уделялось определению неорганических соединений. Однако в последние годы возросло число работ, в которых рассматриваются вопросы анализа следовых количеств органических веществ. Признанием необходимости широкого внедрения методов их определения явилось принятие нормативно-технических документов, регламентирующих требования к организации и проведению эколого-аналитического мониторинга органических суперэкоотоксикантов.

Введение этих документов в действие в конечном итоге базируется на умении химиков-аналитиков точно идентифицировать и определять токсичные органические соединения на уровне следовых количеств в самых различных природных матрицах. Взаимосвязь анализа следовых количеств с требованиями практики прослеживается в судебной химии, а также в вопросах контроля качества фармацевтических препаратов. При этом приходится определять содержание различных соединений на уровне нанограммов и ниже в 1 мл плазмы крови или мочи.

Основные трудности в анализе следовых количеств органических суперэкоотоксикантов связаны с тем, что для большинства соединений практически отсутствуют типовые схемы, аналогичные схемам разделения и концентрирования, применяемым в анализе следовых количеств неорганических соединений. В лучшем случае можно применять типовые схемы их разделения на группы. Классическим примером может служить схема разделения ХОС методом колоночной хроматографии на силикагеле. Однако добиться полного группового разделения, как правило, не удастся. Полнота разделения зависит от характеристик сорбентов, способов модификации поверхности, условий ее активирования и т.д.

Другой проблемой является отсутствие методов, в одинаковой мере специфичных и чувствительных для соединений различных классов. Разработанные в последнее время приборы (например, с масс-спектрометрическими детекторами) частично снимают эту проблему, хотя чрезвычайно дороги и могут обслуживаться лишь специалистами самого высокого уровня. Ряд компонентов (ПХДД, ПХДФ, ПХБ и др.) удастся идентифицировать только благодаря применению взаимно дополняющих методов, например газо-жидкостная хроматография - масс-спектрометрия (ГЖХ-МС), газо-жидкостная хроматография - фурье-спектроскопия в инфракрасной области (ГЖХ-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

такая информация легко может быть получена методом ГЖХ-ИК-ФС.

Заметим также, что хотя в последние годы достигнут большой прогресс в совершенствовании инструментальных методов анализа и приборного обеспечения, пока не разработаны методы, которые позволили бы определять следовые количества высокотоксичных загрязнителей непосредственно в матрице без предварительного разделения и концентрирования.

Из-за высокой токсичности органических суперэкоотоксикантов результаты анализов, как правило, являются основой для принятия тех или иных решений. Даже небольшие отклонения в концентрациях указанных ингредиентов могут быть чрезвычайно опасными. Поэтому при определении уровней загрязнения природных объектов и пищевых продуктов суперэкоотоксикантами необходимо располагать объективными критериями оценки правильности результатов аналитических измерений. Такие критерии подробно описаны в литературе. С учетом того, что обеспечение достоверности химико-аналитической информации в случае органических суперэкоотоксикантов 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, планирование качества химического анализа.

Методы скрининга в анализе суперэкоотоксикантов

Поскольку анализ следовых количеств веществ чрезвычайно дорог, очень часто появляется необходимость в быстрых и достаточно простых методах обнаружения органических суперэкоотоксикантов. В таких случаях применяют методологию скрининга, которая допускает неправильные положительные результаты, но полностью исключает неправильные отрицательные результаты. При этом пробы, давшие положительный результат, анализируются далее с применением более совершенных и чувствительных методов, в то время как отрицательные результаты скрининга принимают без дополнительной

проверки. Таким образом удастся значительно сократить объем работы и удешевить стоимость аналитического контроля.

Обязательным условием скрининга является наличие положительного аналитического сигнала в тех случаях, когда загрязняющее вещество присутствует в пробе на уровне ПДК. Так, в качестве примера скрининга можно привести изучение 419 образцов молока на содержание афлатоксинов, из которых 19% дали положительную реакцию. Более тщательное исследование с помощью хромато-масс-спектрометрии подтвердило наличие афлатоксинов в молоке. В этом плане интерес представляют методы иммунохимического анализа, которые имеют высокую чувствительность и дают положительную реакцию в присутствии большинства суперэкотоксикантов на уровне 10^{-12} - 10^{-9} г/л. Надежность результатов скрининга повышается при использовании двух независимых методов, например иммунохимического анализа и тонкослойной хроматографии (ТСХ). В отдельных случаях, например при анализе биологических объектов, в которых содержание определяемых компонентов относительно высокое, метод ТСХ дает вполне удовлетворительные результаты. Однако в силу низкой разделяющей способности тонкого слоя сорбента ТСХ обычно используется в сочетании с другими, более эффективными методами анализа.

Если различные методы дают противоречивые данные, то их проверяют с помощью более селективных и чувствительных методов и приборов. Следует заметить, что различия могут быть связаны и с "залповыми" выбросами загрязнителей. Приведенные факты безусловно необходимо учитывать, однако сама возможность возникновения таких ситуаций заставляет обратить внимание на следующие моменты в организации скрининга суперэкотоксикантов в природных средах.

Во-первых, подобные анализы (учитывая их массовость и возможность снижения достоверности результатов вследствие субъективных факторов) должны быть максимально автоматизированы, как, например, при применении автоматических иммуноферментных анализаторов.

Во-вторых, полученные результаты являются ориентировочными и не могут служить в качестве справочных, предназначенных для заполнения баз данных. Наиболее "опасными" с этих позиций представляются характеристики загрязнений различных объектов, полученные с помощью методов скрининга. Основопологающим условием для объективной оценки состояния загрязнения окружающей среды является получение достоверных и сопоставимых аналитических данных. При этом качество информации определяется не числом проанализированных образцов, а тем, насколько эффективны, точны и сравнимы между собой методы отбора и анализа проб.

Третий аспект проблемы тесно связан с планированием выполнения тех или иных анализов и в еще большей степени - с характером использования полученных данных. Вполне реальна ситуация, когда вследствие разделения функций отдельных специалистов, планирующих и осуществляющих исследования, их результаты остаются неизвестными конкретным исполнителям, что может привести к ошибочным выводам. При всей необходимости дифференциации, появление промежуточных звеньев отрицательно сказывается на правильности интерпретации полученных данных.

Именно из-за разделения стадий постановки задачи и ее осуществления при организации скрининга суперэкотоксикантов следует различать результаты разведочного и подтверждающего анализов. Только при надежной идентификации заранее известных или предполагаемых загрязнителей возможен оперативный контроль за их содержанием в природных средах. Отсутствие такой информации переводит задачу из сферы контроля в ранг разведочного анализа. В любом случае рекомендуется осуществлять контроль суперэкотоксикантов на уровне пикограммов на 1 г и ниже.

При скрининге применяются тщательно отработанные методы анализа, в том числе качественные и полуколичественные, например цветные реакции в индикаторных трубках. В последних газообразную пробу пропускают через слой сорбента, модифицированного селективным реагентом. Микрограммовые количества ДДТ и альдрина в растениях можно обнаружить по окрашенным

пятнам на индикаторной бумаге, пропитанной 1%-ным раствором о-толуидина в ацетоне: достаточно выдержать влажный срез растения в контакте с бумагой в течение 30 с. Следует заметить, что в настоящее время ощущается большая потребность в достаточно простых и чувствительных методах определения высокотоксичных веществ.

Оценка качества результатов анализа

В основе любого заключения о сложившейся экологической ситуации и тенденции ее изменения (улучшения или ухудшения) лежит информация. В подавляющем большинстве случаев источником такой информации являются результаты аналитических измерений. В зависимости от поставленных задач аналитические измерения могут осуществляться в следующих целях:

- для контроля происходящих в окружающей среде изменений и выявления вызвавших их причин;
- для получения вторичной информации, основанной на результатах наблюдений или контроля;
- для прогнозирования тенденций изменения экологической ситуации на локальном, региональном, федеральном и глобальном уровнях.

Чтобы достичь сформулированных целей аналитическая информация должна быть достоверной в качественном и в количественном аспектах, т.е. адекватно отражать содержание контролируемого вещества в объекте анализа. Неправильная информация недопустима для веществ, присутствие которых даже на уровне ультрамикрореконцентраций должно быть сведено к минимуму.

Необходимость ответа на вопросы об источниках их поступления накладывает на экоаналитическую информацию дополнительные требования в части ее достоверности и обоснованности. Для того чтобы подтвердить или опровергнуть наличие загрязнения, необходимо располагать объективными критериями, гарантирующими качество результатов анализа.

Результат анализа в эколого-аналитическом контроле дает ответ на вопрос,

превышает ли найденная концентрация загрязнителя предельно допустимую или же отвечает гарантированному уровню. При этом информация выдается в виде интервальной оценки ($C \pm D$) содержания контролируемого вещества, где $C = 2(C_s/p)$ -среднеарифметическое совокупности C_s ; D - доверительный интервал. Формирование значения D , характеризующего степень достоверности (точность) результатов анализа, происходит путем суммирования погрешностей на всех стадиях (схема 10). В связи с этим возникает необходимость выявления стадий, вносящих наибольший вклад в суммарную погрешность. На основании детального изучения большого массива аналитической информации сделан вывод, что основным фактором, влияющим на достоверность результатов анализа, независимо от используемой методики и способа регистрации аналитического сигнала, является 1 стадия пробоотбора, причем погрешность определений, обусловленная пробоотбором, может достигать сотен процентов.

Во многих случаях (например, при отборе проб промышленных выбросов или воздуха в местах с интенсивным автомобильным движением) погрешность пробоотбора обусловлена сложностью объектов контроля. В этом случае содержание определяемого компонента характеризует средние величины за время отбора пробы, тогда как локальные флуктуации ; концентраций за этот период могут изменяться на 1-2 порядка.

Следовательно, снижение уровня погрешности при пробоотборе является главной предпосылкой для получения надежных данных при осуществлении эколого-аналитического мониторинга. Оценка адекватности отобранной пробы контролируемому объекту настолько сложна, что в подавляющем большинстве методик при оценке погрешности определений а priori предполагается правильность пробоотбора. Суммарную ошибку связывают только с процедурами пробоподготовки и анализа пробы. Для решения указанной проблемы применяют следующие подходы:

- использование более совершенных систем пробоотбора, гарантирующих погрешность на уровне погрешности методики анализа;
- выполнение измерений без отбора проб (например, в проточных системах),

что позволяет непрерывно следить за изменением концентрации загрязняющих веществ в природных средах.

Определенная информация о качестве аналитической системы может быть получена также путем систематической проверки каждой стадии. Для этой цели прежде всего проверяют конечную стадию. Затем изучают стадию, предшествующую конечной, и так поступают до тех пор, пока не будет проверена вся схема. Такой подход весьма трудоемок, требует от специалистов больших затрат времени, специальных навыков и умения, широкой научной эрудиции и подготовки. Поэтому существует тенденция к применению ограниченного числа тщательно проверенных методик (например, стандартных методик EPA в США).

Другое важное требование к аналитической информации - ее сопоставимость. Это требование напрямую связано с необходимостью использования данных, получаемых в различных лабораториях, причем их сопоставимость во многом зависит от погрешности анализа. Если точность результатов не одинакова, то сопоставлять их (а тем более делать выводы) весьма опасно. Так, в 1992 г. при оценке загрязнения источников водоснабжения Уфы диоксинами была сопоставлена аналитическая информация шести лабораторий. Результаты были сопоставимы только на качественном уровне, поскольку использованные методики не имели метрологически аттестованных значений погрешности.

Надежность аналитической информации в случае суперэкоотоксикантов напрямую зависит также от применения специфических средств обеспечения качества результатов химического анализа. В частности, если случайные погрешности рассчитываются по результатам анализов образцов с неизвестной концентрацией определяемого компонента с помощью методов математической статистики, то для оценки систематических погрешностей, как правило, необходимы образцы известного состава. Для большинства органических суперэкоотоксикантов нет стандартных образцов состава в матрицах природного происхождения, поскольку трудно гарантировать их достаточную стабильность "Стандартный эталонный материал" определяют как материал, к которому для

обеспечения точности и воспроизводимости результатов анализа должны быть применены три метода измерения: точный, эталонный и независимый. В случае следовых количеств органических суперэкоотоксикантов адекватные методы анализа обычно отсутствуют. Поэтому для указанных соединений приходится ограничиваться стандартными (эталонными) веществами необходимой чистоты, которые применяются для градуировки аппаратуры или проверки метода измерения (образец-добавка). Процесс измерения контролируют добавлением известного количества вещества-добавки к анализируемой пробе (метод внутреннего стандарта). Однако в этом случае возможны неопределенности :

- не гарантирована идентичность зависимостей аналитического сигнала от концентрации вещества, присутствующего в исходной матрице, и добавки;
- зависимостью погрешности результатов определения от концентрации. При использовании образцов-добавок для получения надежных результатов необходимы серьезные химические и методические исследования.

Наконец, при отсутствии образца-добавки последний заменяют веществом (суррогатом), которое в процессе измерения ведет себя одинаково или очень похоже на определяемый компонент. Выбор суррогатов требует тщательной методической проработки. Наиболее распространены среди них меченые изотопами соединения, например ПХДЦ, ПХДФ, ПХБ и ПАУ на основе ^{13}C , применяемые в хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения.

Следует заметить, что оценка результатов, полученных при использовании образцов-добавок и суррогатов, помимо специальных знаний требует осторожности, поскольку в этом случае нельзя экстраполировать выводы на неисследованный диапазон содержаний. Измерения действительны только в интервале концентраций добавок. Не надо забывать, что и для стандартных образцов состава смещение результатов отсутствует только при работе в заданном диапазоне содержаний.

Очень часто при проведении анализа возникает необходимость в градуировочных стандартах различной концентрации. Последние готовятся

самими исследователями из эталонных материалов или веществ и не предназначены для использования в других лабораториях. Обычно их готовят из концентрированных растворов разбавлением до требуемой концентрации. Однако эта операция становится проблематичной, если необходим раствор исследуемого соединения в следовых концентрациях. Аналогичная ситуация характерна, например, для растворов большинства хлорсодержащих пестицидов, которые плохо растворяются в воде. В таких случаях растворимое вещество осаждают на носителе, например силикагеле, путем испарения раствора пестицида в другом растворителе, например гексане, в присутствии носителя. Затем через колонку с силикагелем пропускают воду. Благодаря большой удельной поверхности силикагеля вода быстро насыщается растворимым веществом. Этот метод предложен для приготовления стандартных растворов ПАУ и ПХБ.

Следует учитывать и изменение концентрации стандартных растворов во времени. Исследования показали, что концентрация стандартных растворов многих инсектицидов 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.

Иногда возникает необходимость в твердых стандартных образцах, содержащих следовой компонент в известной концентрации (например, при анализе почв). Для приготовления твердых стандартов упаривают досуха раствор, содержащий матрицу и определяемое вещество, а сухой остаток гомогенизируют. Можно также прибавить раствор следового компонента к сухой матрице, смесь высушить 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 получения достаточно чистых искусственных матриц, не содержащих следового компонента.

Поэтому при определении следовых количеств органических суперэкоотоксикантов 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 определяемого вещества будет извлечено и определено. Если же извлечение неполное, то метод в принципе позволяет учесть потери. Однако воспроизводимость метода не очень высока, поскольку искомая концентрация определяется по разности двух измерений, для каждого из которых характерна та или иная погрешность.

Вторая методика применяется главным образом для контроля потерь на стадии пробоподготовки. Для этого к гомогенизированному образцу добавляют меченый стандарт определяемого компонента (^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O и др.). Особенно ярко изотопные эффекты проявляются в масс-спектрометрии, хотя при большом количестве тяжелых атомов в молекулах возможно их полное отделение от немеченых соединений даже в условиях газожидкостной хроматографии.

По третьей методике к анализируемому образцу добавляют известное количество суррогата. Эту методику, например, используют при анализе лекарственных препаратов. Ее успех зависит от сходства поведения 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 органических суперэкоотоксикантов часто нет и одного достаточно надежного метода определения, анализ образца в нескольких лабораториях становится необходимым условием, предшествующим принятию решения. Он проводится также в тех случаях, когда необходимо определить реальную воспроизводимость методики или изучить изменчивость результатов анализа. Иногда межлабораторный эксперимент осуществляется на добровольной

основе для выяснения уровня химико-аналитической компетентности. В частности, в межлабораторном сравнении методов определения ХОП на международном уровне приняли участие ведущие организации стран восточно-европейского региона, выполняющие анализы проб в сети национальных фоновых станций. В последнее время межлабораторный эксперимент начинает заменять процедура аккредитации лабораторий. Для подтверждения компетентности лаборатории и ее аккредитации необходимо наличие:

- помещений и условий для анализа;
- соответствующего оборудования и реактивов;
- квалифицированного персонала;
- стандартов, методик и другой документации;
- стандартных образцов;
- руководства по качеству с изложением системы обеспечения качества анализа;
- положительных результатов при экспериментальной проверке компетентности лаборатории.

Организации работы по обеспечению качества результатов анализа (образцовая лабораторная практика) - в это понятие входят все факторы, влияющие на качество работы химика-аналитика. Руководство по обеспечению качества должно распространяться на все структуры лаборатории и применяться во всех методиках анализа. Составной частью образцовой лабораторной практики (ОЛП) является систематическая проверка и корректировка документации по обеспечению качества на основании опыта ее использования, а также новых данных науки и техники. При использовании принципов ОЛП существенно облегчается внутрилабораторный и межлабораторный контроль, поскольку устанавливаются единые правила анализа и регистрации данных. Тем самым обеспечивается такая же надежность результатов, как и при аттестации методик. Конечно, в документах не обязательно фиксировать все мелкие детали, но оптимальный вариант наиболее важных операций должен быть записан подробно. В частности, должны быть разработаны инструкции по

работе со стандартными веществами, предусматривающие регистрацию данных об их свойствах, дате получения, способах обращения с ними и хранения. С учетом высокой токсичности большинства соединений данного класса следует иметь также инструкции по способам захоронения стандартных и исследуемых веществ, чтобы не допустить их вредного воздействия на человека и природную среду.

При необходимости смешения, разведения, суспендирования или растворения анализируемых или эталонных веществ должны быть разработаны инструкции, предусматривающие проверку гомогенности стандартных растворов и стабильности анализируемых и эталонных веществ в различных матрицах, а также периодическую проверку концентраций веществ в этих материалах.

Так как при анализе следовых содержаний органических суперэкоотоксикантов приходится работать как с обычными, так и с ультрамикрoконцентрациями определяемых веществ, в лаборатории должны быть предусмотрены рабочие помещения по крайней мере четырех типов. Первое предназначается для подготовки и первичной обработки образца: измельчения, гомогенизации и т.д. Во втором помещении выполняются все работы по обогащению анализируемого компонента: экстракция, колоночная хроматография, сорбционная очистка и др. В третьем помещении размещается точное и чувствительное оборудование, в том числе аналитические весы, электронные и оптические приборы. В этом помещении не разрешается выполнять никакие химические операции. Четвертое помещение предназначается 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 эколого-аналитической информации определяется прежде всего тем, насколько эффективны, точны и сравнимы между собой методы отбора проб и анализа природных объектов. 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 последующая задача заключается в улучшении метрологических характеристик метода, их сравнении с другими, т.е. она носит исследовательский характер.

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

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

Последние особенно характерны для современных приборов, сделанных с применением цифровой технологии, в которых влияние случайных погрешностей сведено до минимального уровня, а доминируют погрешности, характерные для детектора. Так, фурье-спектрометры генерируют сигнал, подчиняющийся с хорошим приближением распределению Пуассона. Наиболее

распространены так называемые "хвостовые" распределения, которые в основной массе являются нормальными, но содержат "грязные" значения, отклоняющиеся от нормального распределения. Для их характеристики рекомендуют численные методы, робастную или непараметрическую оценку. В частности, метод Монте-Карло позволяет осуществлять моделирование различных вероятностных процессов. Однако численные методы не получили пока широкого распространения в аналитической химии. Робастную же оценку (например, метод 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. последние должны "сопротивляться" нарушениям классических предпосылок. Другими словами, контролируют те экспериментальные факторы, 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 в основном связаны с традициями в образовании химиков-аналитиков.

В анализе органических суперэкоотоксикантов важно также четко понимать значение терминов "предел обнаружения", "предел определения" и "чувствительность".. Например, метод часто называют чувствительным, подразумевая низкий предел обнаружения. Другие авторы этим термином обозначают минимальное количество определяемого компонента, которое можно определить при заданном относительном стандартном отклонении. Предел обнаружения характеризуют как концентрацию, ниже которой трудно определить, какой из компонентов присутствует в пробе.

Отметим, что до недавнего времени предел обнаружения называли чувствительностью. Предел определения аналогичен пределу обнаружения, рассмотренному выше. Однако в этом случае существенно увеличивается надежность оценки. Поскольку при анализе суперэкоотоксикантов результат

должен быть максимально близким к истинному, выборочное стандартное отклонение должно быть во много раз меньше этого значения. При этом предел определения находится как низшее значение определяемой концентрации, для которого относительное стандартное отклонение не превышает 10%. Чувствительность - это способность метода реагировать на изменение содержания определяемого компонента, если между сигналом детектора и концентрацией последнего существует зависимость, называемая градуировочной функцией: при линейности градуировочной зависимости чувствительность определяется ее наклоном:

Для оценки методов и методик анализа суперэкоотоксикантов кроме перечисленных выше применяют и другие показатели эффективности, которые отражают особенность поставленной задачи. Так, в практической деятельности широко применяются качественные понятия селективности и специфичности. Они отражают степень мешающего влияния матрицы на определение исследуемого компонента по данной методике. При этом специфичность рассматривают как предельную селективность, понимая под этим отсутствие каких-либо мешающих влияний.

Изучение метрологических характеристик методов, применяемых в анализе суперэкоотоксикантов, является одной из важнейших задач современной экоаналитической химии. Такие исследования позволяют оценить возможности различных методов и в зависимости от поставленной цели выбрать оптимальный метод анализа.

Тема 5. Методы отбора проб суперэкоотоксикантов Лекция 8

Успехи в решении задач эколого-аналитического мониторинга органических суперэкоотоксикантов во многом зависят от эффективности аналитического контроля. Для получения достоверной и надежной информации о содержании

загрязняющих веществ пробоотбор должен производиться так, чтобы анализируемые образцы были типичными для природных объектов. Представительными являются такие пробы, в которых содержание определяемых ингредиентов не изменяется при отборе проб, их хранении и транспортировке к месту анализа, т.е. отношение матрицы к анализируемым компонентам должно оставаться постоянным как в общей массе исходного материала, так и во взятой пробе. Изменение состава матрицы во времени может происходить, например, из-за переменного состава воды в реке или флуктуации состава дымовых газов промышленных предприятий.

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

Вследствие низких уровней концентраций большинства суперэко-токсикантов в природных объектах очень часто в процессе отбора проб определяемое вещество приходится отделять от матрицы с целью его концентрирования (например, при отборе проб из воздуха на твердые сорбенты). В этом случае не выполняется требование о постоянстве соотношения компонентов матрицы и анализируемого вещества во время пробоотбора. Применение комбинированных методов требует специальных исследований в каждом конкретном случае и не может быть рекомендовано для матриц неизвестного состава. Такого рода приемы полезны при отборе проб из

воздуха; только в исключительных случаях отбирают большую пробу и хранят ее в резервуаре для последующего анализа. Иногда данная методика применяется при отборе проб воды, чтобы не транспортировать ее от места отбора проб до лаборатории.

Таким образом, во всей процедуре пробоотбора критическим параметром является репрезентативность пробы, т.е. ее соответствие составу исходного материала. Однако при определении органических суперэкоотоксикантов, содержащихся в следовых количествах в образце, 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 важный прием широко используется в статистических процедурах с применением классического дисперсионного анализа. При этом представительность и оценка однородности пробоотбора обеспечиваются планом отбора проб и способом их рандомизации, т.е. возможностями попадания определяемого вещества в пробу. В последнее время для прослеживания за однородностью проб и воспроизводимостью методов пробоотбора во времени широко используются контрольные карты.

.

Отбор проб из воздуха

Допущенные при отборе проб ошибки могут полностью исказить результаты химического анализа. Поскольку в воздухе промышленных районов и производственных помещений содержится до нескольких сотен соединений различных классов, в том числе неорганические и органические газы, летучие органические соединения, аэрозоли, мелкодисперсные твердые частицы и др., универсального способа пробоотбора, позволяющего улавливать из воздуха загрязняющие вещества в различных агрегатных состояниях, не существует. Наибольшие методические трудности возникают при отборе проб органических суперэкоотоксикантов, так как основная часть их находится в воздухе одновременно в газообразной и аэрозольной фазах и содержится в очень низких концентрациях. Большинство аналитиков применяют для отбора проб воздуха

одновременно фильтры и сорбенты. При этом определяемое вещество вместе с пылью частично осаждается на фильтре, а частично улавливается сорбентом. Благодаря своей простоте этот прием широко применяется в анализе следовых количеств органических суперэкоотоксикантов.

При отборе проб на содержание диоксинов с помощью высокообъемных пробоотборников для отбора аэрозолей воздух сначала пропускают через фильтры из стекловолокна или вату из кварцевого стекла, а затем для поглощения газообразной фазы через патроны с сорбентами (пенополиуретан, смола XAD-2, силикагель, этиленгликоль и др.). Скорость прокачки 0,25-0,50 м³ /мин, объем проб 350-2000 м³. Указанные сорбенты позволяют эффективно (80 -100%) улавливать из воздуха газообразную фазу, которая извлекается из ловушки экстракцией толуолом в течение 12-48 ч. Иногда для извлечения проб применяют бензол, хлористый метилен, петролейный эфир или смесь гексан-ацетон. Степень извлечения возрастает при ультразвуковой обработке образцов во время экстракции.

За рубежом для улавливания аэрозольных частиц большое распространение получили многослойные фильтры из стекловолокна фирм "Сарториус" и "Ватман", керамики, фторопласта, полиамида, полисульфонов, полиакрилонитрила.. Они практически полностью задерживают частицы с размерами от 0,1 до 0,2 мкм. В России для этих целей в основном применяются фильтры Петрянова (ФПП) из ультратонких волокон поливинилхлорида, устойчивые в агрессивных средах и хорошо растворяющиеся в органических растворителях. Они гидрофобны, имеют малое сопротивление и даже при высоких скоростях фильтрации (более 1 м/с) улавливают 90% аэрозолей с размером частиц 0,3 мкм и выше. Высокая эффективность улавливания (даже в нанограммовых количествах) характерна для пробоотборных устройств, рабочим элементом которых является стеклоткань, покрытая полиэтиленгликолем.

Методика отбора проб в населенных пунктах основана на улавливании бенз(а)пирена аэрозольными фильтрами из ткани ФПП-15 или АФА-ХП-20 с по-

верхностью 36 см^2 и расходом воздуха соответственно 100 и 50 л/мин при концентрациях определяемого компонента от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-7} \text{ мг/м}^3$. Разовые пробы отбирают в течение 20-30 мин, а суточные - непрерывно в течение суток или дискретно по 20-30 мин на один фильтр не менее 4 раз в сутки. Пробы в сильно загрязненной атмосфере (на промплощадках коксовых батарей, установок по крекингу тяжелых нефтяных остатков и др.) отбирают на два сложенных вместе фильтра АФА-ХП-20 с расходом воздуха 5 л/мин. Отбор проб воздуха фоновых районов проводят на фильтры с поверхностью $200\text{-}300 \text{ см}^2$ и расходом воздуха $6\text{-}60 \text{ м}^3/\text{час}$, обеспечивающим объем пробы $100\text{-}1000 \text{ м}^3$ в сутки при концентрациях бенз(а)пирена $10^{-5} - 10^{-9} \text{ мг/м}^3$.

При подготовке фильтров к отбору проб их выдерживают в открытых пакетах в течение суток в эксикаторе с осушителем. Затем извлекают из пакета, взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 мг и снова помещают в пакет. Хранят фильтры в сухом помещении при комнатной температуре и в условиях, исключающих попадание на них пыли и загрязняющих веществ. Из каждой партии по три неэкспонированных образца направляют в лабораторию для определения фонового содержания бенз(а)пирена в фильтре.

Фильтровентиляционные установки для отбора проб размещают на открытой площадке таким образом, чтобы входное отверстие находилось на высоте 1,7-2,0 м и было ориентировано вверх, что исключает влияние направления и скорости ветра на эффективность пробоотбора. При подготовке фильтровентиляционных установок к работе фильтры пинцетом извлекают из упаковки, накладывают на сетку фильтродержателя марлевой основой вниз и закрепляют прижимным устройством. После окончания пробоотбора операцию выполняют в обратном порядке, сворачивают фильтры экспонированной частью внутрь, упаковывают в маркированные пакеты и переносят в стеклянную банку с герметичной пробкой. Хранят пробы в холодильнике. Фильтры обеспечивают практически количественное улавливание неорганических компонентов, тогда как органические соединения, имеющие значительно большую упругость пара, могут частично теряться. В почве, обработанной ХОП, концентрация последних с

течением времени понижается не только вследствие химических превращений, но и из-за их испарения, т.е. частично пестициды переходят в газовую фазу. Для всех случаев определения ХОП данные, полученные при отборе проб только с применением фильтров, следует считать заниженными. Этот вывод справедлив и для ПАУ. В частности, в образцах пыли из воздуха, отобранных летом, по сравнению с зимними пробами содержание бенз(а)-пирена заметно меньше, что объясняется его испарением при более высоких летних температурах (соответственно 2 и 8 нг/м³). Анализ наиболее важных причин потерь ПАУ, ХОП и ПХБ при пробоотборе из атмосферы рассмотрен в работах.

Одним из распространенных и удачных методов извлечения органических микропримесей из атмосферы и промышленных выбросов является сорбция на твердых сорбентах (активированный уголь, силикагель, полисорбы, порапаки, хромосорбы, амберлиты, тенаксы и др.). Особую роль при этом играет выбор сорбента, который должен быть гидрофобным, химически инертным, механически прочным, хорошо адсорбировать анализируемые компоненты, сохранять сорбционные свойства в течение длительного времени, быть дешевым, легко доступным и др. (таблица 14).

Однако ни один из наиболее распространенных сорбентов не отвечает всем требованиям, предъявляемым к веществам, используемым для отбора газовоздушных проб. Обычно выбор сорбента определяется спецификой поставленной задачи. Так, тенакс (поли-2,6-дифенилфенилен) поглощает из воздуха большинство приоритетных органических загрязнителей с широким диапазоном температур кипения (до 250-300 °С) и имеет высокую термостабильность (до 450 °С), так что сконцентрированные примеси легко можно извлечь из сорбента методом термодесорбции. Однако он плохо сорбирует низкомолекулярные соединения. В этих случаях применяют многослойные ловушки, заполненные слоями нескольких полимерных сорбентов, активированного угля, силикагеля или графитированных саж и др.

Ловушка для извлечения летучих органических соединений неизвестного состава содержит тенакс, хромосорб 106 и амберсорб ХЕ - 340. Трехсекционная

трубка (длина каждой секции 5 см) с этими сорбентами более чем на 88% задерживает все летучие органические вещества. При этом хромосорб и амберсорб сорбируют низкомолекулярные примеси, которые плохо удерживает тенакс.

Среди сорбционных ловушек органических примесей из загрязненного воздуха достаточно популярны пробоотборные устройства на основе активных углей. Обычно они представляют собой стеклянную трубку длиной 5-6 см и внутренним диаметром 4-5 мм, которая содержит около 100 мг адсорбента в передней (фронтальной) и 50 мг в задней секциях, разделенных пенополиуретановой пробкой. Активные угли являются хорошими сорбентами для многих приоритетных неполярных органических загрязнителей (хлоруглеводороды, ПАУ, углеводороды и др.) с температурой кипения 200-260 °С (таблица 15). Эффективность извлечения этих соединений из воздуха составляет 80-100%, а сорбционная емкость может достигать сотен мг/г. Однако сконцентрированные на активных углях примеси удерживаются очень прочно и их практически невозможно десорбировать при нагревании. Чаще всего для этих целей применяют экстракцию органическими растворителями. Кроме того, сорбционные свойства углей заметно понижаются при увеличении влажности воздуха. Серьезную конкуренцию сорбции определяемых компонентов могут составить и сопутствующие примеси, поскольку активные угли хорошо адсорбируют углеводороды и их производные. Поэтому они используются при пробоотборе ароматических и хлорированных углеводородов, причем для предотвращения разложения последних сорбент обрабатывают парами HCl.

Из других углеродных сорбентов распространены синтетические угли с регулярной структурой: карбопаки, карбосивы и карбосферы, получаемые модификацией графитированной сажи.. По физическим характеристикам они похожи на природные угли. Однако десорбция примесей в этом случае происходит несравненно легче.

Как и активные угли, способны эффективно извлекать из воздуха примеси

вредных веществ силикагели различных марок, представляющие собой обезвоженную кремниевую кислоту (табл. 5.2). Однако полярная поверхность силикагелей, содержащих гидроксильные группы, хорошо сорбирует влагу, что может привести к их дезактивации и проскоку определяемых соединений. Высокая гидрофильность силикагелей ограничивает их применение, хотя в сухом воздухе они являются эффективными сорбентами и удобны для избирательного поглощения ХОС, хлорфенолов, нитрозаминов и других полярных соединений. При этом сорбционная способность силикагелей к указанным веществам несколько выше, чем активных углей и полимерных сорбентов. Оптимальным является использование силикагелей с диаметром пор от 0,3 до 2 нм и удельной поверхностью 100-200 м²/г при плотности 0,7-0,8 г/см³. Извлечение определяемых компонентов из концентрационных трубок с этим адсорбентом осуществляют с помощью экстракции полярными растворителями, которые хорошо десорбируют полярные вещества.

В последнее время повысился интерес к химически модифицированным кремнеземам (ХМК), которые представляют собой матрицу диоксида кремния с присоединенными к ней алкильными или иными группами. В настоящее время налажено промышленное производство сорбционных патронов, заполненных ХМК. Повышенное внимание к ним объясняется тем, что свойства поверхности, контактирующей с газообразной средой, из которой извлекаются определяемые компоненты, совершенно отличны от свойств исходного кремнезема. Изменив природу модифицирующего слоя, можно изменить характер взаимодействия сорбент-сорбат от полностью неспецифического (для привитых алкильных групп) до сильного электростатического (для ионов). Поэтому ХМК пригодны для концентрирования широкого круга веществ, причем можно выбрать такой сорбент, который будет избирателен только к определенному классу соединений или даже к отдельному веществу.

ХМК удобны для сорбции из воздуха пестицидов, ПАУ и других высококипящих органических соединений. Для этих целей применяются кремнеземы с привитыми оксидипропионитрильными, н-октильными,

фенилизоцианатными и некоторыми другими группами. Их достоинством является возможность количественного элюирования сконцентрированных соединений небольшим объемом растворителя, в частности при определении ХОП, которые сорбируются из воздуха в патронах с дурапаком GC (поросил С, модифицированный н-октанолом) или дурапаком F (поросил С, модифицированный фенилизоцианатом). При этом степень извлечения указанных примесей составляет 88-96%, в то время как обычные сорбенты (активный уголь, силикагель и оксид алюминия) непригодны для этих целей. Сорбционные патроны с 0,1 г дурапака F (50 x 3 мм) после 8 ч непрерывного пробоотбора обеспечивают извлечение 95% ХОП. Применение сорбентов типа дурапака во влажной атмосфере или вблизи поверхности воды может привести к разрушению привитого слоя, поскольку он содержит гидролитически непрочные связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$. В этом случае целесообразно использовать ХМК, в которых модифицирующие группы связаны с матрицей связями $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}-$ или $-\text{Si}-\text{C}-$, имеющими высокую гидролитическую устойчивость.

Для поглощения ХОП и ПХБ из воздуха 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), предварительно активированные прокаливанием при 300-350 °С в течение 8 ч. Эти сорбенты практически полностью поглощают газообразные фракции высокохлорированных бифенилов и ХОП, а аэрозольная фаза улавливается на фильтрах марки АФА-ХП(ВП)-20 (фильтроткань ФПП). Фильтр и сорбент располагают последовательно друг за другом, причем минимальная высота слоя сорбента должна быть не менее 10 мм (около 20 см³) при скорости прокачки воздуха 80-120 л/мин. В зависимости от марки сорбента максимальный объем пробы может достигать 300-500 м³.

Пористые полимерные сорбенты используют для пробоотбора органических суперэкоотоксикантов так же широко, как и активные угли. Они относительно инертны, гидрофобны и имеют достаточно высокую сорбционную емкость. В зависимости от последней их подразделяют на три

группы: с высокой емкостью (карбосфер, хромосорб 102, XAD-7); со средней емкостью (XAD-2, хромосорб 106, порapakи R и S); с низкой емкостью (тенакс GC, хромосорбы 104 и 105). В этом случае характеристикой сорбционных свойств служат значения удельных объемов удерживания органических соединений различных классов на данном сорбенте при фиксированной температуре. Большинство полимерных сорбентов плохо удерживают воду, что является их достоинством при работе с влажным воздухом. Они эффективны при извлечении из воздуха примесей с большой молекулярной массой.

Селективным сорбентом по отношению к хлор- и фосфорсодержащим пестицидам, ПХБ, ПХДД, ПХДФ и ПАУ является пенополиуретан (ППУ) плотностью $0,021 \text{ г/см}^3$, известный в быту как поролон. Он дешев, прост в изготовлении, легко меняет свою форму и позволяет производить пробоотбор с высокой скоростью. Мало летучие ХОС почти полностью задерживаются ППУ, в то время как достаточно летучие вещества, например альдрин, сорбируются лишь на 50%. Фосфорсодержащие пестициды поглощаются ППУ на 65-85%, а ПХБ - на 70-85%. Блок из пенополиуретана толщиной 15 см способен полностью поглотить примеси ПХБ из 2700 м^3 . Для отбора проб воздуха на содержание ПХБ в промышленных зонах используют и амберлит XAD-2. Подобно ППУ и XAD-2, хорошими сорбционными свойствами по отношению к ХОС обладают тенакс GC, хромосорб 102, порapak R. Подтверждением высокой эффективности указанных сорбентов служат данные, представленные в табл. 5.3. ,

Несмотря на распространенность и эффективность пористых полимерных сорбентов, они являются малодоступными и дорогостоящими. К недостаткам указанных сорбентов следует отнести и необходимость в трудоемких операциях по их очистке. Для очистки сорбентов от возможных примесей используют различные методики. Например, очистка сорбентов XAD-2, XAD-4, XE-340, XE-348 и др. заключается в промывке водой, метанолом, метиленхлоридом и

сероуглеродом. При определении органических суперэкоотоксикантов предварительно необходимо проверять чистоту не только сорбентов, растворителей, фильтрующих материалов и других реагентов, поскольку они могут служить источниками погрешности. Эти требования являются обязательными в большинстве методик при определении ПХДД и ПХДФ.

Среди полимерных сорбентов большинство аналитиков предпочитают тенакс GC, порапак и хромосорбы. Как уже отмечалось выше, тенакс обладает высокой термической стабильностью, что облегчает термодесорбцию примесей при извлечении из ловушки. Порапаки имеют большой диапазон полярности. Полимерные хромосорбы подобны порапакам и используются для концентрирования полифункциональных органических соединений кислого и основного характера. Чаще других сорбентов этого типа при пробоотборе применяют хромосорб 102, имеющий наибольшую удельную поверхность и позволяющий извлекать из воздуха ХОП.

По полярности полимерные сорбенты можно расположить в следующий ряд: хромосорб 106 < порапак Q < хромосорб 102 < порапак R, хромосорб 105 < порапак N < хромосорб 101 < порапак P < хромосорб 103 < хромосорб 104.

Для сорбции микропримесей из воздуха применяют и полимерные смолы типа XAD (амберлиты), причем чаще других - амберлит XAD-2, который по свойствам аналогичен хромосорбу 102. Этот сорбент хорошо поглощает нитросоединения и ПХБ. Последние концентрируют также на амберлите XAD-7. Особенно широко амберлиты используют для извлечения из воздуха фосфорсодержащих соединений, плохо удерживаемых активными углями и силикагелями. Степень извлечения этих веществ амберлитами XAD-2 и XAD-7 составляет 80-100%.

Очевидно, что выбор сорбента, обладающего селективностью по отношению к извлекаемому компоненту и имеющему достаточную сорбционную емкость, зависит от многих факторов, среди которых немаловажное значение имеет объем пробы до проскока (V). Его вычисляют по уравнению (5.1) на основе удельных объемов удерживания примесей на сорбенте (V_g), которым заполнена

концентрационная трубка (и - число теоретических тарелок для сорбционной трубки) :

$$V = V_g(l-2/yfc)/ \quad (5.1)$$

В последнее время появились сорбенты, в которых на твердую фазу нанесена или химически связана с ней неподвижная жидкая фаза. Их иногда называют "молекулярными щетками" и применяют для извлечения из воздуха высококипящих загрязнителей: ХОС, ПАУ, ПХБ и др. При этом сорбция примесей происходит за счет растворения и ориентации молекул органических соединений в тонком слое жидкой фазы, что обеспечивает высокую эффективность сорбции. Так, если степень извлечения хлор- и фосфорсодержащих углеводородов на обычных сорбентах (уголь, силикагель, оксид алюминия) не очень велика, то на сорбентах, модифицированных жидкой фазой, можно сорбировать из воздуха до 95% указанных соединений. В частности, с применением ультраволокнистого кварцевого материала, модифицированного диэтиленгликольсе-бацинатором, производится отбор проб воздуха для определения ПХДД и ПХДФ. Экспонированные фильтры могут храниться до 10 суток в закрытых полиэтиленовых пакетах без доступа солнечного света.

Поглощение примесей растворами (барботирование воздуха через жидкий поглотитель) относится к одному из наиболее часто применяемых способов и позволяет использовать высокие скорости пробоотбора (до 30-50 л/мин). Преимуществом данного способа является также то, что для последующего определения можно брать аликвотную часть раствора или (в случае парофазного варианта) паров над ним. К недостаткам абсорбционного пробоотбора следует отнести невозможность получения представительной пробы при наличии в воздухе аэрозолей и твердых частиц, что характерно для большинства суперэкоотоксикантов, а также невысокие коэффициенты концентрирования. 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 указанных веществ из воздуха. Так, концентрирование ХОП осуществляют в поглотительных приборах заполненных ДМФА. Для извлечения хлорированных углеводородов и фосфорорганических пестицидов применяют раствор этиленгликоля в глицерине.

Более эффективно примеси органических суперэкоотоксикантов из загрязненного воздуха можно извлечь с помощью криогенного концентрирования. Этот метод основан на их вымораживании при температурах более низких, чем температура кипения. Отбор проб сводится к пропусканию воздуха через охлаждаемую ловушку (конденсатор) с достаточно большой поверхностью (трубки со стекловатой и др.). В качестве хладагентов используют жидкий азот или кислород, твердую угольную кислоту и т.п. Иногда охлаждаемые ловушки заполняют сорбентом. Сочетание криогенного концентрирования и сорбции обеспечивает 1000-кратное и более концентрирование определяемых компонентов. Особенно часто этот способ применяют при хромато-масс-спектрометрическом определении загрязнений. Так, при определении ХОС воздух пропускают через ловушку с тенаксом, десорбируют примеси при 250-270 °C, а затем собирают их в никелевом капилляре, охлаждаемом жидким азотом. После этого концентрат хроматографируют, применяя масс-спектрометр в качестве детектора.

Ценность метода криогенного концентрирования определяется не только его высокой эффективностью, но и возможностью извлечения примесей, которые в других условиях (при обычной температуре) взаимодействуют с материалом ловушки, делая пробоотбор невыполнимым. Однако для любого варианта низкотемпературного концентрирования возможна конденсация водяных паров, что может привести к образованию в ловушке пробки. Поэтому в большинстве случаев данный метод применяют на стадиях подготовки образца к анализу. На стадии пробоотбора криогенное концентрирование используют редко. При этом воздух предварительно пропускают через патроны с осушителями, среди которых своей универсальностью выделяются

молекулярные сита ЗА.

В практике пробоотбора при оценке загрязнений атмосферы в последние годы все шире применяют пассивный пробоотбор. В отличие от обычно используемых методов, заключающихся в аспирации заданного объема воздуха, пассивный пробоотбор основан на принципе молекулярной диффузии определяемого вещества через полимерную мембрану и его адсорбции в слое сорбента. Соответствующие устройства отличаются простотой конструкции и обслуживания, компактностью, а также невысокой стоимостью. Такие системы особенно удобны для контроля токсичных веществ в течение длительного времени и в широком диапазоне концентраций. Основное достоинство метода - высокая избирательность благодаря выбору мембраны, которая пропускает в трубку с сорбентом лишь молекулы определенного размера. Пассивный пробоотбор делает реальной индивидуальную дозиметрию токсикантов, воздействующих на человека за определенный промежуток времени. При этом используют миниатюрные ловушки типа дозиметров.

Результаты экспериментов показывают, что с помощью пассивных пробоотборников можно получить большой объем информации о загрязнении атмосферы, в том числе суперэкоотоксикантами. Однако для этого необходимо повысить точность метода, выявить источники систематических погрешностей, особенно в условиях изменяющихся метеорологических параметров.

С новой методологией извлечения и концентрирования токсичных примесей из воздуха связаны и недавно появившиеся в практике пробоотбора капиллярные ловушки. Обычно они представляют собой короткие капилляры из кварца или боросиликатного стекла длиной от 5 до 100 см и диаметром 0,3-0,5 мм, внутренние стенки которых покрыты микрочастицами (10-18 мкм) активного угля или других углеродсодержащих сорбентов. Воздух (2-20 мл) пропускают шприцем через капилляр и после термодесорбции анализируют методом газовой хроматографии с капиллярными колонками. Эту же технику применяют и при работе с микроловушками, внутренние стенки которых покрыты пленкой неподвижной жидкой фазы или изготовлены из

силоксанового полимера.

При отборе проб из источников загрязнения атмосферного воздуха нужно учитывать высокую температуру, влажность, запыленность и химическую агрессивность газов. В связи с этим применяются специальные устройства по отбору проб газовоздушных смесей (зонды), которые обычно представляют собой трубку из нержавеющей стали или титана диаметром 10-30 мм и длиной 0,5-2,5 м. Первичную очистку газа от пыли осуществляют с помощью фильтров из стеклоткани или кварцевого волокна, которые анализируют отдельно. Поскольку нагретые газы могут взаимодействовать с сорбентами, применяемыми для извлечения суперэкоотоксикантов, в процессе концентрирования пробы должно быть предусмотрено ее охлаждение до температуры ниже 200 °С в специальных устройствах, снабженных холодильником и емкостью для сбора выпавшего при охлаждении конденсата. Последний также анализируют на содержание в нем определяемых компонентов. По данным о расходе воздуха, времени пробоотбора, концентрации суперэкоотоксикантов в пыли, конденсате и газовой фазе рассчитывают их содержание в газовоздушных выбросах.

Аналогично отбирают пробы при определении содержания ПХДД, ПХДФ, бенз(а)пирена и других высокотоксичных веществ в выхлопных газах автомобильного транспорта. При определении массовых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу необходимо также знать температуру газового потока и влажность отходящих газов. Большие проблемы возникают при отборе проб в условиях низких температур окружающей среды.

Отбор проб воды и атмосферных осадков

Процедуры и техника отбора проб природных и поверхностных вод при определении суперэкоотоксикантов существенно не отличаются от описанных в литературе для других загрязнителей. Вследствие низкого содержания органических суперэкоотоксикантов в воде для их определения необходима стадия предварительного концентрирования, которую зачастую совмещают со

стадий пробоотбора. Иногда вместо отбора отдельных проб можно использовать принцип непрерывного пробоотбора. Хотя во всех случаях во внимание следует принимать возможность изменения состава проб при хранении, основная проблема заключается в отборе такой пробы, которая отражала бы загрязнение водной экосистемы. На состав пробы могут влиять глубина и расположение места ее отбора, температура воды, характер течения и многие другие факторы, которые необходимо учитывать.

Обычно пробу воды принято отбирать 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 реки 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 органическими суперэкоотоксикантами 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 загрязняющих веществ с прилегающей территории. В целом при определении мест и сроков отбора проб воды из водоемов всегда необходимо учитывать конкретную ситуацию и задачи контроля.

Приборы и устройства для отбора проб воды должны соответствовать нормативным требованиям. По режиму работы они подразделяются на автоматические, полуавтоматические и ручные. Для суперэкоотоксикантов используют в основном ручные пробоотборники и батометры, позволяющие отбирать пробы с различной глубины. Поверхностные пробы можно отбирать

прямо в бутылки, которые при необходимости прикрепляют к шесту. Материал, из которого изготавливают пробоотборники, должен быть химически инертным и исключать возможность изменения химического состава пробы.

Особые условия отбора проб указаны при

описании соответствующих методик анализа. Так, пробы воды на содержание полихлорированных дибензо-и-диоксинов и дибензофуранов (1-10 л) отбирают в охлажденные стеклянные бутылки, изготовленные из химически стойкого темного стекла, которые доверху заполняют водой и закрывают притертыми стеклянными пробками. До анализа пробы хранятся 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. Посуда для отбора проб воды на содержание диоксинов должна быть тщательно вымыта. Для этой цели применяют хромовую смесь и обработку водяным паром. После обработки посуду многократно ополаскивают дистиллированной водой, которую получают в условиях, исключающих контакт с пластиками. Перед отбором пробы посуду желательно несколько раз ополоснуть исследуемой водой. Транспортируют пробу в упаковке, гарантирующей сохранность и предохраняющей воду от замерзания или нагревания.

Следует заметить, что 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 токсичных металлов (кадмий, медь, кобальт и др.). При невозможности анализа воды в установленные сроки ее консервируют. Однако универсальных консервирующих средств не существует. В зависимости от определяемых веществ добавляют различные реагенты. Способы консервации отдельных компонентов, сроки и условия хранения проб приводятся в методиках анализа

и описаны в литературе. Они обеспечивают постоянство состава лишь на время перевозки, поэтому к анализам необходимо приступать как можно скорее, избегая длительного хранения проб. В протоколах обязательно указываются даты отбора проб

и анализа.

При отборе проб атмосферных осадков на содержание суперэко-токсикантов прежде всего должно быть исключено попадание в пробу посторонних веществ. Стандартные осадкомеры, изготовленные из химически нестойких материалов, для этой цели непригодны. Кроме того, для анализа важно собрать первые, наиболее загрязненные порции осадков. Поэтому, как правило, используется ручной способ отбора проб в специальные емкости из химически стойкого стекла или полиэтилена, полученного при высоком давлении.

Пробы отбирают на открытой ровной площадке, удаленной не менее чем на 100 м от деревьев, холмов, зданий, линий электропередачи и мелких источников загрязнения атмосферы. Приемная поверхность сосудов для сбора осадков должна быть примерно такая же, что и у стандартного осадкомера. Осадкосборники устанавливают на подставках с таким расчетом, чтобы верхний край приемного сосуда находился на высоте 1,5-2 м от подстилающей поверхности. В зависимости от периода отбора пробы могут быть суммарные и единичные. Единичная проба отбирается в период отдельного дождя или снегопада; сбор осадков может продолжаться от нескольких минут до часов, а иногда и суток. Если осадки выпадают с небольшим перерывом (менее 1 ч) и при неизменной облачности, их отбирают в один сосуд. При перерыве более 1 ч осадки собирают как отдельные пробы. Суммарная проба включает осадки, объединенные за некоторый промежуток времени: месяц, неделю, сутки. Такая проба характеризует среднее содержание определяемого компонента за соответствующий период времени. Для получения суммарной пробы осадки из осадкосборников сливают в бутылки-накопители. Пробы, в которых

определяется содержание токсичных металлов, хранят в полиэтиленовых бутылках, а органических веществ - в стеклянных. Первые консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты из расчета 5 мл на 1 л пробы

Для отбора проб снега применяют 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 ненарушенного 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 снежного покрова и равномерного охвата выбранного участка. Отбор проб снега производится в период его максимального накопления (для европейской части России и юга Сибири в феврале - марте, для остальных районов - в апреле - мае). Отобранную пробу до начала обработки необходимо хранить на холоде, не допуская ее таяния. Для анализа снег переносят в чистую посуду и переводят в жидкое состояние при комнатной температуре.

При отборе проб льда куски, взятые в различных местах, очищают со всех сторон на фильтровальной бумаге ножом и помещают в стеклянную (для определения органических загрязнителей) или полиэтиленовую (для определения тяжелых металлов) чашу, откуда перекалывают в другой сосуд и оставляют на некоторое время. Затем лед переносят в широкогорлую емкость и оттаивают при комнатной температуре.

На водопроводных станциях пробы отбирают из выходных труб насосов, сборных желобов и резервуаров. Состав воды в резервуаре в различных слоях может быть неодинаковым. Для отбора проб из водопроводного крана на него надевают полиэтиленовый шланг, конец которого опускают на дно бутылки. Кран медленно открывают до тех пор, пока вода не потечет непрерывной струей толщиной около 0,5 см. После наполнения сосуда водой его оставляют

под краном до установления постоянной температуры.

В случае производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод требования к отбору проб возрастают. Это связано с тем, что состав сточных вод изменяется в зависимости от характера эксплуатации производственных установок, сооружений биохимической очистки и систем канализации. Следует также обращать внимание на возможные колебания состава в течение суток и в зависимости от времени года. Однократного взятия пробы бывает недостаточно. Как правило, исследуют не разовые, а средние смешанные пробы, отобранные за более длительные периоды времени (час, смену, сутки). Усредненные пробы составляют таким образом, чтобы они отражали среднее содержание определяемых компонентов в сточной воде. Определяют суточный максимум и минимум количества сточных вод и по мере надобности проводят отбор проб.

Место для отбора проб сточных вод устанавливают в зависимости от того, отражает ли их состав процесс производства в целом, или характеризует отдельные технологические процессы. В местах выпуска сточных вод в водоем наряду с исследованием самих стоков необходимо также анализировать воду в водоеме выше и ниже впадения в него стоков. При взятии проб следует учитывать и возможность неравномерного распределения примесей по слоям. Особые затруднения возникают в тех случаях, когда загрязняющие вещества присутствуют в сточной воде в твердом виде или в другой жидкой фазе.

При определении органических суперэкоотоксикантов в жидких средах в последнее время все большую роль играют методы, совмещающие отбор проб и концентрирование. Их преимущество заключается в уменьшении массы и объема проб, которые необходимо доставлять с места отбора 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).

Для обогащения следовых компонентов, содержащихся в воде, последнюю

пропускают через колонку с сорбентом. Сорбция в динамических условиях не требует сложной аппаратуры и позволяет концентрировать определяемые вещества из больших количеств воды. Основная задача заключается в выборе соответствующего сорбента и оптимизации условий его применения, обеспечивающих количественное извлечение суперэкоотоксикантов. Например, 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиук-сусные кислоты при концентрациях порядка 20 мкг/л хорошо адсорбируются на сорбентах типа бондапак C₁₈. Аналогичным методом из 1 л воды можно выделить 0,2 нг ПАУ с фактором обогащения 10⁴.

В качестве сорбентов для концентрирования органических веществ, в том числе ПАУ и ХОС, находят применение и активные угли. Их преимущества очевидны: они способны сорбировать многие органические соединения из водных растворов, практически не набухают в воде, имеют достаточно жесткую структуру, химически и термически устойчивы. Основным недостатком этих сорбентов в том, что десорбция определяемых компонентов элюированием органическими растворителями, как правило, не бывает полной. Поэтому активные угли чаще применяют для очистки воды от органических загрязнителей, тогда как непосредственно для целей химического анализа они используются реже. Для этих целей более широко применяются модифицированные графитированные сажи, которые позволяют избежать осложнений, встречающихся при использовании активных углей, поскольку имеют небольшой адсорбционный потенциал. Обычно они представляют собой пудру, из которой получают рыхлые гранулы. Однако механическая прочность последних мала, что снижает эффективность пробоотбора, а в ряде случаев делает его невозможным. Для придания большей прочности гранулам на них наносят пироуглерод. Получаемые таким способом карбохромы (карбопаки) можно применять для поглощения микропримесей веществ из воды.

Карбохромы относятся к неспецифическим сорбентам с гладкой, однородной и химически инертной поверхностью. Межмолекулярные взаимодействия адсорбат - карбохром сильно зависят от геометрического строения

адсорбирующихся молекул. Взаимодействие тем сильнее, чем ближе к поверхности сорбента последние могут расположиться. Так, молекулы с разветвленной углеродной цепью удерживаются слабее, чем изомеры линейного строения. Высокие коэффициенты концентрирования, позволяющие определять органические соединения на уровне ПДК в воде, достигнуты и для циклических углеводов.

Однако наиболее широко для концентрирования следовых количеств загрязняющих веществ из воды применяются синтетические полимерные сорбенты. В частности, с помощью XAD концентрируют ХОС (в том числе ПХБ, ДДТ и др.), пестициды, фенолы и хлорфенолы. Для извлечения ПХБ и ДДТ особенно эффективны полиуретановые пены и тенакс GC. При применении пористых полиуретанов воду пропускают со скоростью 100 мл/мин через колонку диаметром 2 см и длиной 20 см. Поглощенные соединения элюируют последовательно ацетоном и гексаном. Тенакс позволяет концентрировать хлор- и фосфорсодержащие пестициды при их содержании в воде на уровне 1 мкг/л. Описано также применение макропористых сополимеров стирола с дивинилбензолом. Воду пропускали через колонку с адсорбентом со скоростью 50 мл/мин.. На амберлитах XAD-2 и XAD-4 для большинства указанных соединений она составляет 90-100% при pH ~ 7 и несколько меньше на XAD-7. Для альдрина и ДДТ во всех случаях степень извлечения меньше 68%. Сорбция на амберлитах - один из лучших методов концентрирования ПАУ. Так, при извлечении последних из 300 л питьевой воды достигнут предел обнаружения 0,05-14 нг/л. Импрегнирование амберлитов бензил- и пентафторбензилхлоридом позволяет повысить степень извлечения полярных соединений.

При использовании амберлитов необходимо исключить возможность загрязнения проб продуктами деструкции сорбентов, перед применением последние тщательно промывают, однако и после этого они могут загрязнять концентраты следами бензола, толуола и других веществ. В случае анализа воды, содержащей активный хлор, возможно загрязнение проб продуктами его

взаимодействия с амберлитами.

В последние годы для извлечения органических соединений из воды применяют микроколонки (сорбционные патроны). К достоинствам таких колонок относятся высокая скорость потока на стадии сорбции, простота изготовления и замены сорбента, экономичность, возможность проводить десорбцию малыми объемами растворителя, а при последовательном соединении с жидкостным высокоэффективным хроматографом (on line) и автоматизация анализа. Так, стандартные колонки, содержащие в качестве неподвижной фазы октадецилсиликагель (Sep-Pak Си), используются для концентрирования ПАУ, хлорфенолов, ФОС. Обычно в процессе концентрирования воду (10 мл - 2 л) пропускают через колонку со скоростью 20-200 мл/мин, а затем сорбированные вещества элюируют небольшим количеством растворителя (1-2 мл) и анализируют. В зависимости от объема пробы воды и характера анализируемого вещества экстракция может быть проведена как на картридже (патроне, заполненном сорбентом), так и на мембранных дисках.

Используемая при применении сорбционных патронов аппаратура весьма проста. Основным устройством является вакуумный коллектор со специальной крышкой с гнездами для патронов. Внутри вакуумного коллектора расположены сменные приемники для сбора жидкости. Последние применяют в тех случаях, когда отобранную воду транспортируют к месту ее анализа в лабораторных условиях. Однако существует и другая возможность: извлечение анализируемых компонентов производят непосредственно из водоема. В этом случае воду не транспортируют, а определяемые вещества концентрируют на сорбционных патронах. Концентрирование следов органических соединений можно осуществлять и на различных глубинах, подключив к патрону насос, опускаемый в воду. Иногда вместо применения готовых патронов засыпают подготовленный сорбент в специальный патрон непосредственно перед отбором пробы.

Перечисленные выше возможности сорбционных патронов демонстрируют

их широкую применимость для анализа как обычных загрязнителей, так и суперэкоотоксикантов. Появились специальные наборы сорбентов и патронов для контроля загрязнений окружающей среды. Одним из существенных преимуществ сорбционных патронов является экспрессность отбора пробы и легкость замены. Кроме того, они позволяют сохранять отобранную пробу в небольшом объеме в течение длительного времени, что весьма важно для работы в полевых условиях и для транспортировки проб к месту анализа.

Общепризнанным способом извлечения из воды примесей токсичных ХОС в последнее время стал газохроматографический вариант метода анализа равновесного пара (парофазный анализ). Его широко применяют при определении летучих веществ в таких объектах, как вода, почва и т.д. В статическом варианте воду помещают в специальный сосуд, плотно закрывают и термостатируют до установления равновесия в распределении определяемого компонента между жидкой и газовой фазами. Аликвоту газовой фазы отбирают шприцем или через петлю газового крана вводят в капиллярную колонку хроматографа и анализируют. Существуют способы автоматического термостатирования, ввода пробы и последующего анализа на специальной аппаратуре.

В случае динамического варианта прибегают к нарушению фазового равновесия путем продувки инертного газа {газовая экстракция}. Выдуваемые компоненты собирают на адсорбенте (например, на тенаксе) или в криогенной ловушке и после термодесорбции анализируют. Обычно примеси выдувают из воды током азота или гелия (5-10 л) с расходом ~ 100 мл/мин. Ценность динамического варианта в его высокой эффективности при определении загрязняющих веществ, поскольку обеспечивается практически полное выделение "чистой" пробы из грязной воды. Он наиболее приемлем для анализа малорастворимых в воде и относительно малолетучих соединений с температурой кипения ниже 200°C . Разновидностью метода является циркуляционная продувка - "метод замкнутой петли". С помощью такой системы можно проанализировать загрязнители в питьевой воде при очень

низких содержаниях - до нг/л.

Следует заметить, что парофазный анализ позволяет с высокой надежностью определять многие загрязняющие вещества на уровне мкг/л. По этой причине он занимает одно из ведущих мест при определении загрязнений воды и включен в стандартные методики контроля приоритетных загрязнителей в России и США. Для ускорения установления равновесия можно использовать реагенты-высаливатели, способствующие выделению летучего вещества из жидкой фазы. Кроме того, рекомендуется применять сосуды с большой поверхностью жидкой фазы.

Предложен также метод отбора нанограммовых количеств веществ из воды, заключающийся в адсорбции следовых компонентов на внутренней поверхности иглы микрошприца, покрытой неподвижной фазой для газожидкостной хроматографии; иглу затем помещают в горячую зону испарителя хроматографа, где определяемый компонент термически десорбируется. В другом случае на игле закрепляли короткий отрезок кварцевой капиллярной колонки WCOT (длиной ~ 1 см), покрытой изнутри метилсилоксаном. Предел обнаружения примесей составил 1-130 нг/л с погрешностью 1-7%. Аналогичная техника была использована для определения хлорсодержащих пестицидов.

Разработаны и другие методы выделения летучих суперэкоотоксикантов. В частности, пробу воды, вылетающую с большой скоростью из сопла, направляют на стеклянную пластинку. Образующийся при этом мелкодисперсный туман конденсируется, а более летучий анализируемый компонент остается в газовой фазе. Таким образом в водопроводной воде были определены различные высокотоксичные органические загрязнители, содержащиеся в следовых количествах.

Отбор проб почв, донных отложений и растительных материалов

Отбор проб почв, предусматривающий получение характерного для контролируемого объекта (района) статистически усредненного образца, в принципе не представляет сложной задачи и редко является специфичным. Программу отбора

составляют в зависимости от целей исследования. Точечные пробы отбирают методом конверта по диагонали или другим способом, следя за тем, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для исследуемых почвенных горизонтов. При этом представительность пробоотбора определяется в основном правильностью выбора точек отбора и вида проб. Ряд особых требований необходимо соблюдать при отборе проб почвы на территории промышленных предприятий. В частности, выбор точек пробоотбора рекомендуется делать с учетом расположения соответствующих производств и мест хранения отходов, метеорологических условий и т.п.

Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно-распределяющихся веществ (ПХДД и ПХДФ, ПАУ, ПХБ, тяжелые металлы, радионуклиды и др.) точечные пробы отбирают с помощью трубчатого пробоотборника послойно на глубине 0; 5 и 20 см массой до 0,2 кг. При оценке загрязнения почвы летучими соединениями или веществами с высокой способностью к вертикальной миграции (ХОС, нитрозамины и т.п.) пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в емкости, закрываемые герметичными крышками. При невозможности быстрого анализа пробы хранят в определенных условиях, описанных в методиках. Заметим, что для хранения проб ХОС и других органических загрязнителей не следует использовать пластмассовые емкости. При необходимости в почву добавляют консервирующие средства, рекомендованные в каждом случае для конкретных методик. Высушивание проб до постоянной массы осуществляют на воздухе смешением с безводным сульфатом натрия или другими способами, после чего их просеивают для удаления посторонних предметов.

Для определения влажности отбирают отдельную пробу почвы, помещают ее в химический стакан (15 - 50 г) и доводят до постоянной массы. Гумусовые глинистые почвы с высокой влажностью нагревают при температуре 105 ± 2 °C в течение 8 ч, а песчаные - 3 ч. Загипсованные почвы сушат 8 ч при 80 ± 2 °C.

При отборе проб 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 и ПХДФ). Иногда берут мазки со стен, полов и окон производственных и бытовых помещений (обычно с площади $\sim 0,5 \text{ м}^2$). С поверхностей зданий соскабливают внешний слой толщиной 1-2 мм с площади 0,1-0,25 м^2 .

Донные отложения отбирают для определения характера, степени и глубины проникновения суперэкоотоксикантов в них, изучения закономерностей процессов самоочищения, выявления источников вторичного загрязнения и учета воздействия антропогенного фактора на водные экосистемы. Проба должна характеризовать водный объект или его часть 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 ветровых волнений и др.). При оценке влияния сточных вод на степень загрязненности донных отложений и динамики накопления загрязняющих веществ пробы отбирают выше и ниже мест сброса в характерные фазы гидрологических режимов водных объектов.

Способ отбора проб выбирают в зависимости от свойств определяемых веществ и поставленной задачи. Для оценки сезонного поступления суперэкоотоксикантов и их поверхностного распределения в донных отложениях пробы отбирают из верхнего слоя, а при исследовании распределения загрязнителей по годам донные отложения отбирают послойно. При этом пробы, отобранные на различных горизонтах, помещают в разную посуду. В отдельных случаях может быть взята объединенная проба. Применяют следующие системы механических и ручных пробоотборников: дночерпатели, драги, стратиметры и трубки различных конструкции. Последние обеспечивают отбор проб с сохранением вертикального распределения загрязняющих веществ в донных отложениях.

Отобранные пробы хранят до анализа в охлажденном (от 0 до $-3 \text{ }^{\circ}\text{C}$) или замороженном состоянии (до $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Сосуды для хранения проб должны быть

из химически стойкого стекла или полиэтилена, полученного при высоком давлении, с герметически закрывающимися крышками. Перед отбором проб сосуды для их хранения тщательно моют и сушат согласно требованиям методик определения соответствующих загрязнителей. При необходимости к пробам добавляют консервирующие вещества.

При отборе проб растительности предполагают, что большинство суперэкоотоксикантов (ПАУ, ПХДД и ПХДФ, ПХБ, ХОП) оседает на поверхности образца и находится там в подвижной форме. Частицы пыли или почвы, содержащие загрязняющие вещества, прилипают прежде всего к листьям, стеблям и плодам, покрытым воскообразным веществом. Рекомендуется отбирать растения, не подвергавшиеся химической обработке. При этом целые растения или их части следует отбирать в поле, где они находятся в естественном окружении. В этом случае представительность пробоотбора определяется правильностью выбора индикаторных растений и мест отбора проб. Для веществ, которые попадают в растения из почвы (ХОС, тяжелые металлы, радионуклиды), необходимо учитывать тот факт, что определяемые соединения могут прочно связываться с внутренними тканями растений. Для их выщеления из матриц следует применять специальные методы. В некоторых методиках эта стадия предшествует непосредственно анализу.

Отбор травы с пастбищ или сенокосных угодий производят непосредственно перед выпасом животных или скашиванием ее на корм. Для этого выделяют 8-10 участков площадью 1-2 м², расположенных по диагонали. С каждого участка берут по 400-500 г и готовят объединенную пробу, из которой отбирают усредненную пробу массой 1,5-2 кг. При отборе образцов мелких растений следует брать в лабораторию все растение 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 быть массой не менее 2 кг и хорошо перемешана.

К сожалению, корректный отбор проб почв, донных отложений и

растительных материалов остается пока одной из важнейших проблем. Имеющиеся методики пробоотбора далеко не во всех случаях обеспечивают правильность определений.

Отбор биопроб и пищевых продуктов

В отличие от проб природных объектов к пробам биологического происхождения, в которых предполагается наличие следовых количеств суперэкоотоксикантов, предъявляются особые требования. Важно, чтобы проба была репрезентативной для всего исследуемого организма (человека или животного). В пробах крови, взятых из различных органов, часто обнаруживаются существенные различия. По этой причине необходимо точно указывать условия отбора проб, в том числе и место отбора в организме. Следует учитывать и особенности биологии исследуемых видов, стадию их развития и степень контактов с природной средой.

Пробы тканей могут отбираться отдельно для каждой из особей, как это рекомендуется при обследовании крупных животных и человека, либо усредняться в единый образец, что нередко делают, например, при отборе проб и анализе крови новорожденных на содержание диоксинов. На анализе усредненных образцов тканей птиц одного вида основан мониторинг загрязнения природной среды хлорорганическими соединениями в США.

С целью сохранения тканей в условиях, гарантирующих постоянство состава в отношении определяемых компонентов, пробу обычно сразу же замораживают и сохраняют до анализа при низких температурах (до -180°C). Применяют и другие методы фиксации биологического материала, 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 тыс. тканей 210 видов птиц, 43 видов млекопитающих, 50 видов рыб, 11 видов рептилий и 6 видов амфибий. В качестве емкостей для замороженных проб используются фольга или стеклянная посуда.

Большинство методик отбора проб биологического материала в качестве индикаторных для оценки загрязнения природных сред органическими суперэкоотоксикантами рекомендуют следующие виды: хищные млекопитающие - волк, лисица, песец, соболь; рыбы - щука, окунь; двустворчатые моллюски - перловицы, беззубки. В случае обнаружения в них опасных концентраций загрязняющих веществ отбираются пробы тканей и других животных, в том числе массовых охотничьих видов - зайцев, оленей, кабанов и т.д.

Обычно отбор проб тканей млекопитающих производится в зимний период. От свежей туши крупного животного (волка, лисицы и др.) отрезается кусок мышечной ткани (100 г) и жира (50 г), а от небольшого хищника (соболя, куницы и др.) - нижняя половина туши без хвоста. Еще более мелкие особи (до 300 г) берутся на пробу целиком. В один сезон достаточно отобрать биологический материал от 5-7 особей одного вида. Образцы хранятся в замороженном состоянии до анализа.

Моллюски собирают из расположенных в обследуемом районе водоемов: водохранилищ, прудов, озер, ручьев, рек (желательно по одной пробе из каждого водоема). Каждая проба должна содержать особи одного вида: по 5-8 экземпляров половозрелых животных (40-80 мм) с общим весом без раковин не менее 50 г. Отобранных моллюсков помещают на фильтровальную бумагу и после удаления раковин заворачивают в фольгу или кальку (недопустимо применение полиэтиленовых пакетов). Пробы хранятся до анализа замороженными. Раковины анализируют отдельно. Если обследуется один водоем, то пробы отбирают с пяти створов, расположенных в разных местах этого водоема.

Для отбора проб тканей рыб их вылавливают в летний период. Отбирают пять экземпляров взрослых половозрелых щук или окуней (если этих видов нет, то других хищников, обитающих в обследуемом водоеме). Для определения возраста измеряется длина рыбы и снимается чешуя, которую упаковывают отдельно. Отбираются пробы мышц с боков и хвоста рыбы, а

также икра или молоки. Навеску пробы (около 100 г) заворачивают в фольгу или кальку и помещают в стеклянную банку. Образцы хранятся и транспортируются в замороженном состоянии. Иногда для контроля за содержанием суперэкоотоксикантов в воде в местах сброса сточных вод вылавливают придонных рыб (каarp, лещ). В этом случае желательно в тех же местах отобрать для обследования моллюсков.

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 и гемолиза существенно, чтобы отбирались пробы только свободно вытекающей крови. На состав образца влияет и положение человека в ходе отбора пробы. В положении "лежа" внеклеточная жидкость устремляется в кровеносные сосуды, разбавляя тем самым белки плазмы крови. При этом изменения концентраций определяемых компонентов могут достигать 20% и давать ошибочные представления. 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 процессов коагуляции. Поскольку негетомогенность, вызываемая коагуляцией, может быть серьезным источником ошибок, то к пробе крови следует немедленно после отбора добавлять определенное количество антикоагулянта. Естественно, что последний не должен содержать загрязняющих веществ. Надежным способом получения правильных результатов является лио-фильная сушка образцов.

Отбор проб замороженного или охлажденного мяса производят из однородной партии. Пробы мяса (без жира) от туш берут кусками массой не меньше 200 г в области шейных позвонков, лопатки, бедра, мышц спины. Общая масса пробы 1-2 кг. В таком же количестве отбирают и образцы исследуемых субпродуктов. Каждый образец упаковывают в пергамент или фольгу и хранят до анализа в замороженном состоянии. При отборе проб мяса птицы из каждой партии отбирают три тушки. Аналогично отбирают и 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.

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, добиваясь полной однородности и не допуская сильного вспенивания. Из серии точечных проб составляют объединенную объемом около 1 л. Посуда, в которую помещают пробы молока, должна быть химически стойкой и закрываться крышкой. До начала анализа пробы следует хранить при температуре от 2 до 8 °С. При длительном хранении молоко замораживают.

Тема 6. Методы подготовки проб к анализу

Часть 1

Лекция 9

Развитие аналитической химии органических суперэкоотоксикантов в настоящее время идет 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 к комбинированным методам анализа. Понятие комбинированные находятся в полном соответствии со смысловым содержанием этого слова: объединённые вместе для достижения общей цели. При этом предварительная подготовка пробы, включающая операции разделения и концентрирования определяемых компонентов, обеспечивает оптимальное измерение аналитического сигнала как функции концентрации или содержания. Следует заметить, что применение комбинированных методов зачастую позволяет получить необходимый результат, отвечающий метрологическим требованиям (предел обнаружения, погрешность, воспроизводимость и т.д.), более быстро и с меньшими материальными затратами, чем при использовании уникального оборудования. Кроме того, некоторые комбинированные методы анализа, как например

хромато-масс спектрометрия, обладают аналитическими характеристиками, недостижимыми для прямых методов.

Помимо важной роли в комбинированных методах анализа методы разделения и концентрирования имеют для аналитической химии суперэкотоксикантов самостоятельную ценность. Далеко не всегда можно проанализировать образец без предварительного выделения определяемых соединений из природной матрицы. При этом, как правило, возникает необходимость их концентрирования по отношению к матричным компонентам, присутствующим в растворе или в газовой фазе. Даже такие методы, как хромато-масс-спектрометрия и газовая хроматография в сочетании с ИК-спектроскопией, не всегда могут решить задачи следового анализа. Целью концентрирования является снижение нижнего предела обнаружения, тогда как разделение позволяет упростить анализ и устранить влияние мешающих веществ.

В настоящее время известны десятки различных методов разделения и концентрирования, число которых постоянно увеличивается. О важности и объеме их применения свидетельствует большое количество методик по определению загрязняющих веществ в природных объектах и пищевых продуктах, которые утверждены в качестве руководящих документов по контролю загрязнений атмосферы, воды и почвы. От способов хранения и предварительной подготовки проб во многом зависит минимизация ошибок при выполнении аналитических определений.

Хранение и предварительная подготовка проб

Ошибки, обусловленные хранением проб, содержащих следовые количества загрязняющих веществ, обычно связаны с адсорбцией определяемых компонентов на стенках сосудов или с их трансформацией в процессе хранения (таблица 18).

Известно, например, что ПХДД, ПХДФ, ПХБ, ПАУ и ХОП, содержащиеся в пробах воды, адсорбируются стенками полиэтиленовых сосудов. Процесс адсорбции во многом определяется природой следового и добавляемого

компонентов, свойствами поверхности используемых сосудов и многими другими параметрами, что затрудняет выработку каких-либо рекомендаций.

При хранении проб органических суперэкоотоксикантов резко возрастает (по сравнению с неорганическими) опасность из 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 (меньше 10°C и даже ниже 0°C) из простейших и циклогексановых углеводородов могут образовываться ПАУ с малой, средней и относительно большой молекулярной массой. Многие аминокислоты, например фенилаланин, триптофан, тирозин, пиримидиновые и 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 искажённых результатов. Поэтому, как правило, образцы хранят при низких температурах, уменьшающих скорость указанных выше процессов.

Особые меры предосторожности необходимо соблюдать при хранении проб водопроводной воды, содержащей ПАУ в концентрациях порядка 1-3 нг/л. Установлено, что даже при 5°C при хранении проб хлорированной водопроводной воды 18 суток многие из углеводородов исчезают практически полностью. Для устранения потерь ПАУ рекомендуется добавлять к пробе сульфит натрия и хранить пробы в темноте. Кроме того, все ПАУ склонны к адсорбции, поэтому нежелательно переливание проб из одной ёмкости в другую и т.п. При хранении проб сточных вод нефтехимических предприятий следует учитывать присутствие в воде диспергированных нефтепродуктов, в капельках и плёнке которых растворяется основная часть ПАУ. В частности, содержание бенз(а)пирена в стоках нефтеперерабатывающих предприятий может на 3-4 порядка превышать его растворимость в воде. При добавлении к пробам стабилизаторов всегда необходимо учитывать их свойства и те

осложнения, которые могут возникать при анализе из-за применения консервирующих добавок. Для предотвращения коагуляции крови очень часто к ней добавляют ЭДТА, который связывает тяжёлые металлы.

Большие трудности при определении фоновых загрязнений окружающей среды суперэкотоксикантами возникают в связи с тем обстоятельством, что уровни их содержания в природных объектах могут быть сравнимы с количествами этих соединений, вносимыми в образец с используемыми в анализе реагентами и из атмосферы. Распространенность методов концентрирования приведена в таблице 19.

Жидкостная экстракция

Методы разделения и концентрирования играют особую роль в анализе суперэкотоксикантов. Среди распространённых на сегодняшний день методов разделения и концентрирования, видимо, одним из важнейших является жидкостная экстракция – распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Наиболее часто встречаются системы, в которых одной фазой является вода, а второй – органический растворитель. Многочисленный ассортимент известных к настоящему времени экстрагентов позволяет найти удовлетворительное решение практически для любой задачи. Кроме того, жидкостная экстракция не требует сложного оборудования и выполняется достаточно быстро в делительной воронке или автоматически при использовании экстракторов непрерывного действия. Высокая степень извлечения определяемых компонентов достигается также в перегонно-экстракционных устройствах (аппаратах Сокслета) при одновременной конденсации водяного пара и не смешивающегося с водой растворителя. Такие устройства применяют для концентрирования ПХБ и ХОП [32], ПАУ, фенолов и других соединений.

Важным преимуществом экстракции является практически полное отсутствие влияния матрицы. По этой причине она является идеальной для разделения смесей органических и неорганических соединений на группы с

последующим использованием методов, основанных на других принципах. Так, с помощью жидкостной экстракции достигается групповое разделение полярных и неполярных органических веществ и разделение полярных веществ на кислые, основные и нейтральные. Следует заметить, что извлечение органических примесей внутри групп, как правило, происходит неселективно, поскольку энергия сольватации для большинства из них превышает энергию гидратации. Кроме того, коэффициенты распределения многих токсичных веществ не столь значительно отличаются друг от друга, чтобы добиться существенного разделения при однократной экстракции.

Несмотря на важность жидкостной экстракции и большое количество работ в этой области до сих пор выбор растворителя, пригодного для выделения определяемого соединения, осуществляется в основном эмпирически. Обычно выбирают систему с наивысшим коэффициентом распределения данного вещества. В порядке увеличения полярности органической фазы для облегчения подбора рекомендованы следующие системы растворителей: гексан (циклогексан)/этанол + вода < бензол/метанол + вода < хлороформ/метанол + вода < этилацетат/вода < бутанол-1 (бутанол-2)/вода и др. При исследовании экстракции фосфорорганических препаратов показано, что независимо от природы извлекаемого компонента (если он, конечно, не обладает ярко выраженными кислотными или основными свойствами) растворители по возрастанию экстрагирующей способности располагаются в следующий ряд: предельные < непредельные < хлорпроизводные < ароматические углеводороды < простые эфиры < спирты < сложные эфиры < растительные масла. Такая дифференциация объясняется различной способностью органических растворителей к сольватации извлекаемых веществ. Наименее эффективно экстрагируют эти вещества предельные углеводороды, сольватирующие ФОС за счёт ван-дер-ваальсовых взаимодействий с энергией ~ 1 кДж/моль. Непредельные углеводороды, как и ароматические, вследствие дополнительного π -взаимодействия являются более эффективными экстрагентами. Ещё более высокой экстракционной

способностью обладают хлорсодержащие углеводороды, образующие с экстрагируемыми соединениями водородные связи, причём дихлорметан и хлороформ обычно более эффективны, чем четырёххлористый углерод. По этой же причине хорошо извлекают ФОС спирты и эфиры, различная природа которых позволяет дифференцировать степень извлечения отдельных соединений.

Экстрагенты, применяющиеся для концентрирования микропримесей из воды, должны удовлетворять достаточно жёстким требованиям: извлекать определяемое вещество или группу веществ с высоким коэффициентом распределения, иметь низкую летучесть (температура кипения не ниже 50°C) и растворимость в воде, а их плотность должна как можно больше отличаться от плотности раствора. Они не должны также взаимодействовать с компонентами исследуемой системы. В случае анализа следовых количеств суперэкоотоксикантов жёсткие требования предъявляются и к чистоте экстрагентов.

Обычно микропримеси загрязняющих веществ концентрируют из 0,5-1 л воды несколькими порциями растворителя, конечный объём которого составляет 50-200 мл, при этом коэффициент концентрирования составляет 3-10 и лишь в отдельных случаях 100 (например, при извлечении диоксинов). Так, при определении бенз(а)пирена его трижды экстрагируют из воды бензолом из расчёта 100 мл на 1 л воды, деля экстракт на три части. Экстракцию проводят в делительных воронках при интенсивном встряхивании 10 мин. Объединённый экстракт упаривают на водяной бане до 3 мл. По другой методике пробу воды объёмом 250 мл переносят в делительную воронку при пониженном давлении на ротационном испарителе при 40°C до объёма 10 мл. При извлечении из воды диоксинов применяют смеси растворителей: гексан-ацетон (4:1), гексан-дихлорметан. Экстракцию неполярных ХОП проводят н-гексаном или петролейным эфиром. Для их количественного извлечения из 1-3 л воды достаточно трехкратной экстракции растворителем порциями по 75, 50 и 50 мл.

Жидкостная экстракция особенно удобна при извлечении из воды неполярных и малополярных веществ, присутствующих в водных растворах в неионизированной форме. В частности, она широко применяется для группового извлечения ПАУ. Одновременно достигается высокая степень их концентрирования и отделения от полярных (водорастворимых) веществ. В качестве примера в таблица 20 приведены характеристики некоторых методик экстракционного выделения ПАУ из вод. Видно, что для извлечения ПАУ применяют неполярные или малополярные растворители. Хотя считается, что лучшие экстрагенты для ароматических соединений – это галоидсодержащие углеводороды (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2) и бензол, высокая эффективность при извлечении ПАУ достигается и в случае гексана. При этом соотношении объёмов (V_v/V_o) редко превышает 10^2 . Для проб с низким содержанием ПАУ достаточно 1-3 экстракций, а для сильно загрязнённых сточных и подземных вод число повторных операций может составлять от 3 до 6.

Степень извлечения определяемых компонентов может быть повышена за счёт введения в водную фазу высаливателей или органических растворителей. В частности, при экстракции бенз(а)пирена диэтиловым эфиром к пробе воды добавляют хлорид натрия до насыщения. Исследования показали, что высаливающее действие соли повышается с ростом плотности заряда катиона. С применением высаливания извлекают также фенолы и их хлорпроизводные. Согласно теории, высаливание снижает растворимость органических веществ в воде. Количественно этот процесс описывается уравнением:

$$\lg(D/P_o) = KC,$$

D – коэффициент распределения при экстракции вещества из солевого раствора

P_o – 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 ПАВ, связывая последние в комплексные соединения.

Для концентрирования следовых количеств пестицидов при из определении в воде можно использовать органические растворители, находящиеся в фазе сетчатого сополимера стирола с дивинилбензолом. Осуществление экстракции в динамических условиях и высокая степень диспергирования органического растворителя в набухшем сополимере позволяют ускорить массоперенос вещества из одной фазы в органическую и достичь высоких коэффициентов распределения. С помощью динамического экстракционного концентрирования можно определять пестициды в подземных водах и водных источниках на уровнях на 3-5 порядков ниже принятых значений ПДК.

Иногда применяются системы из двух несмешивающихся органических растворителей. Так, при определении пестицидов практическое применение нашли системы изookтан/диметилформамид и гексан/ацетонитрил. Последняя с большим успехом применяется при отделении хлорсодержащих пестицидов от липидов, так как ХОП хорошо растворяются в ацетонитриле, а липиды остаются в гексане. Для выделения ПАУ использовали систему циклогексан/нитрометан. В отдельных случаях эффективность экстракции повышается и при использовании смешивающихся растворителей, образующих молекулярные комплексы. Последние фактически представляют собой третий растворитель, имеющий более высокую экстракционную способность.

Заметим, что для экстракции следовых количеств определяемых компонентов в большинстве специальное оборудование, которое позволяет обеспечить высокую эффективность извлечения и хорошее разделение фаз даже при небольшом объёме одной из них. Как правило, стараются не применять делительные воронки, поскольку их недостатком является необходимость смазывания запорных кранов. Обычно применяют конические пробирки для центрифугирования, снабженные притёртыми пробками. При экстракции из очень больших объёмов воды ограниченным объёмом

органического растворителя, например гексана, фазы не встряхивают, а перемешивают, поскольку эффективность экстракции в данном случае не зависит от интенсивности встряхивания. Для этих же целей применяют различные механические устройства (в том числе и центробежные), позволяющие ускорить процессы экстракции и повысить их эффективность разделения. Иногда для улучшения разделения одну из жидких фаз замораживают и отделяют фильтрованием.

Наряду с извлечением суперэкоотоксикантов из водных растворов экстракцию растворителями применяют для их выделения из биологических матриц, почв, донных отложений, пищевых продуктов. Главное, на что обращается внимание при выборе экстрагентов и условий экстракции, это избирательность и степень извлечения определяемых соединений. Экстрагент должен обеспечивать высокие значения фактора разделения макро- и микрокомпонентов, иметь достаточную ёмкость и быть селективным. В поисках лучших условий экстракцию осуществляют в аппаратах Сокслета при повышенной температуре с использованием смеси растворителей. Так, для извлечения диоксинов из проб почв последние обрабатывают смесью гексан-ацетон (1:4). Иногда применяют последовательную экстракцию несколькими растворителями, например смесью дихлорэтана с циклогексаном, а после этого – гексаном и диметилсульфоксидом.

В последнее время для идентификации процессов извлечения ПАУ и ХОП из твёрдых образцов применяют экстракцию органическими растворителями при микроволновом облучении. По сравнению с экстракцией по Сокслету предложенный способ обеспечивает снижение расхода растворителя, 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 к анализу при определении ПАУ должны исключать все виды температурного или какого-либо другого жёсткого воздействия, особенно для таких объектов, как растительные и животные ткани, поскольку пиролиз органического

вещества является оптимальным путём образования этих соединений. Кроме того, температурное воздействие может привести к появлению смолистых компонентов и соответственно к потемнению экстрактов, что потребует процедуры их отмывания от ПАУ. Необходимость использования мягких методов экстракции органических соединений из природных объектов и биопроб обоснована в работе.

ФОП и ХОП из образцов растительного происхождения извлекают ацетонитрилом и ацетоном. Установлено, что для извлечения пестицидов 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, ослабляет силы адсорбционного удерживания пестицидов из-за процессов гидратации. Поэтому перед их извлечением почву рекомендуется хорошо увлажнить водой или обработать растворами кислот (щелочей). Поскольку при извлечении пестицидов в органический растворитель обычно переходят из гидратированные формы, то их используют хорошо растворимые в воде растворители (метанол, ацетон, ацетонитрил и др.) или смеси в неполярными жидкостями, тогда как при экстракции из воды в основном применяются последние. Важно подчеркнуть, что степень извлечения органических компонентов из твёрдых образцов сильно зависит от прочности их связей с белками и другими составляющими исследуемых субстратов.

Микотоксины из растительных образцов и масел извлекают ацетонитрилом, ацетоном или их смесями с водой. При анализе молока и водных растворов микотоксины экстрагируют хлороформом или его смесями с ацетоном и спиртами. Следует заметить, что при извлечении микотоксинов практически никогда не используется метод Сокслета, поскольку воздействие повышенных температур может привести к нежелательным процессам. Аппараты Сокслета применяются лишь для предварительного обезжиривания

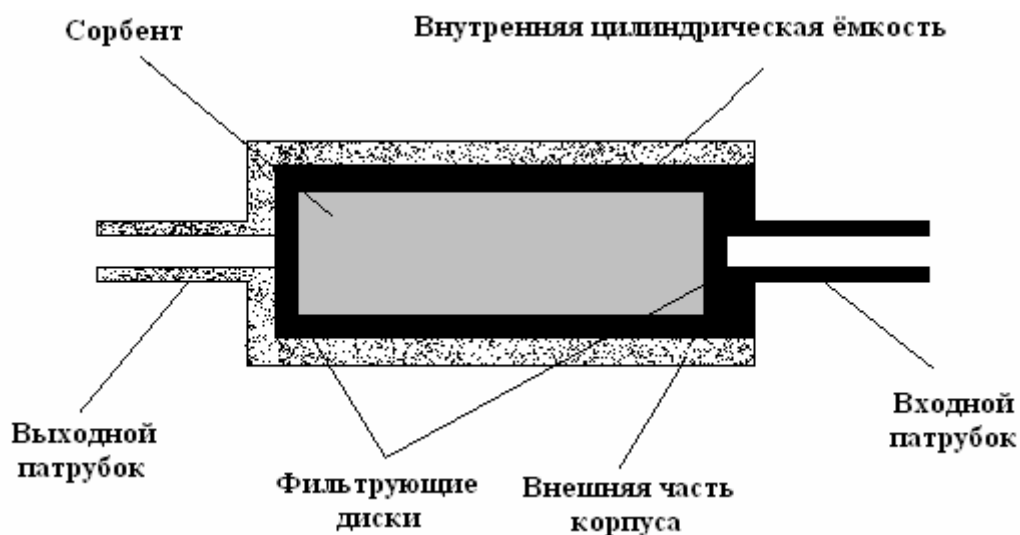
образцов с помощью низкокипящих растворителей, например при определении афлатоксинов в какао и арахисе.

Твёрдофазная экстракция

Для выделения суперэкотоксикантов из жидкостей и газов широко применяют также сорбционные и ионообменные процессы. В последнее время их объединяют понятием «твёрдофазная экстракция» («Solid-Phase Extraction»). Как и в случае колоночной хроматографии, метод основан на специфических взаимодействиях выделяемого компонента с сорбентом при пропускании раствора через патрон со сравнительно малым количеством твёрдой фазы, что в свою очередь требует меньшего расхода растворителей для последующей десорбции сконцентрированных соединений и устраняет необходимость упаривания. В зависимости от объёма отобранной пробы и характера анализируемого вещества экстракция может быть проведена на картридже, либо с применением мембранных дисков. В тех случаях, когда матрица представляет собой многокомпонентную систему, требующую детального исследования, применение твёрдофазной экстракции (ТФЭ) позволяет провести фракционирование пробы. На последовательно соединённых патронах можно одновременно выделять и разделять соединения различных классов: органические и неорганические, полярные и неполярные, ионные и т.д. Такой подход обеспечивает более высокую степень автоматизации процесса пробоподготовки, поскольку процедура экстракции значительно упрощается. Заметим также, что для ТФЭ характерно наличие более широких возможностей варьирования природы и силы специфических взаимодействий между сорбентом и образцом по сравнению с жидкостной экстракцией, вследствие чего происходит более избирательное выделение определяемых компонентов.

В большинстве случаев концентрирующие патроны представляют собой разъёмные капсулы из полиэтилена или фторопласта, заполненные гидрофобными сорбентами на основе силикагелей, полимеров или активных углей с привитыми алкильными, фенильными и нитрильными группами (рис.

6.1). Наряду с ними выпускаются также патроны для ионообменной ТФЭ, содержащие сорбенты с привитыми аминными, аммониевыми и карбоксильными группами. Если первое используется в основном для выделения нейтральных органических соединений, то вторые – для извлечения органических и природных кислот и оснований, а также катионов тяжёлых металлов.



Конструкция патронов для ТЭФ

Одним из основных достоинств сорбционных патронов является более высокая скорость сорбции и десорбции, что позволяет работать при повышенных скоростях пропускания анализируемого раствора через слой сорбента. Следует учитывать, что сорбционная ёмкость сорбентов на основе химически модифицированных силикагелей заметно ниже, чем у их полимерных аналогов, хотя вполне достаточна для концентрирования микропримесей. При групповом выделении загрязнителей необходимо предварительно определить ёмкость патрона «до проскока» по интересующему компоненту. Особенно важно это учитывать при анализе следовых количеств веществ, когда речь идёт о соединениях с высокой токсичностью, канцерогенностью или способных накапливаться в живом организме, вызывая мутации.

В настоящее время за рубежом выпускается широкий ассортимент патронов для ТФЭ, различающихся конструктивно и природой сорбента.

Наиболее известны из них сорбционные патроны «Sek-Pak» производства фирмы «Waters Ass.», «Bakerbond SPE» - фирмы «J.T.Baker», «Bond Elute», «Chem. Elute» и «Tox Elute» - фирмы «Analytichem Intern.». В нашей стране подобные патроны выпускаются по названию «ДИАПАК». В качестве сорбентов в патронах «ДИАПАК» в основном используются химически модифицированные силикагели.

Разработка методики ТФЭ и выбор соответствующего патрона в значительной мере определяются свойствами анализируемых веществ и составом матрицы. В общем случае при использовании ТФЭ можно осуществить три варианта пробоподготовки:

- мешающие вещества удерживаются сорбентом, а определяемый компонент проходит через патрон;
- определяемый компонент концентрируется в патроне, а вещества, загрязняющие пробу, проходят через него;
- мешающие вещества и определяемый компонент удерживаются сорбентом, но не могут быть разделены при фракционированном элюировании растворителями.

Как уже отмечалось выше, ТФЭ имеет много общего с хроматографией. По аналогии с последней, методы концентрирования с помощью ТФЭ можно подразделить на нормально-фазовые, обращено-фазовые, ионообменные, комплексообразующие и эксклюзионные. Для концентрирования и извлечения неполярных органических соединений наиболее применим метод обращено-фазовой экстракции, когда сорбент имеет меньшую полярность, чем анализируемый раствор. В частности, для выделения ПХДД, ПХДФ и ПХБ из сточных вод применяют пористые стеклянные диски (толщина 90 мм, диаметр пор 1 мкм), модифицированные октадецилом. Они имеют высокую адсорбционную способность по отношению к диоксинам, которые извлекают затем из слоя сорбента толуолом. Для этих же целей используют патроны «Ser-Pak», стеклянные микроколонки с сорбентом C_{18} и диски серии «Empore» на основе сополимера C_{18} -стиролдивинилбензола.

Широкий выбор элюирующих растворителей и возможность использования их смесей, состоящих из двух и более компонентов, позволяет селективно десорбировать сконцентрированные соединения. Так, полибромированные дибенза-*p*-диоксины и дибензофураны легко смываются смесью дихлорметана с гептаном (1:1). ХОП (ДДТ, гексахлорбензол и др.) элюируют последовательно гексаном, смесью гексана с эфиром, а затем метанолом. Перечень веществ, для которых применим метод обращено-фазовой экстракции, охватывает практически все классы органических соединений: углеводороды, хлор- и нитрофенолы, ХОС, ПАУ, ПХБ, гетероциклические соединения, ароматические и жирные кислоты, диоксины и др.

Для концентрирования и выделения полярных соединений помимо обращённо-фазовой применяется нормально-фазовая экстракция, когда сорбент более полярен, чем раствор, в котором находится определяемый компонент. В качестве растворителей для матриц в этом случае используют гексан, циклогексан, хлороформ, дихлорметан, а в качестве сорбентов – силикагели, которые способны адсорбировать полярные соединения.

Ионные соединения также могут быть сконцентрированы и очищены 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 её извлечении из 0,5 М раствора NaHCO_3 анионообменной мембраной. Однако следует учитывать, что десорбция определяемых компонентов при элюировании ионных соединений органическими растворителями бывает затруднённой и неполной, что ведёт к отравлению ионита. Применение термической десорбции также ограничено из-за низкой устойчивости большинства ионитов при нагревании. Поэтому элюирование сконцентрированных соединений с ионообменных патронов обычно осуществляют водными или водно-органическими растворами с $\text{pH} < \text{pK}_a - 2$ (для кислот) и $\text{pH} > \text{pK}_b + 2$ (для оснований). При этих значениях pH либо сорбент, либо определяемые соединения нейтрализуются и последние

извлекаются из патрона. Большое влияние на ионный обмен оказывает природа противоионов сорбента. Для катионообменных патронов в качестве противоионов предпочтительно использовать H^+ , NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , а для анионообменных – CH_3COO^- , HCO_3^- , реже используются Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

В общем случае применение сорбционных патронов для ТФЭ включает в себя следующие операции:

- активация патронов – промывка подходящими растворителями или их смесью (в случае ионообменных сорбентов применяют растворы электролитов и буферные смеси);
- кондиционирование – промывка патронов растворителями, в которых растворена матрица;
- пропускание анализируемого раствора;
- продувка патрона инертным газом (обычно осушенным азотом) или промывка растворителем для удаления остатков анализируемого раствора;
- элюирование сконцентрированной пробы.

Необходимо учитывать, что при активации патронов смесями растворителей следует применять только те из них, которые смешиваются между собой. Кроме того, активирующий растворитель должен 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. Заметим также, что после активации или кондиционирования нельзя допускать высыхания патрона и попадания в него пузырьков воздуха. После кондиционирования патрон следует сразу же использовать для работы либо закрыть герметично заглушками с обоих концов. Определённые ограничения накладывает и выбор последующего метода анализа. При применении газовой хроматографии нельзя анализировать пробы, содержащие растворы солей и, в отдельных случаях, следы влаги. Если методом анализа является ВЭЖХ, то для элюирования определяемых компонентов нельзя применять растворители, не смешивающиеся с подвижной фазой.

Все растворители и растворы перед ТФЭ должны быть отфильтрованы на мембранном фильтре с диаметром пор $\sim 0,5$ мкм. Скорость пропускания пробы через патрон в большинстве случаев не должна превышать 5-10 мл/мин, а объём пробы – 1000 мл. Объём элюирующего растворителя обычно составляет 1-5 мл. Желательно, чтобы элюент вводился порциями по 0,5 мл, причём первая порция задерживается в патроне на 1-2 мин для установления равновесия в системе и более полного извлечения сконцентрированных соединений. Как правило, растворы пропускают через патрон с помощью шприца, водоструйного насоса, подсоединенного к нижнему штуцеру, или за счёт гидростатического давления (самотёком). В последнее время для этих целей применяют перистальтические насосы, позволяющие значительно облегчить работу по пробоподготовке.

Часть 2

Лекция 10

Сверхкритическая флюидная экстракция

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) является методом, в котором для извлечения определяемых веществ используются сверхкритические жидкости (флюиды). В основном она применяется для избирательного выделения микрокомпонентов из твёрдых матриц (растительные и животные ткани, пищевые продукты, почвы), а также для экстракции летучих веществ из сорбционных трубок (картриджей, мембранных дисков), содержащих тенакс, активный уголь или пенополиуретан, при анализе воды и воздуха. По сравнению с обычными жидкостями флюиды имеют более высокие транспортные свойства (примерно в 10^2 раз выше), низкую плотность и вязкость (промежуточные между жидкостями и газами), что способствует быстрому экстрагированию и разделению фаз. При этом растворяющая способность флюидов может изменяться в широком диапазоне за счёт изменения давления или температуры.

Наблюдается зависимость растворимости твёрдого вещества от давления. Видно, что давление является определяющим параметром, с помощью которого

создаётся среда с повышенной растворяющей способностью. 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 отличается на порядок. Однако основное преимущество СФЭ в том, что отпадает необходимость в использовании органических растворителей, применяемых в традиционных методах.

В таблице 21 приведены характеристики сверхкритических жидкостей, отличающихся по размерам и полярности молекул и охватывающих широкий диапазон температур. Особый интерес представляет CO_2 , который позволяет достичь больших степеней извлечения многих суперэкоотоксикантов при умеренном температурном воздействии на определяемые компоненты. Нельзя не учитывать и такое достоинство флюида CO_2 , как доступность в чистом виде и возможность сброса в атмосферу без заметного вреда для окружающей среды. Иногда в него дополнительно вводят модификаторы (воду, метиловый спирт, пропиленкарбонат и др.). Последние позволяют повысить избирательность экстракции, изменяя растворимость. Дополнительными преимуществами сверхкритического CO_2 являются его низкая стоимость, инертность, негорючесть и нетоксичность.

Экстракцию осуществляют в специальных сосудах высокого давления, которые можно нагревать в пределах $5-80^\circ\text{C}$ и подвергать давлению до 700 атм. В указанные сосуды помещают исследуемые образцы и пропускают CO_2 в сверхкритическом состоянии (плотность сверхкритического CO_2 $0,7-1,0$ г/см³, время нахождения в сосуде $5-10$ мин), который растворяет определяемые компоненты. После выхода из сосуда сверхкритический CO_2 расширяется до давлений ниже критических (например, $65-70$ атм) и проходит во второй нагретый сосуд высокого давления. В этих условиях растворимость экстрагированных веществ резко падает, и они осаждаются. После этого не содержащий растворённых компонентов CO_2 сжижают в конденсаторе-

приёмнике и повторяют операцию до тех пор, пока не будет достигнуто желаемое извлечение. Процесс можно проводить при постоянном давлении, подбирая температуру на стадии сепарации, либо используя другие процедуры для выделения экстракта из сверхкритического CO₂. В случае летучих органических соединений в конденсатор-приёмник (ловушку) помещают наполнитель, который поглощает выделившиеся вещества. Последние вытесняют из ловушки с помощью растворителей (рис.2).

Выбор оптимального режима СФЭ определяется природой лимитирующих стадий. Если скорость экстракции лимитируется скоростью диффузии извлекаемых компонентов из глубины матрицы к её периферии, то частицы пробы должны иметь малый размер, а температура должна быть по возможности высокой, но не вызывающей деструкции экстрагируемых веществ. Однако не следует применять слишком мелкие частицы, поскольку могут возникнуть проблемы с распределением растворителя в объёме образца. Необходимо также контролировать вязкость флюида; чем она меньше, тем выше скорость экстракции. При высокой скорости диффузии растворенного вещества скорость экстракции прямо пропорциональна площади поверхности границы раздела фаз.

СФЭ применяют для извлечения малолетучих органических соединений (ХОП, ПХБ, ПАУ, ПХДД, ПХДФ и др.) из воды, сорбционных патронов, растительных масел, морских отложений, тканей животных и человека, N-нитрозаминов из мясных продуктов.

СФЭ достаточно давно используется для извлечения ценных компонентов из растений, например кофеина из кофе. Однако в аналитической химии она стала использоваться сравнительно недавно. Особый интерес вызывает возможность сочетания СФЭ с хроматографическими методами. При этом сверхкритический экстрактор можно сочетать с хроматографом по типу «off-line» или «on-line» (в первом случае они работают не зависимо друг от друга, а во-втором – соединены между собой). С внедрением устройства для автоматического

отбора проб после СФЭ и их ввода в хроматограф различия между этими вариантами фактически исчезли или стали незначительными.

Хроматографические методы

К хроматографическим методам разделения и концентрирования относят процессы распределения веществ между подвижной (жидкой или газовой) и неподвижной (твёрдой или жидкой) фазами. На применении хроматографии в настоящее время базируется большинство современных методов пробоподготовки при анализе суперэкоотоксикантов, особенно в случае следовых количеств. Среди них наибольшее распространение получила жидкостная хроматография, в основе которой лежит распределение вещества между неподвижной твёрдой и подвижной жидкой фазами. Существуют различные виды взаимодействия между разделяемыми соединениями и твёрдой фазой: адсорбция, ионный обмен, гель-фильтрация и др. В наиболее часто применяемой адсорбционной хроматографии разделение составных частей пробы достигается благодаря различиям полярности органических веществ. При этом компоненты пробы адсорбируются на поверхности твёрдой фазы и удерживаются на ней благодаря образованию нековалентных (например, водородных или гидрофобных) связей или за счёт сил Ван-дер-Ваальса. В ионообменной хроматографии из подвижной фазы на твёрдом ионообменнике сорбируются противоположно заряженные ионы (органические и неорганические), тогда как в гель-хроматографии в качестве твёрдой фазы применяются гели, содержащие поры определённого диаметра. Молекулы, размер которых больше диаметра пор, не могут проникнуть внутрь геля. Поэтому при прохождении подвижной фазы в первую очередь элюируются соединения с молекулами большего размера. Для выделения органических суперэкоотоксикантов из экстрактов применяют различные сорбенты: силикагель, кремниевую кислоту, оксид алюминия, флоризил (силикат магния) фосфат кальция, активный уголь, целлюлозу, полимерные смолы и др. Классическим примером могут служить методы разделения ХОП и ПХБ с

помощью флоризила и арохлора. Большое число работ посвящено выделению ХОС и ПАУ с применением колоночной хроматографии на силикагелях. Установлено, что степень разделения ПХБ и ХОП зависит от пористости и удельной поверхности силикагелей, условий их активации и содержания воды. Интересные результаты получены при использовании двух колонок, заполненных оксидами алюминия и кремния. 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. В качестве элюента используют н-гексан. После внесения в первую колонку (150*4 мм) гексанового экстракта и подачи элюента в приемник в течение шести минут поступает суммарная фракция ПАУ. Сопутствующие полярные компоненты остаются на сорбенте. Затем фракция ПАУ вносится во вторую колонку (250*4 мм). В течение 15 минут она разделяется на отдельные составляющие. В ряде случаев при использовании селективных систем детектирования для анализа достаточно только суммарной фракции. В частности, при определении ПАУ методов 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_2SO_4 . Экстракт вносят в колонку и элюируют неполярные примеси 40 мл гексана. ПАУ выделяют элюированием 120 мл смеси гексан-дихлорметан (80:20).

Экстракты ПХДД и ПХДФ очищают пропусканием через колонки с силикагелем, оксидом алюминия, активным углем и цеолитами. Силикагель и оксид алюминия служат для удаления преимущественно полярных соединений, а активный уголь с цеолитами – неполярных. В случае «грязных» проб (экстракты почв, донных отложений, сточных вод и др.) проводят предварительную очистку с помощью гель-хроматографии, которая позволяет удалить многие высокомолекулярные соединения. Выбор растворителя для элюирования ПХДД и ПХДФ зависит от свойств сорбента. Обычно применяют

смесь дихлорметана с гексаном в объемном соотношении от 20:80 до 50:50. При очистке с помощью активных углей мешающие примеси вымывают последовательно гексаном, смесями дихлорметана с циклогексаном (1:1) и дихлорметана с метанолом и толуолом (14:4:1). ПХДД и ПХДФ вымывают толуолом.

Существенное влияние на эффективность разделения оказывает равномерность заполнения колонки сорбентом. Применение находят два способа: сухой и суспензионный. Последний способ применяют в тех случаях, когда размер частиц сорбента менее 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. Следует заметить, что в настоящее время наблюдается тенденция к переходу на микроколонки диаметром 1 мм и менее. В частности, развивается капиллярный вариант колоночной хроматографии. В этом случае неподвижную жидкую фазу наносят в виде тонкой пленки на стенке колонки. Толщина плёнки равна 1-5 мкм при диаметре капилляра от 20 до 250 мкм. Основные ограничения для капиллярных колонок связаны с их малой вместимостью; масса разделяемых веществ не превышает микрограммовых количеств, а объемы пробы – долей микролитра.

В последние годы в продажу поступают подготовленные к работе колонки различных типов. Однако они имеют высокую стоимость. Проблема заполнения колонок непосредственно в лаборатории остаётся весьма актуальной, поскольку трудно добиться хорошей воспроизводимости характеристик сорбентов из-за влияния на свойства поверхностей последних размеров частиц, способов активации, примесей воды, растворителей, условий хранения и т.п. Кроме того, практически все сорбенты в колоночной хроматографии в большей или меньшей степени склонны к вымыванию в процессе работы.

Наряду с колоночной жидкостной хроматографией, для разделения суперэкотоксикантов в аналитической практике довольно часто применяют тонкослойную хроматографию (ТСХ) на оксиде алюминия и силикагелях. Этот метод дает вполне удовлетворительные результаты при анализе биологических объектов, в которых содержание определяемых компонентов относительно высокое. В частности, ТСХ на пластинках «Силуфол» применяется для определения афлатоксинов в зерновых, зернобобовых и молочных продуктах. Метод позволяет надежно обнаружить афлатоксины В₁ и G₁ на уровне 1-2 мкг/кг, а афлатоксины В₂, G₂ и М₁ – на уровне 0,5-1 мкг/кг.

ТСХ на силуфоле обеспечивает также выделение ПАУ из органического вещества почв, донных отложений, растительного материалов. В практических исследованиях 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, ССl₄ и уксусной кислоты с соотношением 70:30:2. Однако для количественных определений ПАУ этот метод не удовлетворяет нормативным требованиям из-за недостаточной воспроизводимости результатов. Как правило, ТСХ используют лишь для качественного обнаружения ПАУ.

Техника эксперимента в случае ТСХ достаточно проста. Каплю раствора, содержащего разделяемое вещество, 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 отдельных пятен, каждое из которых соответствует тому или иному анализируемому компоненту. 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 разнообразные способы идентификации и определения выделенных веществ: от визуального обнаружения до точных измерений с помощью сканирующих денситометров.

иногда ТХС применяют пробы в сочетании с другими методами. Смесь разделяют в таком слое сорбента на пластинке, а затем пятно, содержащее определяемый компонент, анализируют методами ВЭЖХ, ГЖХ или спектрофотометрии.

Для эффективного выделения соединений, имеющих высокую полярность и соответственно хорошо растворяющихся в полярных растворителях, применяют ионообменную хроматографию. Однако заметная растворимость ионообменных смол в неводных растворителях является причиной появления фоновых сигналов и не позволяет анализировать следовые количества суперэкоотоксикантов. В качестве примера можно привести выделение N-нитрозодиэтиламина из косметических средств в концентрации 0,1-0,5 мг/кг. Для определения более низких концентраций используют другие методы. Заметим, что ионная хроматография достаточно широко применяется для выделения ионов токсичных металлов, прежде всего радионуклидов. Так, с помощью анионита ВП-1АП выделяют плутоний из растворов 7-8 М HNO_3 . Предварительно для стабилизации плутония в виде Pu (IV) в раствор добавляют 250 г нитрата натрия на 100 г раствора. На рис. 6.6 схематически представлены подходы к выбору хроматографических методов для решения задач анализа следовых количеств суперэкоотоксикантов. Конечно, можно найти и другие решения. В литературе имеется большое число публикаций по этим вопросам.

Разделение с помощью мембран и электрофореза

В отличие от хроматографии, которая имеет жёсткие ограничения по количеству разделяемых веществ, мембранные методы, не давая преимуществ по избирательности, позволяют добиться большей производительности разделений. 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 счёт градиента концентраций или температуры;
- Электромиграция 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 использования последних в анализе суперэкоотоксикантов немногочисленны, хотя мембранное разделение является одним из лучших методов для отделения анализируемых веществ на уровне следовых количеств от связанных с ними белков. Так, с помощью мембран выделяют микотоксины в концентрациях порядка 1-4000 мкг/кг из кормов и печени свиней .

Новые перспективы для применения мембран открывает недавно предложенный хроматомембранный метод разделения органических веществ, сочетающий преимущества парофазного анализа и мембранного концентрирования. В случае реализации данного метода массообмен между жидкой и газовой фазами происходит в пористом блоке, состоящем из полимерного материала. При этом обеспечиваются высокая эффективность и непрерывный режим процесса.

Наряду с мембранными методами для разделения заряженных частиц или молекул можно использовать их различную подвижность в электрическом поле – зонный электрофорез. До настоящего времени описано лишь несколько случаев применения электрофореза в анализе суперэкоотоксикантов. Тем не менее этот метод вызывает в последние годы повышенный интерес, особенно его капиллярный вариант, поскольку в обычном зонном электрофорезе из-за конвекции раствора, вызванной его нагреванием при прохождении электрического тока, зоны размываются, и не происходит их разделения на узкие полосы. Для предотвращения размывания зон электрофорез проводят в капиллярных трубках.

Схема установки для капиллярного зонного электрофореза не требует особых пояснений. Капилляр, в котором перемещаются зоны компонентов образца, помещают между двумя сосудах с раствором, проводящим электрический ток (обычно применяют буферные растворы), и устанавливают между электродами разности потенциалов $E \approx 20 \div 30$ кВ.

Основные параметры, описывающие процессы в капиллярах при электрофорезе, аналогичны хроматографическим: время миграции частицы $t = L^2 / \mu E$ (L – длина капилляра) и эффективность разделения, измеряемая числом теоретических тарелок $N = \mu E / 2D$ (D – коэффициент диффузии определяемого компонента, а μ – электрофоретическая подвижность). Видно, что эффективность разделения зависит от E , тогда как L практически не влияет на неё и определяет лишь время миграции зоны в капилляре. Для повышения производительности обычно повышают напряжение и уменьшают длину капилляра. Однако с уменьшением L понижается сопротивление раствора, что способствует более интенсивному выделению тепла. Тепловые эффекты сводятся к минимуму путём охлаждения капилляра. Объём инжестируемого раствора также стараются взять минимальным. Для лучшего разделения концентрации определяемых веществ.

Заметим, что успех разделения во многом зависит от состава буферного раствора. Наиболее часто применяют фосфатные буферы с $pH \sim 7,0$ и концентрацией 0,01-0,05 моль/л. Небольшие значения ионной силы и высокие значения pH обеспечивают оптимальную скорость движения зон в капиллярах. Иногда для повышения эффективности разделения сложных смесей (белки, сыворотка крови и др.) капилляры заполняют гелями. Присутствие последних сводится к минимуму диффузионный вклад в размывание зон. Кроме того, гели уменьшают адсорбцию частиц разделяемых веществ на стеках капилляров и практически устраняют электроосмос, что особенно важно в случае коротких капилляров. Чаще всего используют гели из полиакриламида, содержащего додецилсульфат натрия.

К образованию «хвостов» может привести и взаимодействие разделяемых компонентов со стенками капилляра (электростатическое, вследствие адсорбции и др.). Его устраняют добавлением к буферным растворам солей, участвующих в конкурентной адсорбции с определяемым веществом, либо использованием специальных покрытий внутренних стенок капилляра инертными материалами.

Высокая эффективность разделения при относительно малом объёме анализируемого раствора и простота аппаратуры явились причинами того, что капиллярный зонный электрофорез широко применяется в настоящее время для определения биологически активных веществ, в том числе белков, токсинов, ядохимикатов и продуктов их метаболизма, в растительных и животных тканях. Для разделения незаряженных молекул в раствор вводят соединения, которые образуют комплексы с определяемыми веществами. Наиболее часто в этих целях используют циклодекстрины. Последние выступают в роли «локомотива», который увлекает за собой нейтральные молекулы при движении внутри капилляра. В частности, таким способом удалось осуществить выделение некоторых ПАУ и ПХБ из биологических матриц. В ряде случаев эффективность разделения достигает 140 000 теоретических тарелок, а предел обнаружения – нескольких аттомолей. Объём анализируемого раствора составлял от 50 до 83 пл. Именно поэтому в большинстве работ отмечается, что основные перспективы капиллярного зонного электрофореза связаны с разделением и анализом биологических объектов. Возможность разделения субмикроколичеств анализируемых веществ позволяет проводить определения в мицеллах или даже в отдельных клетках. Особенно заманчиво применение капиллярного зонного электрофореза для определения высокотоксичных веществ *in vivo* без отбора проб, поскольку повышается надёжность метода и уменьшается время анализа.

Упаривание и дистилляция

При определении органических суперэкоотоксикантов после стадий разделения и концентрирования практически всегда возникает необходимость упаривания раствора с целью уменьшения его объёма. Несмотря на кажущуюся простоту эта операция может существенным образом влиять на конечный результат, поскольку, как отмечалось выше, многие вещества при нагревании разлагаются или превращаются в другие соединения. Кроме того, в процессе упаривания возможны потери определяемых компонентов из-за заметного давления паров при комнатной температуре. Тем не менее упаривание применяют даже тогда, когда оно может служить источником погрешностей. В частности, при определении летучих органических соединений методом ГЖХ анализируемый раствор упаривают, а остаток растворяют в небольшом количестве растворителя и вводят в колонку хроматографа. Чаще всего для этих целей применяют специальные приборы, например Кудерны-Даниша, которые позволяют упарить раствор до нескольких миллилитров при минимуме потерь, или роторные испарители. Последние заметно интенсифицируют процесс испарения. Если микрокомпоненты разлагаются при нагревании или окисляются, то прибегают к вакуум-отгонке в токе инертного газа. Так, при определении ХОС в воде методом ГЖХ из выделяют вакуум-испарением при $\sim 20^{\circ}\text{C}$ и концентрируют в криогенной ловушке.

Следует заметить, что при определении суперэкоотоксикантов в следовых количествах упариванию должны подвергаться только низкокипящие растворителя (дихлорэтан, хлористый метилен, метанол, гексан и др.). Иногда к ним добавляют растворители с более высокой температурой кипения (0,5-1%), которые смачивают стенки перегонной колбы и способствуют удерживанию следового компонента в растворе благодаря предотвращению его необратимой сорбции на её стенках. Так, при упаривании 100 мл метанольного раствора, содержащего от 1 до 50 мг/л ДДТ, до объёма 1 мл к нему добавляют 0,5 мл полиэтиленгликоля. В этом случае удаётся снизить потери до величины менее 1%. Растворы вещества с низкой летучестью можно упаривать досуха. Такая операция должна производиться при возможно более низкой температуре, а

нагревание следует осуществлять расположенным сверху источником тепла, например инфракрасной лампой. При этом в качестве сосудов для упаривания лучше всего применять небольшие конические колбы. Упаривание пробы досуха применяется при необходимости замены растворителя для последующих стадий анализа либо при последующей экстракции определяемых компонентов другим растворителем.

Полезный метод отделения следовых количеств веществ представляет перегонка с паром (кодистилляция). Этот метод, главным образом перегонка с водяным паром, используется, в частности, для разделения соединений на группы, например для отделения летучих веществ от нелетучих (белков, жиров и т.п.) и выделения следовых количеств ХОП из природных вод. Предварительно следует выяснить, не разрушается ли определяемое вещество при температуре отгонки. В противном случае следует применять отгонку с паром при пониженном давлении. Отогнанные соединения обычно извлекают из конденсата жидкостной экстракцией. Иногда применяют перегонку с другими растворителями (метанол, циклогексан и т.п.). В другом варианте добавляют растворитель, кипящий при сравнительно низкой температуре, но с которым совместно отгоняются определяемые компоненты, например дихлорметан. Этот приём даёт хорошие результаты при отделении суперэкотоксикантов от веществ, содержащих природные липиды, которые хорошо растворяются в дихлорметане.

Общие подходы к пробоподготовке при определении суперэкотоксикантов

Таким образом, пробоподготовка при определении органических суперэкотоксикантов, особенно в следовых количествах, нужна не только для того, чтобы сконцентрировать исследуемые компоненты и отделить их от мешающих веществ, но и для «подстройки» пробы к анализатору, причём таким образом, чтобы аналитический сигнал был достоверен и воспроизводим во времени. Если речь идёт о функциональном анализе либо об определении различных состояний и форм элементов, то операции пробоподготовки не

должны изменять исходные компоненты. Последнее обстоятельство особенно важно при идентификации природы загрязнителей. Решение подобной задачи возможно лишь при обоснованном выборе схем пробоподготовки самых разнообразных природных объектов. На основании фазового состояния объектов окружающей среды – газы, жидкости и твёрдые вещества – выделены три основные схемы пробоподготовки при экоаналитическом контроле загрязнений, которые можно распространить и на суперэкоотоксиканты.

Принципиально такие схемы рассчитаны на идентификацию и определение различных форм загрязнителей, о которых нет информации к началу 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 применяют метод реакционно-сорбционного концентрирования. Он основан на предварительном удалении мешающих веществ в колонке с химическими реагентами. Применение реакционно-сорбционного концентрирования позволяет свести к минимуму конкурентную сорбцию мешающих компонентов и существенно уменьшить систематическую погрешность определений. Так, при хроматографическом определении в воздухе тетраалкильных производных свинца удаление мешающих примесей озона проводят на колонке из фторопласта с сульфатом железа (II), после чего соединения свинца концентрируют в колонке с порпаком Q. Применение колонок с цеолитом 5А, серной кислотой и версамидом 900 обеспечивает надёжное определение винилхлорида в воздухе рабочей зоны. Изменение состава сорбентов и химических реагентов позволяет удалить из анализируемой смеси строго определённые компоненты. Тем самым значительно облегчается последующая идентификация загрязняющих веществ и повышается её надёжность.

Для изменения поведения отдельных компонентов проб в процессах разделения рекомендуются и другие способы. Можно, например, измерить растворимость вещества, что сказывается на его поведении при извлечении из

жидких и твёрдых 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 путём превращения из в менее полярные производные, что повышает летучесть соединений. В других случаях вводят хромофорные группы или электрофильные группировки для последующего определения методами спектрофотометрии или вольтамперметрии. В принципе химическую модификацию определяемых соединений можно осуществлять на различных стадиях представленных выше схем: до выделения компонентов из смеси; в процессе выделения, например, непосредственно в хроматографической колонке; после выделения из матрицы.

Каждый из перечисленных вариантов имеет свои преимущества и недостатки. Успех модификации во многом зависит от конструкции реакторов: трубчатых, капиллярных, слоевых и др. Обычно применяют трубчатые реакторы из кварцевого стекла и реакторы с неподвижным слоем реагента. Типичное устройство для химической модификации следовых компонентов после их выделения описано в работе . В этом устройстве пестициды на основе N-метилкарбаматов гидролизуют до метиламинов раствором гидроксида натрия в реакторе, представляющем собой нагретую до 100°C стеклянную спираль длиной 3 м. При взаимодействии метиламинов с о-фталевым альдегидом и 2-меркаптоэтанолом образуются флуоресцирующие производные, которые регистрируют соответствующими детекторами. Таким путём можно обнаружить нанограммовые и субнанограммовые количества N-метолкарбаматов в присутствии других пестицидов.

При определении 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусных кислот методом ГЖХ последние превращают в различные производные взаимодействия с диазометаном и трифторуксусным ангидридом, а для идентификации нанограммовых количеств нитрозаминов с помощью ВЭЖХ применяют 1,3-диазо. Для оценки суммарного загрязнения природных сред

ПХБ разработаны методы их превращения в одно соединение путём дегалогенирования или исчерпывающего галогенирования, например обработкой PCl_3 .

Тема 7. Методы определения суперэкоотоксикантов

Часть 1

Лекция 11

Развитие методов определения суперэкоотоксикантов, как правило, направлено на увеличение их чувствительности, точности, специфичности и воспроизводимости, а также на упрощение техники измерений. Анализ литературы показывает, что в методах определения наблюдается та же картина, что и в методах разделения; достаточно широко применяется крайне ограниченное число методов, хотя работ по определению суперэкоотоксикантов довольно много. При выборе наиболее подходящего метода руководствуются следующими критериями:

- способность метода обеспечивать непосредственное и специфичное измерение аналитического сигнала определяемого соединения;
- чувствительность, рабочий диапазон концентраций, предел обнаружения, информативность;
- влияние мешающих компонентов и факторов;
- возможность автоматизации.

На схеме 12 приведены диапазоны рабочих концентраций для наиболее часто применяемых методов. Видно, что большинство из них с успехом можно использовать в диапазоне от 1 мкг/л до 100 мкг/л и выше. Для определения более низких концентраций необходимо предварительное концентрирование определяемых компонентов или их отделение от матрицы. Естественно, когда эту стадию можно исключить, то это следует делать, поскольку, как уже отмечалось выше, на стадии концентрирования возможны потери и изменение состава анализируемых веществ.

Осознание важности экологических проблем заставляет исследователей привлекать для контроля суперэкоотоксикантов все современное высокочувствительные методы аналитической химии. Так, при определении низких содержаний ионов высокотоксичных металлов в основном применяются методы оптической спектроскопии и люминесценции (атомно-эмиссионная спектроскопия с возбуждением от высокочастотного плазменного факела (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) с электротермической атомизацией и др.), а также инверсионная вольтамперометрия (ИВА) с химически модифицированными электродами. Для определения органических загрязнителей наряду с хроматографией наблюдается тенденция к более широкому использованию хромато-масс-спектрометрии, иммунохимических и флуоресцентных методов. Следует заметить, что в области разработки методов контроля за состоянием загрязнения природных сред суперэкоотоксикантами имеется много нерешенных проблем. В первую очередь это относится к методам экспрессного определения органических веществ.

Надёжным, экспрессным и высокочувствительным методом контроля суперэкоотоксикантов, позволяющим определять как суммарное содержание загрязняющих веществ, так и индивидуальных соединений, является люминесцентный метод анализа. В некоторых случаях предел обнаружения люминесцентных методов сравним с пределом обнаружения радиоактивационного анализа. Наибольшее применение находят фотолюминесцентные методы (флуоресценция и фосфоресценция), источником возбуждения, в которых служат ртутно-кварцевые лампы. Предварительные аналитические операции при этом довольно просты и аналогичны тем, которые применяются в спектрофотометрии. В результате химических реакций между реагентом и определяемым веществом образуются флуоресцирующие соединения, по интенсивности свечения которых определяют концентрацию исследуемого компонента. К сожалению, в обычных условиях спектры поглощения и люминесценции многоатомных органических молекул

вследствие внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий состоят из широких полос ($\approx 1000 \text{ см}^{-1}$) и имеют малую характеристичность. Глубокое охлаждение растворов до температуры жидкого азота уменьшает энергию указанных взаимодействий и в ряде случаев позволяет выявить линейчатую структуру спектров люминесценции. Явление сужения полос в спектрах излучения и поглощения ароматических углеводородов в замороженных органических растворах (эффект Шпольского) в настоящее время широко используется для люминесцентного определения ПАУ. 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^{-5} г/мл содержат от 20 до 40 квазилинейчатых полос разной интенсивности. Их полуширина не превышает обычно 1 нм. Аналитическому применению эффекта Шпольского посвящено множество публикаций и ряд монографий. Дополнительные возможности открывает использование лазера в качестве источника возбуждения спектров. При лазерном возбуждении в спектрах флуоресценции возникают очень узкие линии, что превышает надёжность определений.

Определение ПАУ в объектах окружающей среды, основанное на применении эффекта Шпольского, включает в себя их концентрирование путем экстракции н-гексаном, а затем идентификацию и количественное определение. В частности, количественное определение бенз(а)пирена проводят 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 требуемого оборудования (гелиевые криостаты) препятствуют внедрению сверхнизких температур. Обычно экстракт замораживают быстрым погружением тонкостенной кварцевой пробирки в жидкий азот. Иногда наносят каплю раствора на охлаждаемую площадку

криогенератора. Для возбуждения люминесценции применяют источники с непрерывным спектром (ксеноновые лампы), из которого с помощью монохроматора или интерференционного фильтра выделяют полосы в 1-3 нм. Длины волн, рекомендуемые для возбуждения каждого ПАУ, приведены в таблице 22. Регистрацию спектров в настоящее время осуществляют исключительно фотоэлектрическим способом. В ходе выполнения анализа записывают спектры испускания в сравнительно узких (~ 10 нм) диапазонах длин волн в районе аналитических линий определяемого ПАУ. При установлении качественного состава пробы спектры люминесценции записывают в широком интервале длин волн.

Следует заметить, что идентификация ПАУ по спектрам низкотемпературной люминесценции не вызывает затруднений, если соответствующие спектры определяемых компонентов имеют специфический характер или исследуемая проба разделена на индивидуальные фракции. В обоих случаях полученные спектры сопоставляют со спектрами индивидуальных ПАУ, даже не определяя точного положения линий в спектре. Так поступают при установлении состава сравнительно простых (2-3 компонента) смесей. В реальных условиях идентифицировать ПАУ значительно сложнее, поскольку спектры люминесценции для многокомпонентных проб содержат сотни линий. Это вынуждает применять следующие приёмы:

- поиск наиболее интенсивных линий соответствующих ПАУ при оптимальных режимах возбуждения;
- поиск наиболее характерных линий ПАУ, которые не имеют совпадений с эталонными спектрами других углеводов;
- поиск всех совпадений между спектрами пробы и эталонов.

Если число указанных совпадений оказывается статистически достоверным, то делается вывод о возможном присутствии исследуемого соединения в пробе. Этот приём 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 ПАУ в

анализируемой пробе требуются более длительные и трудоёмкие исследования в фракционировании суммы ПАУ. Обычно для этих целей применяют колоночную хроматографию, которая позволяет получить десятки узких фракций экстракта. Последние переводят в гексан или октан, замораживают и регистрируют спектр. Примером фракционирования ПАУ методом ТСХ может служить методика, описанная в работе: экстракт пробы делят на пластинке с Al_2O_3 , подвижная фаза – смесь бензола и гексана (1:4). В последние годы фракционирование ПАУ осуществляется методом ВЭЖХ в препаративном варианте; собирают узкие фракции, соответствующие отдельным пикам на хроматограмме, и используют их для идентификации. Анализ нефракционированных проб, как правило, даёт заниженные результаты по сравнению с определением ПАУ во фракциях. Кроме того, анализ сложных смесей затруднён из-за образования поликристаллических растворов при замерзании парафиновых матриц, фоновой люминесценции сопутствующих компонентов и, наконец, невоспроизводимости самого процесса замораживания. Однако эти эффекты имеют место только в случае концентраций анализируемых растворов, на 2-4 порядка превышающих 10^{-5} г/мл. При концентрациях ПАУ $\sim 10^{-8}$ г/мл и меньше отмеченные помехи сведены к минимуму. Их незначительное проявление можно компенсировать введением внутреннего стандарта.

В аналитической практике отечественных лабораторий наиболее широко эффект Шпольского используется для идентификации и количественного определения бенз(а)пирена. Это относится и к программе фонового мониторинга природных объектов. Для целей мониторинга ПАУ создан банк спектров при 77 К, который опубликован в виде атласа. На основе проведенных исследований разработаны высокочувствительные и селективные методы определения ПАУ и их производных в многокомпонентных природных и техногенных системах: в воздухе, почве, растениях, атмосферных осадках, природных и сточных водах, донных отложениях, горных породах, минералах, нефтях, высокотемпературных пиролизатах, отработанных газах

автомобильных двигателей, саже и т.д. Предел обнаружения в однокомпонентных растворах для разных соединений находится в диапазоне от 0,01 до 1 нг/мл. Для определения ПАУ в последнее время применяют метод единого стандарта, который базируется на сравнении спектров люминесценции анализируемых растворов со спектром тщательно приготовленного эталонного раствора, что позволяет по сравнению с методом добавок уменьшить ту часть случайной ошибки, которая связана с процессом приготовления растворов. В качестве единого стандарта используют н-гексановый раствор 1,12-бензперилена 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 1,12-бензперилена длительное использование эталонных растворов бенз(а)пирена и н-гексане приводит к существенному уменьшению концентрации этого углеводорода из-за его фотохимической деструкции под действием УФ-облучения.

Расчёт содержания ПАУ в исследуемых растворах основан на простом соотношении:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (7.1)$$

C_1, C_2 - концентрации одного и того же вещества;

I_1, I_2 - соответствующие им интенсивности.

Если в соотношении (7.1) C_2 принять за искомую концентрацию ПАУ (C_x), а C_1 – за концентрацию его эталонного раствора ($C_{эт}$), то получим:

$$C_x = \frac{I_x}{I_{эт}} * C_{эт} = K * \frac{I_x}{I_{ст}} * C_{ст}. \quad (7.2)$$

Коэффициент K можно оценить по отношению интенсивности линии при 419,2 нм в спектре флуоресценции раствора 1,12-бензперилена в н-гексане ($I_{ст}$), принятого за единый стандарт, к интенсивности характеристической линии в спектре флуоресценции эталонного раствора определяемого ПАУ ($I_{эт}$):

$$K = \frac{I_{ст}}{I_{эт}}. \quad (7.3)$$

Следует заметить, что применение единого стандарта для определения ПАУ требует объективной оценки правильности результатов. К сожалению, в литературе до настоящего времени практически отсутствуют данные, которые позволили бы сравнить результаты, полученные по методу единого стандарта, с другими методами, например ВЭЖХ. Пока метод единого стандарта в полной мере апробирован лишь при определении бенз(а)пирена на фоновом уровне, т.е. в анализах вод, воздуха, почвы с очень низким содержанием ПАУ. В случае сточных вод, промышленных выбросов и отходов производства наряду с ПАУ могут содержаться большие количества других органических соединений. Вопросы взаимодействия компонентов смеси как в жидких, так и в твердых растворах достаточно сложны и во многом не изучены. Так, при анализе сточных вод наблюдается свечение, вызываемое карбонильными группами органиче-

Газовая хроматография. Хромато-масс-спектрометрия

Газовая хроматография - наиболее широко используемый в анализе органических суперэкоотоксикантов метод аналитической химии. В основе метода лежат различия в распределении веществ между двумя фазами, из которых газовая является подвижной, а жидкая - неподвижной. В классической газовой хроматографии компоненты смеси переносятся подвижной фазой вдоль колонки, заполненной частицами твердого носителя, которые покрыты неподвижной фазой. В высокоэффективной, или капиллярной, газовой хроматографии применяются колонки без носителя, а тонкая пленка неподвижной фазы наносится на внутреннюю поверхность капилляра (WCOT-колонки). Это обеспечивает значительно большую эффективность разделения и меньший уровень фона по сравнению с насадочными колонками. Наибольшее распространение получили колонки из синтетического плавленого кварца, отличающегося высокой инертностью, необходимой для анализа пестицидов, органических кислот, аминов и др., а также гибкостью. Для защиты капиллярных колонок от повреждений снаружи на них наносят слой

полиимидного материала. Благодаря прекрасным механическим свойствам такие колонки исключительно удобны в работе, легко устанавливаются в прибор и служат "рабочими лошадками" экоаналитиков. Оптимальные результаты достигаются при использовании коммерчески доступных фирменных колонок с неподвижной фазой из метилсиликонов и метилфенилсиликонов с содержанием фенильных групп 5 и 50%.

Выпускаемые в настоящее время 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 20 М). Основные характеристики неподвижных фаз, используемых в капиллярных колонках, приведены в таблице 23. Существуют различные способы их нанесения. Чаще всего неподвижную фазу растворяют в соответствующем растворителе и наносят на внутреннюю поверхность капилляра динамическим или статическим методами. Для достижения стабильной работы колонок в последнее время неподвижные фазы иммобилизуют путем связывания отдельных групп друг с другом или с поверхностью кварцевого капилляра. Привитые фазы более долговечны и обладают большей термической устойчивостью по сравнению с исходными веществами. Кроме того, они не уносятся с потоком газа, что позволяет повысить верхний предел рабочих температур без заметного увеличения уровня фона. Колонки с привитыми фазами можно также промывать растворителями, тогда как колонки с нанесенными фазами промывать нельзя. Следует заметить, что при температуре выше 380 °С полиимидное покрытие колонок быстро разрушается, и они становятся хрупкими. Для решения этой проблемы колонки покрывают алюминием или другими термостойкими материалами.

В отличие от классической хроматографии в капиллярной хроматографии первостепенное значение имеет ввод пробы в колонку. Это связано с тем, что емкость капиллярных колонок ограничена и функционирование системы

возможно 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 лишь небольшая часть парообразной пробы, а во втором - проба вводится прямо в колонку, где и происходит ее испарение. 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 предколонку промывают подходящим растворителем или отрезают ее верхнюю часть. Особое внимание следует уделять герметичному соединению предколонки с основной колонкой.

Имеется большое число методик по определению хлор-, азот- и фосфорорганических пестицидов, полихлорированных и полибромированных бифенилов, нитроароматических соединений, ПАУ методом капиллярной газовой хроматографии. В большинстве случаев определение ХОС проводят с помощью детектора электронного захвата (таблица 24), что позволяет достичь пределов обнаружения указанных соединений на уровне 0,001-0,05 нг, в то время как аналогичные величины для других систем детектирования на 2-3 порядка ниже. Опубликованы также характеристики удерживания многих ХОС на различных фазах и при разных температурах. В большинстве работ объектами исследования были либо технические смеси, либо предварительно разделенные на фракции экстракты, содержащие определяемые компоненты. Анализ реальных проб сопряжен с трудностями в силу сложного состава природных объектов и низких концентраций загрязнителей.

Рассмотрение и оценка предложенных методик показывают, что удовлетворительного разделения анализируемых компонентов в случае ХОП можно достигнуть лишь с применением капиллярных колонок различного типа (WCOT, SCOT и т.п.). На набивных колонках ХОП разделяются только в том случае, когда в анализируемой пробе не содержатся ПХБ или их концентрация существенно (более чем на порядок) ниже. Обычно разделение ХОП на

капиллярных колонках проводят в режиме ступенчатого линейного программирования температуры колонки от 40 до 250-300 °С со скоростью нагрева 2-3 °С/мин. Ниже излагаются основные принципы, метрологические и технические характеристики методик определения ХОС с помощью капиллярной газовой хроматографии. .

Методика определения ХОП и ПХБ основана на извлечении этих соединений из пробы органическими растворителями, последующей очистке, концентрировании экстрактов и измерении содержания определяемых компонентов с помощью ДЭЗ. Определению ХОП мешают ПХБ и наоборот. В случае их одновременного присутствия в пробе в соизмеримых концентрациях (такое наблюдается преимущественно для биопроб) экстракты подвергают предварительному разделению с помощью колоночной хроматографии. При анализе атмосферного воздуха, осадков, поверхностной воды, почв и растительности острой необходимости в такой операции нет, поскольку фоновые концентрации ПХБ в 20-30 раз меньше, чем ХОП.

Обычно извлечение ХОС из проб атмосферного воздуха (фильтры, сорбенты и др.), воды и осадков осуществляют экстракцией дважды перегнанным гексаном без нагревания в течение 30-60 мин на механической качалке или с помощью ультразвуковой установки, а из почвы, донных отложений и биоты - смесью гексана и ацетона в соотношении 1:1 или 1:2. В случае тканей животных экстракцию выполняют смесью гексана и диэтилового эфира (9:1) или гексана и бензола (3:1). Все экстракты одной пробы объединяют и концентрируют до объема 3-5 мл на вакуумном ротационном испарителе. Очистку экстрактов осуществляют концентрированной серной кислотой порциями до получения бесцветного экстракта. Затем очищенный экстракт нейтрализуют раствором NaHCO_3 , промывают водой до нейтральной реакции и сушат, фильтруя его через слой безводного сульфата натрия. Высушенный экстракт вновь концентрируют на вакуумном ротационном испарителе до объема 0,5-2 мл. При извлечении ХОС из тканей животных навеску образца в сыром виде гомогенизируют и растирают с прокаленным силикохромом С-120

или с кварцевым песком, а затем проводят экстракцию, отделяют экстракт фильтрованием или центрифугированием, обрабатывают его 1%-м раствором хлорида натрия и после отделения органического слоя подвергают его сернокислотной очистке.

Для концентрирования и извлечения ХОС из воды применяют также твердофазную экстракцию.

Патроны для ТФЭ заполняют сорбентом Сis и промывают перед использованием 10 мл метанола и 6 мл воды без применения вакуума, не допуская их высыхания. Пробу воды (~ 1,5 л) предварительно пропускают через стекловолокон-ный фильтр, добавляют к ней 10 мл метанола и пропускают через патрон в течение двух часов в вакууме водоструйного насоса. Затем картридж сушат в токе азота в течение 10 мин и соединяют со вторым патроном, заполненным безводным сульфатом натрия. Через последовательно соединенные патроны пропускают 3 мл ацетона. Элюат выпаривают досуха в токе азота, растворяют остаток в смеси 475 мкл ацетона и 25 мкл внутреннего стандарта (нитрила октадеканило-вой кислоты) и вводят 4 мкл полученного раствора в газовый хроматограф. Параметры газохроматографического анализа: 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 x 250 мкм x 0,25 мкм), гелий, ДЭЗ.

Количественная интерпретация хроматограмм осуществляется методом внешнего стандарта. С этой целью ежедневно (в начале, в середине и в конце рабочего дня) снимают хроматограммы проб градуировочного раствора, который готовят ежемесячно и хранят в холодильнике. По результатам газохроматографического анализа проб, используя средние значения высот или площадей пиков, вычисляют количество анализируемого компонента в пробе. Добавление нитрила октадеканиловой кислоты имеет целью контроль источников ошибок в ходе анализа. Идентификацию соединений проводят по временам удерживания. В случае сложных матриц рекомендуется масс-спектрометрическое детектирование. В качестве альтернативы можно

использовать две капиллярные колонки с различными детекторами. Показано, что суммарная погрешность газохроматографического определения ХОС в природных средах, исключая погрешность пробоотбора, не превышает 17-22%. ПАУ перед газохроматографическим определением экстрагируют дихлорметаном, высушивают экстракт безводным сульфатом натрия и упаривают до объема 10 мл в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, при 40 °С в ротационном испарителе и далее до объема 1 мл в токе азота. Для относительно чистых проб дополнительная очистка не требуется, тогда как сильно загрязненные пробы выпаривают досуха в токе азота, растворяют в 2 мл гексана и вносят экстракт в хроматографическую колонку с внутренним диаметром 10 мм, заполненную 10 г кашеобразного активированного силикагеля в гексане. Сверху на сили-кагель помещают слой из 2 г Na₂SO₄. Затем элюируют ПАУ 120 мл смеси гексана с дихлорметаном (4:1). Дальнейшие операции аналогичны описанным выше. Перед вводом в хроматограф добавляют внутренние стандарты. Параметры газохроматографического анализа: 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 x 250 мкм x 0,25 мкм), гелий, масс-селективный детектор.

Для разделения ПАУ применяют капиллярные колонки с неполярными неподвижными фазами типа OV-7, которые обеспечивают хорошее разрешение большинства компонентов. Хуже всего разделяются следующие пары: бенз(а)антрацен и хризен, бенз(Ь)флуорантен и бенз(к)флуорантен, дибенз(а,п)антрацен и индено(1,2,3-сс1)пирен. Более полярные фазы, например OV-17, дают лучшее разрешение для двух первых пар.

Часть2

Лекция 12

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Метод ВЭЖХ в последние годы по праву считается одним из наиболее важных в аналитической химии следовых количеств пестицидов и ПАУ, в анализе пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. В отличие от ГХ этот метод используется для определения термически нестойких, нелетучих или очень полярных соединений, но в то же время может быть применён и для анализа веществ, которые обычно определяют с помощью высокоэффективной газовой хроматографии. Начав развиваться с середины 60-х годов, этот метод первое время существенно проигрывал из-за отсутствия подходящих сорбентов для заполнения колонок. Однако, с появлением привитых фаз насадочные колонки стали обеспечивать воспроизводимые результаты, что сделало ВЭЖХ идеальным инструментом прежде всего для определения термически неустойчивых соединений. Большинство пестицидов (включая хлор- и фосфорорганические производные), ПАУ, относительно нелетучие высокомолекулярные загрязнители, могут быть определены с помощью ВЭЖХ.

Колонки

Для эффективного хроматографического разделения определяемых компонентов наиболее часто применяют колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 4-5 мм, заполненные сферическими частицами силикагеля размером от 5 до 10 мкм с привитыми октадецильными группами. Появление в последние годы колонок меньшего диаметра, заполненных более мелкими частицами силикагеля, привело к уменьшению расхода растворителей и продолжительности анализа. Увеличению эффективности разделения. Идеальны: колонки с внутренним диаметром 1-2 мм, позволяющие разделять 100 пг пробы, содержащейся в 1 мкл раствора ($C \approx 0,1$ мкг/г), на неподвижной фазе с диаметром частиц 10 мкм.

Следует заметить, что колонки для ВЭЖХ довольно дорогие. По этой причине их защищают от загрязнения, снабжая предохранительным картриджем (предколонкой). Очень сложные смеси лучше предварительно разделять другими методами, а при переходе от одного растворителя к другому следует

избегать резких скачков их полярности. Растворы проб и растворители перед вводом в колонку необходимо фильтровать.

Стационарная фаза

Большое значение в ВЭЖХ имеет выбор стационарной фазы. В общем случае прочность удерживания разделяемых компонентов зависит от энергии адсорбции молекул растворителя и растворенных веществ. Чем больше энергия адсорбции последних, тем прочнее удерживаются разделяемые компоненты в колонке. Соответствующие значения энергий адсорбции зависят от вида взаимодействия, определяемого природой поверхности и адсорбирующихся веществ. Наиболее распространенные полярные сорбенты – силикагели, целлюлоза, оксид алюминия. Они применяются для определения афлотоксинов, лекарственных веществ, нитрозаминов. Заметим, что присутствие воды оказывает существенное влияние на свойства полярных сорбентов из-за ее конкурентной сорбции. Поэтому содержание воды в таких сорбентах поддерживают постоянным, не допуская длительного контакта с атмосферным воздухом.

Среди обращено-фазовых сорбентов на основе силикагелей максимальный эффект обращения полярности достигается при прививке алкильных групп. При этом свойства обращено-фазовых сорбентов зависят не только от природы привитых групп и удельной поверхности, но и от структуры привитого слоя. По этому признаку они делятся на три основных типа:

- с мономолекулярным слоем привитых функциональных групп;
- с поверхностным полимерным слоем;
- с объёмно-модифицированным слоем.

В ВЭЖХ наибольшее практическое применение получили сорбенты первого типа с «щеточными» структурами привитых алкильных групп, содержащими от 1 до 22 метильных звеньев. Так, для заполнения ВЭХЖ – колонок фирмы «Supelco» применяются модифицированные (октадецил-, октил-, метил-, дифенил-) силикагели с диаметром частиц от 3 до 5 мкм. Чаще всего выпускают сорбенты 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. Прочность удерживания разделяемых компонентов возрастает с увеличением длины алкильных радикалов. Для определения неполярных молекул большой массой эта прочность оказывается избыточной. Лучшие результаты обеспечивают фазы с короткоцепными алкильными группами.

В качестве промежуточного варианта используют неподвижные фазы с привитыми аминными, нитрильными и другими функциональными группами. Последние фиксируют на поверхности силикагеля с помощью углеводородных цепочек из 10-11 метиленовых звеньев. Меняя функциональную группу, таким фазам можно придать ионообменные или комплексообразующие свойства хиральных лигандов, что позволяет разделять энантиомеры.

Подвижная фаза

Выборы подвижной фазы, как правило, основывается на эмпирическом подборе индивидуальных растворителей или их смесей, имеющих необходимую элюирующую способность. Последнюю выражают способностью растворителя взаимодействовать с адсорбентом. В случае полярных фаз относительная активность растворителей, как правило, сохраняется при переходе от одного адсорбента к другому, что позволяет расположить их в элюотропный ряд (табл.). Для сорбентов с обращенной фазой эта последовательность обратная. Параметр ϵ_0 определяет скорость перемещения хроматографических зон, поэтому, выбрав соответствующие растворители, можно регулировать время удерживания разделяемых веществ в колонке. Значения ϵ_0 используют при применении смешанных растворителей, варьируя их состав, можно повлиять на селективность процесса и добиться лучшего разделения пиков. В частности в ВЭЖХ с обращено-фазовыми сорбентами повышение содержания воды в смеси с ацетонитрилом или метанолом приводит к увеличению времени удерживания

анализируемых компонентов, поскольку чистая вода соответствует максимальному удерживанию неполярных органических соединений. В этом случае элюирующая способность возрастает по мере увеличения доли менее полярного растворителя.

Детекторы

Для обнаружения анализируемых компонентов в ВЭЖХ широко применяется устройства, работа которых основана на измерении поглощения в ультрафиолетовой области, флуоресценции или электрохимических характеристик. Возможно также сочетание жидкостного хроматографа с масс-спектрометром. Несмотря на то, что наиболее универсальным детектором является рефрактометр, его невысокая чувствительность и селективность, несовместимость с градиентами давления привели к тому, что в большинстве последних моделей приборов данный детектор отсутствует.

Традиционный УФ-детектор с перестраиваемой длиной волны для ВЭЖХ 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 флуктуаций в работе лампы. Для повышения чувствительности измерений монохроматор можно запрограммировать на автоматическое измерение длины волны в ходе анализа. Однако во всех случаях в данный момент времени измерение поглощения осуществляется только в одной точке спектра. На практике часто бывает необходимо проводить измерения на различных длинах волн одновременно, когда определяемые соединения 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 (УФ-В-детекторы), обеспечивая запись в режиме сканирования. Данные, полученные одновременно на различных длинах волн, обрабатываются с помощью компьютеров, которые

выделяют сигнал на оптимальной длине волны, вычитают фон и осуществляют другие операции. Применение детекторов на диодной матрице обеспечивает получение аналитических данных с гораздо большей степенью достоверности.

В частности, с появлением УФ-В-детектора на диодной матрице ВЭЖХ стала стандартным методом контроля качества природной и питьевой воды на содержание пестицидов. Известно, что многие из них термически нестабильные, например производные феноксиуксусных кислот.

Пример 1

Анализируемые вещества извлекают из воды с помощью жидкостной или твёрдофазной экстракции.

Жидкостная экстракция

Пробу воды объёмом 1 л подкисляют фосфорной кислотой до pH 2,0, добавляют 30 г хлорида натрия и экстрагируют последовательно тремя порциями по 100 мл этилацетата. Объединённые экстракты фильтруют через 20 г безводного сульфата натрия, промывают осадок на фильтре двумя порциями по 10 мл этилацетата и удаляют растворитель сначала упариванием до объема 4-5 мл в ротационном испарителе, а затем испарением в токе азота. Сухой остаток растворяют в смеси ацетонитрил/вода (15:85) и вводят 25 мкл пробы в жидкостной хроматограф.

Разделение пестицидов осуществляется на колонке 100 * 4,6 мм Hypersil ODS (Nucleosil C₁₈, Spherisorb ODS-2) с градиентом концентрации подвижной фазы (В) от 15 до 55% в течение 22 мин при температуре 45°C. В качестве подвижных фаз применяются растворы 0,005 М КН₂РO₄ с 0,01% СН₃СООН в воде (фаза А) и 0,01% СН₃СООН в смеси ацетонитрил/метанол (1:1) (фаза В). Параметры детектирования: длина волны – 230 нм; ширина полосы – 12 нм; длина волны сравнения – 180 нм; ширина полосы сравнения – 80 нм. Идентификацию веществ проводят по временам удерживания и по библиотечным спектрам исследуемых соединений для УФ-диапазона.

В случае ТФЭ пробу воды объёмом 2 л подкисляют фосфорной кислотой до pH 2,0, добавляют 200 г NaCl и пропускают через картридж C₁₈ со скоростью 1000

мл/ч. Затем картридж высушивают током азота 20 мин и элюируют определяемые вещества 4 мл ацетона. Элюент испаряют до сухого остатка в токе азота, растворяют в 0,5 мл смеси ацетонитрил/вода (15:85) и подвергают хроматографированию. Картридж перед употреблением промывают последовательно 5 мл метанола и 6 мл воды, подкисленной по pH 2,0.

Данная методика позволяет определять в воде одновременно 9 гербицидов на основе феноксикислот (2,4-Д, дикамба, бентазон, мекопроп, 2,4,5-Т, дихлорпроп и др.) с пределом обнаружения 20 нг/л при стандартном отклонении $\pm 6-10\%$. Диапазон определяемых концентраций составляет 20-1000 нг/л. ТФЭ с последующим определением гербицидов методом ВЭЖХ применяется также для анализа почвенных и поверхностных вод с большим содержанием гуминовых кислот. Однако в этом случае может наблюдаться дрейф нулевой линии. Возможны также помеха при идентификации и количественном определении указанных соединений.

Флуоресцентный детектор

В отличие от детектора на диодной матрице принцип действия флуоресцентного детектора (ФЛД) основан на измерении не поглощения, а испускания света. Большая популярность флуоресцентного детектора в ВЭЖХ объясняется его высокой селективностью и чувствительностью с тем фактом, что многие приоритетные загрязнители (например, ПАУ) флуоресцируют при возбуждении. Посредством выбора длин волн возбуждения и испускания, зависящих от природы определяемого вещества, можно подобрать оптимальные условия для каждого отдельного соединения во время разделения. При этом флуоресцентный сигнал обеспечивает гораздо более высокую чувствительность по сравнению с УФ-В-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 чистой воде составляет 0,005 нг/л (в случае УФ-В-детектора предел обнаружения в 100 раз выше)

Пример 2

Схема анализа при определении 16 приоритетных ПАУ в воде методом ВЭЖХ с ФЛД.

Методика основана на экстракции определяемых веществ дихлорметаном и очистки загрязненных проб на колонке с силикагелем.

Экстракт упаривают досуха сначала на ротационном испарителе при 40°C, а затем в токе азота. Сухой остаток растворяют в 2 мл гексана и вносят в хроматографическую колонку с внутренним диаметром 10 мм, заполненную 10 г густой суспензии активированного силикагеля в гексане. Сверху над силикагелем помещают слой из 2 г безводного сульфата натрия. Неполярные примеси элюируют 40 мл гексана, а ПАУ – 120 мл смеси гексан/дихлорметан (80:20). Раствор упаривают до сухого остатка в токе азота. Сухой остаток растворяют в 200 мкл смеси ацетонитрил/вода (50:50).

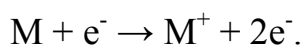
Хромато-масс-спектрометрия

ХМС не менее 90% всех публикаций, посвященных определению ПХДД, ПХДФ, ПХБ и других высокотоксичных ксенобиотиков в природных объектах и биопробах, тем или иным образом имеют отношение к хромате-масс-спектрометрии. Опубликовано множество обзорных статей и ряд монографий по применению этого метода при определении загрязнений в окружающей среде. Такие достоинства масс-спектрометрии, как высокая чувствительность, селективность, анализ проб в разных агрегатных состояниях, быстрота определений, возможность идентификации соединений делают ее незаменимым методом при мониторинге суперэкоотоксикантов на различных стадиях исследования. 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.

Основной принцип хромато-масс-спектроскопии состоит в хроматографическом разделении определяемых соединений, их ионизации и детектировании ионов по величине отношения массы к заряду, которое

осуществляется в масс-спектрометре. Соединения хроматографа с масс-спектрометром – это не просто объединение двух разных приборов для решения одной задачи, а появление нового метода со своими особенностями и возможностями. Его можно использовать даже в тех случаях, когда вещества не удастся разделить хроматографически. Как правило, в хромато-масс-спектрометрах используются серийные газовые хроматографы с капиллярными колонками (ГХ-МС). При этом разделение смеси веществ осуществляется методом газовой хроматографии, а 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 является немаловажным ограничением, что стимулировало разработку приборов, в которых масс-спектрометр сочетают с жидкостным хроматографом (ЖХ-МС).

После хроматографического разделения молекулы образца ионизируются в вакууме или в атмосфере инертного газа. В настоящее время чаще всего используют ионные источники, в которых определяемое вещество ионизируется под действием электронов, испускаемых раскаленным рениевым или вольфрамовым нитевидным катодом и ускоряющихся в электрическом поле (электронный удар). Для предотвращения конденсации вещества на стенках ионизационной камеры ее обычно нагревают до 200-250°C. 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, причём характер фрагментации зависит от величины этой энергии, структуры исходных соединений, локализации заряда и наличия «слабых» мест в структуре. Фрагментация может протекать

настолько быстро, что масс-спектры некоторых соединений не содержат пиков молекулярных ионов. Это один из наиболее существенных недостатков ионизации электронным ударом. Однако для масс-спектров, полученных ионизацией электронным ударом, имеются большие базы данных в виде каталогов и атласов (даже электронные библиотеки), что облегчает задачу идентификации неизвестных соединений в сложных смесях. Поэтому автоматические системы обработки масс-спектров, использующие библиотечный поиск, ориентируются именно на эти данные.

Для преодоления отмеченных выше недостатков примеряют химическую ионизацию, при которой сначала ионизируется газ-реагент (Ar , NH_3 , H_2 , CH_4 , *изо*- C_4H_{10} , O_2 , H_2O и др.), находящийся под давлением 0,2-2 мм рт.ст., а затем возникающие ионы, например CH_5^+ , реагируют с молекулами определяемого соединения, в результате сего образуются ионы типа MH^+ или M^+ , 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. Чувствительность химической ионизации для многих соединений сравнима с чувствительностью ионизации электронным ударом, а степень фрагментации зависит от природы газа-реагента. Так, ион CH_5^+ передает энергии на 480 кДж/моль больше, чем трет-бутильный катион. Поэтому при ионизации изобутаном фрагментация значительно меньше, чем при ионизации метаном.

В последнее время всё чаще применяется химическая ионизация 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 осколочного аниона и нейтральной частицы: $AB + e^- \rightarrow A^- + B$.

Масс-спектры, получаемые при отрицательной химической ионизации, более просты, 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, причём линейная зависимость величины сигнала от количества веществ сохраняется в диапазоне, верхняя граница которого на 3 порядка превышает нижнюю границу. В частности, для хлорированных углеводородов предел обнаружения достигает ≈ 10 фг [39]. Благодаря высокой селективности метод может быть применен для определения ПХДД и ПХДФ с помощью масс-спектрометров низкого разрешения при минимальной предварительной подготовки проб с пределом обнаружения на уровне 1-10 пг. Дополнительное повышение чувствительности обеспечивает применение масс-спектрометрической техники высокого разрешения. Так при разрешении 5 000-10 000 предел обнаружения ПХДД и ПХДФ составляет 10-200 фг. Усовершенствование аналитической техники, достигнутое в последние годы, существенно повысило возможности хромато-масс-спектрометрии при определении диоксинов в матрицах различной природы. В результате пределы обнаружения ПХДД и ПХДФ удалось снизить до уровней, приведенных в табл. 7.7. Для количественного изомер-специфического определения ПХДД и ПХДФ на фоновом уровне обычно используют магнитные масс-спектрометры высокого разрешения. В этих приборах ионы, движущиеся в постоянном магнитном поле, отклоняются в направлении, перпендикулярном направлению движения, и меняют траекторию в зависимости от скорости. Последняя в свою очередь определяется энергией ионов и отношением массы к заряду. Одновременно магнитное поле фокусирует ионные пучки, отличающиеся угловым распределением. Благодаря данному обстоятельству ионы с различной величиной отношения m/z могут быть сфокусированы поочередно на входной щели детектора путем изменения величины магнитного поля. Для повышения

разрешающей способности магнитных масс-спектрометров применяют двойную фокусировку. При этом 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 приборов может достигать до 200 000 (для ΔM на полувысоте пика), а диапазон 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 оптики. Поэтому в последнее время широкое распространение получили 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 величины 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 2 000. Их сильной стороной является возможность быстрого сканирования масс-спектра (за доли секунды). Для квадрупольных масс-спектрометров не требуется высокое качество ионной оптики и они сравнительно дешевы.

Вариантом квадрупольного масс-спектрометра можно считать «ионную ловушку», которая имеет практически такие же характеристики. В ячейке

«ионной ловушки» ионы циркулируют в циклотронном высокочастотном поле, создаваемом высокочастотным напряжением. При увеличении амплитуды последнего радиусы траекторий ионов возрастают, и они последовательно удаляются из ловушки. Ионизация молекул производится электронным ударом импульсами заданной длительности. Изменяя продолжительность импульсов, можно обеспечивать циркуляцию в ловушке оптимального числа ионов и получение стандартных воспроизводимых масс-спектров. Благодаря регистрации значительной части ионов, образующихся при каждом импульсе ионизации, ионная ловушка имеет большую чувствительность. При получении полного масс-спектра предел обнаружения составляет 2-5 пг, а в режиме селективного детектирования выбранных ионов – 1-2 пг. Диапазон линейности градуировочного графика от 5-10 пг до 1000 нг.

Для детектирования ионов применяют электронные умножители с большим коэффициентом усиления, быстродействием и сравнительно малым шумом. Их недостатком является «старение» со временем и в результате загрязнения. В последнее время всё большее распространение получают способы регистрации с помощью матричных и электронно-оптических систем. Первые представляют собой плоскостные системы из 10^4 - 10^7 электронных умножителей диаметром 10-12 мкм с расстоянием между соседними элементами ~ 15 мкм, а вторые – пластины, на которых падающие ионы с помощью фосфоресцирующего экрана создают видимое изображение масс-спектра. Такие системы позволяют одновременно регистрировать до 4% диапазона масс и обеспечивают разрешение до 5 000.

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, 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.

Приведенные данные показывают, что применение масс-спектрометрии в сочетании в хроматографией даёт дополнительные возможности при определении органических суперэкоотоксикантов 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 анализируемых соединений. Это необходимо при идентификации загрязнителей, присутствующих в ультрамалых количествах.

Для количественного хромато-масс-спектрометрического определения компонентов в сложных матрицах необходимо:

- 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 величины аналитического сигнала концентрации определяемого компонента, т.е. в отсутствии заметного вклада фона, сопутствующих примесей или матрицы;
- знать коэффициенты чувствительности определяемых соединений (величину аналитического сигнала на единицу количества);
- определить диапазон концентраций, в котором возможно определение анализируемых компонентов с допустимой погрешностью).

Количество исследуемого компонента определяется по площади его пика на масс-хроматограмме, величина которой 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 точные результаты, поскольку в этом случае аналитические данные не зависят от измерения условий анализа. В качестве внутренних стандартов применяют индивидуальные соединения, близкие по характеристикам (время удерживания, летучесть, молекулярная масса и др.) к определяемым веществам, но отличающиеся от них по положению аналитического сигнала на масс-хроматограммах. Очень часто для этих целей применяют фторированные аналоги исследуемых соединений. Наиболее подходящими стандартами, ближе всего соответствующими анализируемым веществам, являются изотопно-меченные соединения (^{13}C , ^2H). Они имеют практически одинаковые с анализируемыми веществами химические свойства и времена удерживания, но отличаются от них по массе. Благодаря этому изотопно-меченные стандарты идеально подходят для контроля всей процедуры анализа, начиная с извлечения определяемых компонентов из пробы, очистки и концентрирования, поскольку при определении очень малых количеств веществ важно правильно оценить эффективность всех операций пробоподготовки. При этом они должны удовлетворять следующим условиям :

- пики внутренних стандартов должны быть в соответствующих местах на всех хроматограммах;
- не должно быть наложений на пики внутренних стандартов;
- соотношение пиков изотопов должно укладываться в необходимые пределы;
- отношение сигнал/шум – не менее 10:1;
- эффективность извлечения внутренних стандартов из матрицы – от 40 до 150%.

В частности, в качестве внутренних стандартов при экстракции и определении ПХДД и ПХДХ применяют меченые ^{13}C полихлорированные диоксины и дибензофураны, а для контроля всех стадий при определении органических загрязнителей в атмосферных аэрозолях к пробе добавляют смесь дейтерированных изохинолина, додекалина, антрацена, перилена и

других соединений, которые перекрывают широкий диапазон молекулярных масс, летучести и полярности.

Метод хромато-масс-спектрометрии особенно удобен для определения следовых количеств органических суперэкоотоксикантов; в большинстве случаев его используют после выделения и концентрирования определяемых соединений из природных матриц. Так, в США и других странах для идентификации и измерения содержания ПХДД и ПХДФ в окружающей среде и промышленных выбросах приняты методики EPA № 1613, 8280, основанные на экстракционном выделении и очистке указанных соединений с помощью колоночной хроматографии и их определении методом ГХ-МС.

По методике № 1613 в каждую пробу перед экстракцией добавляют смесь из 15 изотопно меченых ПХДД и ПХДФ (табл. 7.8). В полученные после извлечения диоксинов экстракты для оценки эффективности очистки вводят меченый по хлору ^{37}Cl -2,3,7,8-ТХДД. Очищенный экстракт концентрируют почти досуха, вносят в него 2 внутренних стандарта и вводят 1 мкл в хромато-масс-спектрометр. Определяемые соединения идентифицируют по времени удерживания в хроматографической колонке и соотношению интенсивностей пиков характеристических ионов с соответствующими значениями для стандартных смесей. В последние не добавляют октахлордибензофуран (ОХДФ), поскольку это соединение может образовывать ионы, мешающие определению октахлордибензодиоксина (ОХДД). Концентрацию ОХДФ определяют по меченому ОХДД. В связи с тем, что изотопно меченый 1,2,3,7,8,9-ГкХДД используется в качестве внутреннего стандарта, он не вводится в анализируемый образец перед экстракцией и не может быть использован для определения природного аналога. Последний определяют по среднему значению сигнала для других изотопно меченых гексахлордибензодиоксинов. Качество анализа обеспечивается калибровкой прибора, контроля за операциями выделения и очистки соединений.

Имеется много примеров по применению хромато-масс-спектрометрии для анализа других суперэкоотоксикантов. Так, N-нитрозамины определяют этим методом в количествах порядка нескольких пикограмм. Имеются многочисленные методики определения остаточных количеств ХОП методом ГХ-МС в почве и биоте. Основной проблемой анализа соединений типа ДДТ является их разложение или превращение при ионизации электронным ударом с регистрацией положительных ионов, причём превращения типа ДДТ \rightarrow ДДЭ и ДДТ \rightarrow ДДД наблюдалось как в масс-спектрометре, так и в хроматографической колонке. Химическая ионизация позволяет исключить нежелательные явления. В качестве газа-реагента обычно используют изобутан. Эти же причины ограничивают применение ХМС для количественного определения следов ФОС. Большинство из них содержит легко элиминируемые группы. Поэтому при ионизации ФОС подобные группы не образуют положительных ионов, а удаляются в виде радикалов, что затрудняет их индикацию. Поскольку в состав ФОС входит фарфор, то весьма перспективным является применение методов МС с химической ионизацией.

При определении ПАУ используют колонки, специально предназначенные для их хроматографического разделения (Vydac 201 TP-C18, Supelcosil LC-PAH, 25 * 2,1 мм). Применение микронасадочных колонок обеспечивает более высокую чувствительность (примерно в 5 раз выше, чем для колонок с внутренним диаметром 4,6 мм). Кроме того, эти колонки позволяют добиться полного разделения всех ПАУ, тогда как стандартные колонки не обеспечивают разделения некоторых пар, например индено(1,2,3-с,d)пирена и бенз(g,h,i)перилена. Применяют ФЛД с программируемым по времени режимом возбуждения (таблица 26). Ширина полосы возбуждения и излучения 25 и 50 нм соответственно.

Количественное определение ПАУ проводят методом внешнего стандарта; снимают хроматограмму эталонной смеси и рассчитывают коэффициенты чувствительности для каждого из определяемых соединений:

$$F = \frac{C_{\text{ст}}}{S_{\text{ст}}},$$

$C_{\text{ст}}$ - концентрация ПАУ в эталонной смеси, нг/мкл;

$S_{\text{ст}}$ - площади пика, мм².

После этого вычисляют концентрацию определяемого компонента в анализируемой пробе (C_x) нг/л:

$$C_x = F * S_x * \frac{V}{Q}$$

V - объём растворителя, в котором растворяют пробу перед введением в колонку хроматографа, мкл;

Q - объём исходной пробы, л;

S_x - площади пика, исследуемого вещества на хроматограмме, мм².

Заметим, что при выпаривании экстракта следует соблюдать осторожность, поскольку могут возникнуть потери лёгких ПАУ. Обычно эффективность экстракции выше 90%. В случае «грязных» проб, требующей хроматографической очистки, необходимо оценивать потери ПАУ на этой стадии путём введения в матрицу эталонов. При определении высоких концентраций ПАУ рекомендуется растворять пробу не в 200 мкл, а в 1-5 мл подвижной фазы.

Технологические совершенствования коснулись и электрохимических детекторов (ЭХД) для ВЭЖХ. До последнего времени проблемы с использованием ЭХД были связаны с очисткой поверхности электродов от загрязнений и воспроизводимостью измерений. С появлением автоматически самоочищающихся электродов указанные ограничения были сняты и ЭХД нашли широкое применение для определения веществ, которые легко окисляются или восстанавливаются (фенолы, нитросоединение, меркаптаны, амины галогенпроизводные, альдегиды, кетоны и др.). В частности, с помощью ЭХД можно определять фенолы непосредственно в воде, минуя стадию экстракции. Разделение фенолов проводят на колонке типа Spherisorb ODS2 (250 * 4,6 мм, подвижная фаза вода/метанол (50:50), потенциал детектирования – 1,1 В). Для повышения электропроводности элюента в воду добавляют 2 г/л

KNO_3 и 0,05 г/л серной кислоты. При введении в колонку 10 мкл пробы предел обнаружения фенола равен 0,25 мкг/л. Наряду с фенолом и его производными применение ЭХД позволяет одновременно определять в воде и хлорфенолы. Для лучшего разделения последних в качестве подвижной фазы применяют вода/метанол с соотношением компонентов 30:70.

Приведенные примеры показывают, что ВЭЖХ является эффективным методом при определении следовых количеств суперэкоотоксикантов в природных матрицах. Почти во всех случаях предел их обнаружения составляет несколько пикограммов, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к методам определения этих соединений в объектах окружающей среды и матрицах биологического происхождения.

Часть 3

Лекция 13

Методы оптической спектроскопии и люминесценции.

Вольтамперометрия

Осознание важности экологических проблем заставляет исследователей привлекать для контроля суперэкоотоксикантов все современное высокочувствительные методы аналитической химии. Так, при определении низких содержаний ионов высокотоксичных металлов в основном применяются методы оптической спектроскопии и люминесценции (атомно-эмиссионная спектроскопия с возбуждением от высокочастотного плазменного факела (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) с электротермической атомизацией и др.), а также инверсионная вольтамперометрия (ИВА) с химически модифицированными электродами. Для определения органических загрязнителей наряду с хроматографией наблюдается тенденция к более широкому использованию хромато-масс-спектрометрии, иммунохимических и флуоресцентных методов. Следует заметить, что в области разработки методов контроля за состоянием загрязнения природных сред суперэкоотоксикантами имеется много нерешенных

проблем. В первую очередь это относится к методам экспрессного определения органических веществ.

Надёжным, экспрессным и высокочувствительным методом контроля суперэкотоксикантов, позволяющим определять как суммарное содержание загрязняющих веществ, так и индивидуальных соединений, является люминесцентный метод анализа (таблица 25). В некоторых случаях предел обнаружения люминесцентных методов сравним с пределом обнаружения радиоактивационного анализа. Наибольшее применение находят фотолюминесцентные методы (флуоресценция и фосфоресценция), источником возбуждения, в которых служат ртутно-кварцевые лампы. Предварительные аналитические операции при этом довольно просты и аналогичны тем, которые применяются в спектрофотометрии. В результате химических реакций между реагентом и определяемым веществом образуются флуоресцирующие соединения, по интенсивности свечения которых определяют концентрацию исследуемого компонента. В обычных условиях спектры поглощения и люминесценции многоатомных органических молекул вследствие внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий состоят из широких полос ($\approx 1000 \text{ см}^{-1}$) и имеют малую характеристичность. Глубокое охлаждение растворов до температуры жидкого азота уменьшает энергию указанных взаимодействий и в ряде случаев позволяет выявить линейчатую структуру спектров люминесценции. Явление сужения полос в спектрах излучения и поглощения ароматических углеводородов в замороженных органических растворах (эффект Шпольского) в настоящее время широко используется для люминесцентного определения ПАУ. 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^{-5} г/мл содержат от 20 до 40 квазилинейчатых полос разной интенсивности. Их полуширина не превышает обычно 1 нм. Аналитическому применению эффекта Шпольского посвящено множество публикаций и ряд монографий.

Дополнительные возможности открывает использование лазера в качестве источника возбуждения спектров. При лазерном возбуждении в спектрах флуоресценции возникают очень узкие линии, что превышает надёжность определений.

Определение ПАУ в объектах окружающей среды, основанное на применении эффекта Шпольского, включает в себя их концентрирование путем экстракции н-гексаном, а затем идентификацию и количественное определение. В частности, количественное определение бенз(а)пирена проводят 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 требуемого оборудования (гелиевые криостаты) препятствуют внедрению сверхнизких температур. Обычно экстракт замораживают быстрым погружением тонкостенной кварцевой пробирки в жидкий азот. Иногда наносят каплю раствора на охлаждаемую площадку криогенератора. Для возбуждения люминесценции применяют источники с непрерывным спектром (ксеноновые лампы), из которого с помощью монохроматора или интерференционного фильтра выделяют полосы в 1-3 нм. Длины волн, рекомендуемые для возбуждения каждого ПАУ, приведены в табл. 7.4. Регистрацию спектров в настоящее время осуществляют исключительно фотоэлектрическим способом. В ходе выполнения анализа записывают спектры испускания в сравнительно узких (~ 10 нм) диапазонах длин волн в районе аналитических линий определяемого ПАУ. При установлении качественного состава пробы спектры люминесценции записывают в широком интервале длин волн.

Следует заметить, что идентификация ПАУ по спектрам низкотемпературной люминесценции не вызывает затруднений, если соответствующие спектры определяемых компонентов имеют специфический характер или исследуемая проба разделена на индивидуальные фракции. В обоих случаях полученные

спектры сопоставляют со спектрами индивидуальных ПАУ, даже не определяя точного положения линий в спектре. Так поступают при установлении состава сравнительно простых (2-3 компонента) смесей. В реальных условиях идентифицировать ПАУ значительно сложнее, поскольку спектры люминесценции для многокомпонентных проб содержит сотни линий. Это вынуждает применять следующие приёмы:

- поиск наиболее интенсивных линий соответствующих ПАУ при оптимальных режимах возбуждения;
- поиск наиболее характерных линий ПАУ, которые не имеют совпадений с эталонными спектрами других углеводородов;
- поиск всех совпадений между спектрами пробы и эталонов.

Если число указанных совпадений оказывается статистически достоверным, то делается вывод о возможном присутствии исследуемого соединения в пробе. Этот приём 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 ПАУ в анализируемой пробе требуются более длительные и трудоёмкие исследования в фракционировании суммы ПАУ. Обычно для этих целей применяют колоночную хроматографию, которая позволяет получить десятки узких фракций экстракта. Последние переводят в гексан или октан, замораживают и регистрируют спектр. Примером фракционирования ПАУ методом ТСХ может служить методика, описанная в работе: экстракт пробы делят на пластинке с Al_2O_3 , подвижная фаза – смесь бензола и гексана (1:4). В последние годы фракционирование ПАУ осуществляется методом ВЭЖХ в препаративном варианте; собирают узкие фракции, соответствующие отдельным пикам на хроматограмме, и используют их для идентификации. Анализ нефракционированных проб, как правило, даёт заниженные результаты по сравнению с определением ПАУ во фракциях. Кроме того, анализ сложных смесей затруднён из-за образования поликристаллических растворов при замерзании парафиновых матриц, фоновой люминесценции сопутствующих

компонентов и, наконец, невоспроизводимости самого процесса замораживания. Однако эти эффекты имеют место только в случае концентраций анализируемых растворов, на 2-4 порядка превышающих 10^{-5} г/мл. При концентрациях ПАУ $\sim 10^{-8}$ г/мл и меньше отмеченные помехи сведены к минимуму. Их незначительное проявление можно компенсировать введением внутреннего стандарта.

В аналитической практике отечественных лабораторий наиболее широко эффект Шпольского используется для идентификации и количественного определения бенз(а)пирена. Это относится и к программе фоновому мониторингу природных объектов. Для целей мониторинга ПАУ создан банк спектров при 77 К, который опубликован в виде атласа. На основе проведенных исследований разработаны высокочувствительные и селективные методы определения ПАУ и их производных в многокомпонентных природных и техногенных системах: в воздухе, почве, растениях, атмосферных осадках, природных и сточных водах, донных отложениях, горных породах, минералах, нефтях, высокотемпературных пиролизатах, отработанных газах автомобильных двигателей, саже и т.д. Предел обнаружения в однокомпонентных растворах для разных соединений находится в диапазоне от 0,01 до 1 нг/мл. Для определения ПАУ в последнее время применяют метод единого стандарта, который базируется на сравнении спектров люминесценции анализируемых растворов со спектром тщательно приготовленного эталонного раствора, что позволяет по сравнению с методом добавок уменьшить ту часть случайной ошибки, которая связана с процессом приготовления растворов. В качестве единого стандарта используют н-гексановый раствор 1,12-бензперилена 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 1,12-бензперилена длительное использование эталонных растворов бенз(а)пирена и н-гексана приводит к существенному уменьшению концентрации этого углеводорода из-за его фотохимической деструкции под действием УФ-облучения.

Расчёт содержания ПАУ в исследуемых растворах основан на простом соотношении:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (7.1)$$

C_1, C_2 - концентрации одного и того же вещества;

I_1, I_2 - соответствующие им интенсивности.

Если в соотношении (7.1) C_2 принять за искомую концентрацию ПАУ (C_x), а C_1 – за концентрацию его эталонного раствора ($C_{э\tau}$), то получим:

$$C_x = \frac{I_x}{I_{э\tau}} * C_{э\tau} = K * \frac{I_x}{I_{ст}} * C_{ст}. \quad (7.2)$$

Коэффициент K можно оценить по отношению интенсивности линии при 419,2 нм в спектре флуоресценции раствора 1,12-бензперилена в н-гексане ($I_{ст}$), принятого за единый стандарт, к интенсивности характеристической линии в спектре флуоресценции эталонного раствора определяемого ПАУ ($I_{э\tau}$):

$$K = \frac{I_{ст}}{I_{э\tau}}. \quad (7.3)$$

Следует заметить, что применение единого стандарта для определения ПАУ требует объективной оценки правильности результатов. К сожалению, в литературе до настоящего времени практически отсутствуют данные, которые позволили бы сравнить результаты, полученные по методу единого стандарта, с другими методами, например ВЭЖХ. Пока метод единого стандарта в полной мере апробирован лишь при определении бенз(а)пирена на фоновом уровне, т.е. в анализа вод, воздуха, почвы с очень низким содержанием ПАУ. В случае сточных вод, промышленных выбросов и отходов производства наряду с ПАУ могут содержаться большие количества других органических соединений. Вопросы взаимодействия компонентов смеси как в жидких, так и в твердых растворах достаточно сложны и во многом не изучены. Так, при анализа сточных вод наблюдается свечение, вызываемое карбонильными группами органических соединений.

Часть 4**Лекция 14****Использование ферментативных и иммунохимических реакций**

Помимо разнообразных методов инструментального анализа для определения суперэкотоксикантов применяют также микро- и ультрамикрометоды обнаружения, основанные на ферментативных и иммунохимических реакциях. Как оказалось, 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 живом организме образование антител. Как было показано выше, именно к ним относится большинство суперэкотоксикантов. Предел обнаружения ферментативных и иммунохимических методов очень низок; в отдельных случаях удаётся определять исследуемые соединения на уровне 10^{-16} моль и ниже. Внимания 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 трудоёмкой и кропотливой работы по подготовке проб к анализу либо существенно упростить её. Развитие ферментативных и иммунохимических методов анализа обусловлено усилиями исследователей в двух направлениях. Рассмотрим последовательно каждое из них.

Ферментативные методы

Проблемы и перспективы применения ферментов в анализе объектов окружающей среды рассмотрены в ряде обзоров и монографий. В принципе использование ферментативных реакций является частным случаем кинетических методов анализа, основанных на измерении скорости индикаторной каталитической реакции в присутствии различных количеств определяемых веществ. Для правильного применения ферментов при

определении суперэкоотоксикантов необходимо знать их специфичность по отношению к исследуемым компонентам в условиях, близких к условиям проведения анализа.

В подавляющем большинстве случаев обязательным компонентом фермента является белок с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов, который либо сам является катализатором индикаторной реакции, либо становится таковым при образовании комплексов с коферментами или ионами металлов. При этом скорость ферментативной реакции зависит от природы субстрата и фермента, температуры, состава среды, в которой протекает реакция и др. Характер указанных зависимостей различен для разных ферментов и требует специальных исследований при выборе оптимальных условий определений. Кроме того, активность ферментов во многом зависит от присутствия в системе субстрат-фермент эффекторов – веществ, которые ингибируют или ускоряют каталитический процесс. В частности, к ним относятся и суперэкоотоксиканты. Круг ферментов достаточно широк, однако практический интерес представляют лишь те, которые имеют высокую специфичность и обеспечивают низкие пределы обнаружения. На практике из большого числа ферментов при определении суперэкоотоксикантов внимания заслуживают около 20, причём в иммобилизованном состоянии – 8-10. Среди них широкое применение находят холинэстеразы, относящиеся к ферментам-гидролазам. Различают два класса холинэстераз: ацетилгидролазы ацетилхолина и ацилгидролазы ацилхолина, включающие широкий перечень различных холинэстераз, в том числе и бутирилхолинэстеразу.

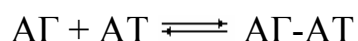
Иммунохимические методы

Известно, что в ответ на попадание в живой организм чужеродных веществ (или могут быть и суперэкоотоксиканты) в нём вырабатываются антитела, как отклик иммунной системы организма. Последние в высшей степени специфично взаимодействуют с этими веществами с образованием соответствующих комплексов, что в итоге приводит к их «нейтрализации» и

выводу из организма. Именно на использовании данных взаимодействий и возможности получения необходимых антител и базируются иммунохимические методы анализа. Стремление создать специфичные и эффективные методы определения в воде, воздухе и почве остаточных количеств токсичных веществ и снизить их стоимость во многом явилось стимулом к разработке указанных методов. Многие иммунохимические методы имеют высокую чувствительность и специфичность, а в ряде случаев позволяют определять высокотоксичные соединения даже без выделения из матрицы или после минимальной очистки.

В основном иммунохимические методы применяются в клинической медицине и ветеринарии и лишь в последнее десятилетие привлекли внимание аналитиков-экологов. В частности, они нашли применение для скрининга полихлорированных диоксинов и бифенилов, хлорсодержащих пестицидов и токсафенов в объектах окружающей среды, сточных водах и отходах производства. Так, с помощью иммунохимических методов можно оценить общее содержание ПХДД в пробах воды в течение 1 ч.

В основе иммунохимического анализа лежит взаимодействие генетически чужеродного для живого организма вещества, называемого антигеном (АГ), со специфически связывающимся с ним антителом (АТ). При этом образуется комплекс (АГ-АТ):



Константа равновесия (сродства) этой реакции (К) определяется аналогично константе устойчивости комплексов металлов:

$$K = [\text{АГ} - \text{АТ}] / [\text{АГ}] * [\text{АТ}]$$

Видно, что при фиксированной концентрации антитела равновесное отношение концентраций связанного и свободного антигена зависит от его общей концентрации. Этот вывод лежит в основе всех иммунохимических методов. По существу антитела выступают в роли реагентов биологического происхождения, которые с высокой специфичностью способны «узнавать» чужеродные вещества. Обычно они представляют собой иммуноглобулины –

белки сыворотки крови, которые образуются в ответ на введение 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 правило, применяют бычий альбумин. Следует заметить, что в реакции с белком-носителем не должны затрагиваться те группировки молекул антигена, которые участвуют в образовании комплексов антиген-антитело и которые, следовательно, необходимы для индуцирования образования в организме животного специфических антител.

Для определения концентрации веществ в большинстве иммунохимических методов к анализируемому раствору, содержащему определяемое соединение и его меченый аналог, добавляют реагент в количестве, немного меньшем необходимого по уравнению (1). Как немеченые, так и меченые соединения взаимодействуют с реагентом практически одинаково, поэтому отношение их концентрации будет одним и тем же в растворе и в связанном состоянии. При этом возможность применения метода во многом определяется доступностью меченого антигена и соответствующих антител. Для введения метки используют различные реагенты: радионуклиды, ферменты, красящие вещества, флуоресцентные и хемилюминесцентные зонды, ионы металлов. До последнего времени в качестве маркеров антител применяли радиоактивные изотопы; этот метод называется радиоиммунохимическим анализом (РИА). При этом степень радиоактивности выделенного комплекса антиген-антитело является мерой концентрации антигена в пробе. Чем она меньше, тем большее число молекул определяемого (немеченого) соединения связалось 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.

Результаты применения иммунохимических методов анализа в определении следовых количеств токсикантов показывают, что эти методы более производительны, нежели инструментальные, порой в 10 и более раз. Стоимость оборудования и реактивов, особенно для ИФА, также значительно ниже. В настоящее время выпускаются наборы реагентов для определения наиболее часто встречающихся загрязнителей. Предложены варианты анализа, в которых реагенты закреплены на полосках бумаги. В таблице 29 приведены примеры использования иммунохимических методов для определения некоторых пестицидов.

Несмотря на отмеченные достижения в создании иммуносенсоров, в том числе и для определения суперэкоотоксикантов, 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.

Занятие 15

Обобщение материала

Таким образом, несмотря на успехи аналитической химии в разработке методов контроля за состоянием окружающей среды, многие проблемы в этой области остаются нерешенными. Показательным является обилие работ в отечественной и мировой литературе, а также многочисленные научные конференции и симпозиумы различного уровня, в том числе и сессии Научного совета по аналитической химии РАН, посвященные вопросам экоаналитической химии. Следует подчеркнуть не только чрезвычайно высокую роль химического анализа в современном мире, но и ответственность аналитиков за достоверность данных, связанных с оценкой состояния природной среды. При этом химик-аналитик должен быть одновременно и экологом - знать свойства и характер распространения загрязнителей, формы их существования в

природных объектах, метаболизм, токсичность и отдаленные последствия воздействия на живые организмы, а также уметь довести полученные данные в доступной форме до общественности и правительственных органов.

Заметим, что низкие уровни концентраций и требования, предъявляемые к эколого-аналитическому мониторинг суперэкоотоксикантов, предполагают использование адекватных методов их определения, причем из большого числа современных аналитических методов лишь некоторые могут быть применены для решения обсуждаемых проблем. Принимая во внимание увеличение роли инструментальных методов, прежде всего физических, можно сделать вывод о том, что в настоящее время аналитическая химия уже не является частью только одной химии и тесно связана с физикой, биологией, приборостроением, математикой, т.е. приобрела черты междисциплинарной науки. В основной для аналитической химии триаде "проблема - объект - метод" последний должен быть приспособлен к анализируемому объекту или адаптирован к самой проблеме. Поэтому ни анализируемый объект, ни тем более проблема не должны подстраиваться под тот или иной метод определения. Данное положение приобретает особое значение при анализе объектов окружающей среды на содержание суперэкоотоксикантов. Среди трудностей, которые ожидают аналитика, следует указать также на динамичность исследуемых объектов, а отсюда на неопределенности в пробоотборе, влияющие на результаты анализа.

Междисциплинарный характер современной аналитической химии, огромное влияние на нее физики и соответственно уменьшение классической химической составляющей требуют от специалистов в области экоаналитического контроля глубоких знаний в смежных областях науки.

Современный химик-аналитик, решая проблемы экологии, работает в информационном пространстве, объем которого грандиозен, причем это пространство он сам себе и создает, постоянно получая новые данные о среде обитания. Однако вузы страны практически не выпускают таких специалистов - их или нет, или очень мало.

Вопросы подготовки аналитиков-экологов являются исключительно актуальными для высшей школы, которая претерпевает в настоящее время период реформирования. При этом осуществляется переход к многоуровневой структуре образования. Не останавливаясь на причинах такого реформирования, выделим одну, обусловленную интеграционными процессами, происходящими не только в гуманитарной области, но и в естественных науках, особенно в природоведческих, т.е. в биологии, химии, экологии и других смежных дисциплинах, в том числе технических. Человечество постепенно идет к объединению наук, и интеграционные процессы не могут не найти отражения в преподавании фундаментальных предметов в высшей школе. Наличие междисциплинарных связей в рамках общих лекционных курсов стало общепринятым явлением, причем химики-аналитики осознали необходимость этого одними из первых.

Если говорить о кадрах, то проблемами эколого-аналитического мониторинга загрязняющих веществ сейчас в основном занимаются специалисты-практики самого разного уровня подготовки, ощущающие, как правило, недостаток фундаментальных знаний, которые дает классический университет. Несмотря на трудности в преподавании аналитической химии как междисциплинарной науки, в мире наблюдается рост числа специалистов-аналитиков. Каждый пятый выпускник химических факультетов университетов считает себя химиком-аналитиком и их число, по-видимому, будет постоянно расти в связи с повышением внимания к проблемам окружающей среды. Поэтому подготовка специалистов для эколого-аналитического контроля является одной из основных задач высшей школы. Естественно, что рост их числа небесконечен. Технический прогресс в аналитическом приборостроении предоставляет в распоряжение аналитиков все более современные средства контроля, действующие автономно и автоматически непосредственно на месте отбора проб. Однако аналитик-эколог и в будущем останется важнейшей фигурой, поскольку только специалист может сделать вывод о содержании загрязняющих веществ в окружающей среде.

Занятие 16

Консультации

Занятие 17

Зачёт

Форма итогового контроля **ЗАЧЕТ** (8 семестр)

Перечень примерных вопросов предлагаемых в билетах к зачету

- 1 Единая государственная система экологического мониторинга. Эколого-аналитический контроль. Эколого-аналитический мониторинг.
- 2 Полихлорированные диоксины. Физико-химические свойства. Источники загрязнения. Распространение в природных средах. Опасность для окружающей среды.
- 3 Хромато-масс-спектрометрия.

Рекомендуемая литература (основная)

- 1 Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А. Системы эколого-аналитического контроля в действии. М., 1994.
- 2 Израэль Ю.А. Экология и контроль состояний природной среды. М.: Гидрометеиздат, 1984.
- 3 Майстеренко В.Н., Ключев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М., 2004 (Лаборатория знаний).
- 4 Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993.
- 5 Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л., 1990.
- 6 Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л., 1988.

Рекомендуемая литература (дополнительная)

- 1 Методические рекомендации по обнаружению, идентификации и определению содержания афлатоксинов в пищевых продуктах. М., 1981.
- 2 Ситуация с диоксинами и родственными соединениями в Башкортостане. Итоговый отчёт по результатам выполнения Республиканской программы «Диоксин» в 1994 г. Уфа, 1994.
- 3 Ошин Л.А., Трегер Ю.А., Моцарев Г.Ф. Промышленные хлорорганические продукты. М.: Химия, 1978.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Список принятых сокращений

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Схемы

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблицы

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Рисунки

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Список принятых сокращений

Список принятых сокращений

ВОЗ – всемирная организация здоровья	ПВХ – поливинилхлорид
ВСВ – временно согласованный выброс	ППУ – пенополиуретан
ВСС – временно согласованный сброс	ПХБ – полихлорированные бифенилы
ЕГСЭМ – единая государственная система экологического мониторинга	ПХДД – полихлорированные дибензо- <i>n</i> - диоксины
ЕРА – агентство по охране окружающей среды США	ПХДФ – полихлорированные дибензофураны
МАИР – международное агентство изучения рака	ФОП – фосфорорганические пестициды
ОБУВ – ориентировочно безопасный уровень воздействия	ФОС – фосфорорганические соединения
ОДК – ориентировочно допустимая концентрация	ХОП – хлорорганические пестициды
ПДВ – предельно допустимый выброс	ХОС – хлорорганические соединения
ПДК – предельно допустимая концентрация	ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия
ПДС – предельно допустимый сброс	АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия
ЭТ – эквивалент токсичности	ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
МСЗ – мусоросжигающий завод	ГЖХ – газожидкостная хроматография
ЭМ – экологический мониторинг	ГХ – газовая хроматография
ЭАМ – эколого-аналитический мониторинг	ХМС – хромато-масс-спектрометрия
ЭАК – эколого-аналитический контроль	ДЭЗ – детектор электронного захвата
ГХЦГ – Гексахлорциклогексан	ИВА – инверсионная вольтамперометрия
ДМФА – диметилформамид	ИФА – иммуноферментный анализ
2,4-Д – дихлорфеноксиуксусная кислота	СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция
ДДД – 4,4'-дихлордифенилдихлорметил- метан	ТСХ – тонкослойная хроматография
ДДТ – 4,4'-дихлордифенилтрихлор- метилметан	ТФЭ – твердофазная экстракция
ДДЭ – 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен	УМЭ – ультрамикроэлектрод
ПАУ – полиароматические углеводороды	УПЭ – угольно-пастовый электрод
	ФЛД – флуоресцентный детектор
	ХМК – химически модифицированные кремнезёмы
	ХМЭ – химически модифицированный электрод

**Сокращенные обозначения и единицы измерения следовых количеств
веществ**

Массовая доля	%	Отношение масс
10^{-6} (ppm)	10^{-4}	мкг/г (мг/кг)
10^{-9} (ppb)	10^{-7}	нг/г (мкг/кг)
10^{-12} (ppt)	10^{-10}	пг/г (нг/кг)
10^{-15} (ppq)	10^{-13}	фг/г (пг/кг)
мг – миллиграмм (10^{-3} г); мкг – микрограмм (10^{-6} г); нг – наногамм (10^{-9} г); пг – пикограмм (10^{-12}); фг – фемтограмм (10^{-15} г)		

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Схемы

Схема 1

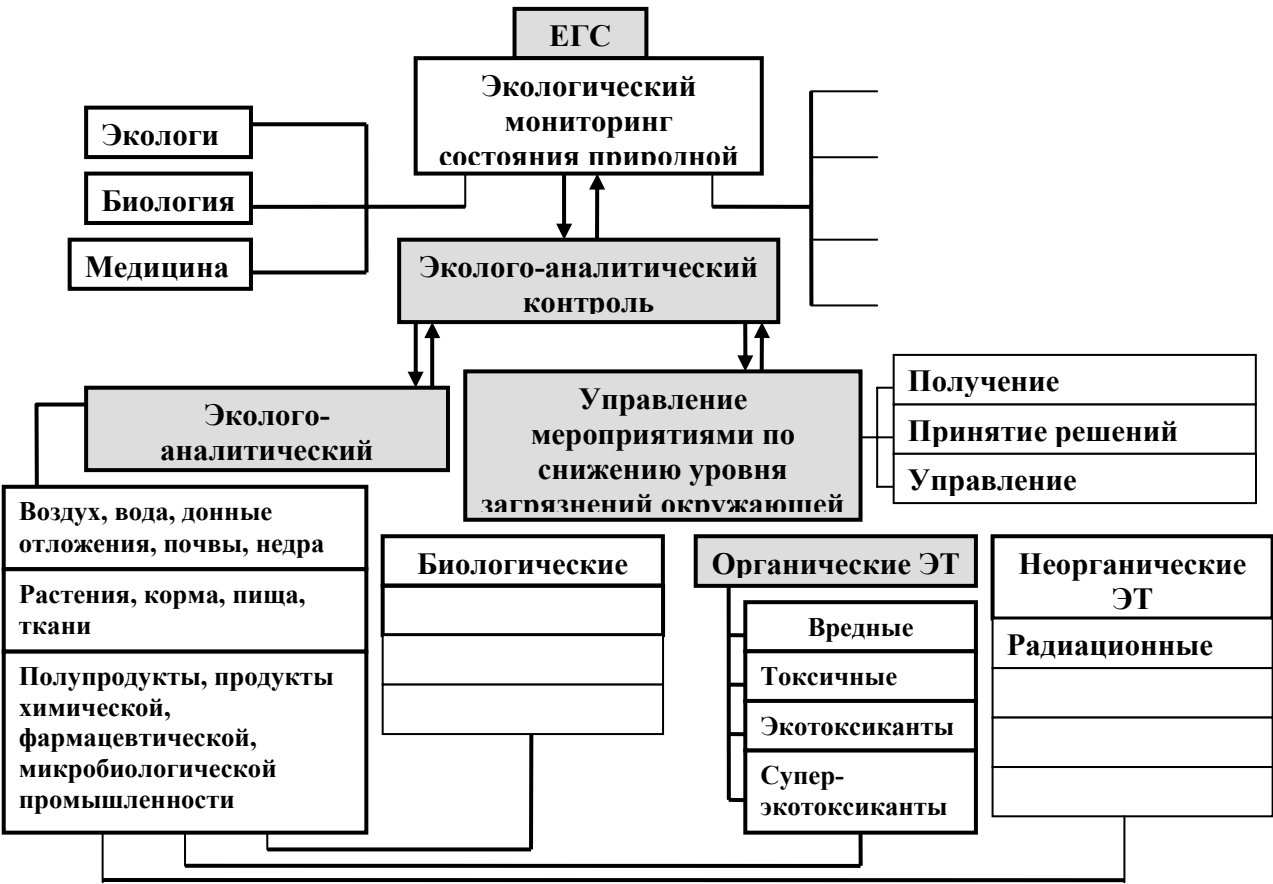
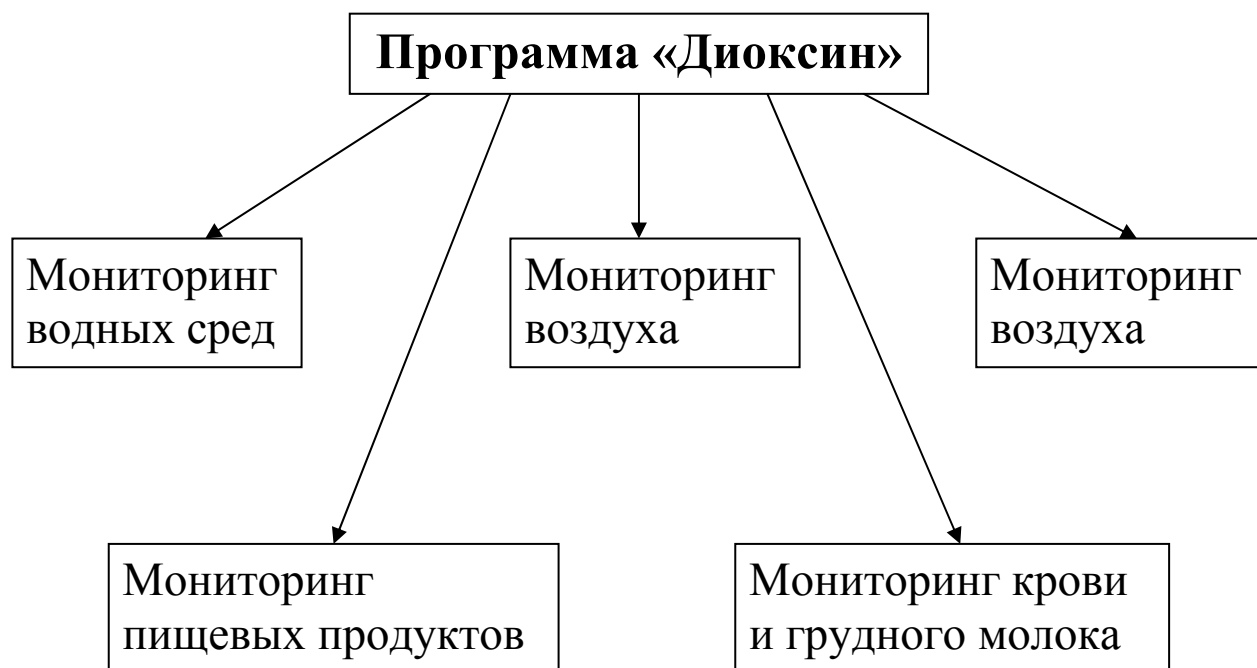




Схема 3. Мониторинг диоксинов



**Схема 4. Превращения ртути в водной среде
(упрощенный подход)**

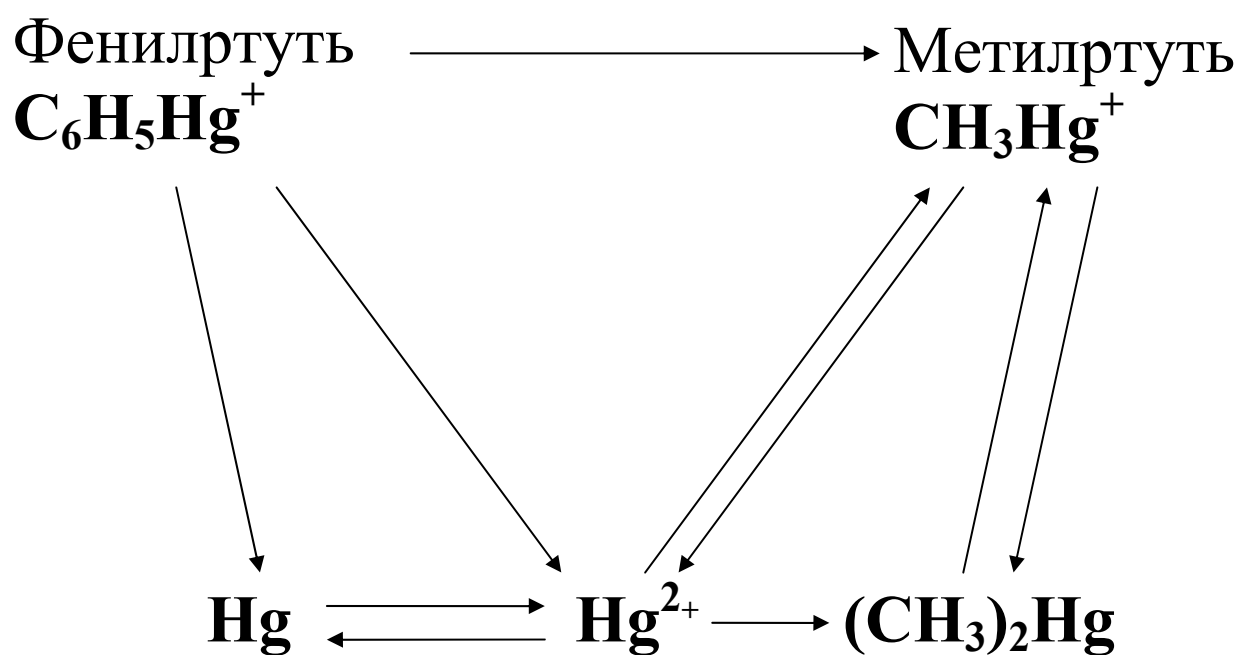
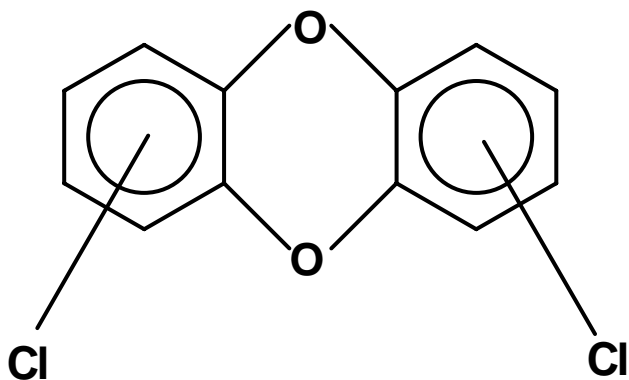


Схема 5. Структура полихлорированных диоксинов, дибензофуранов, бифенилов

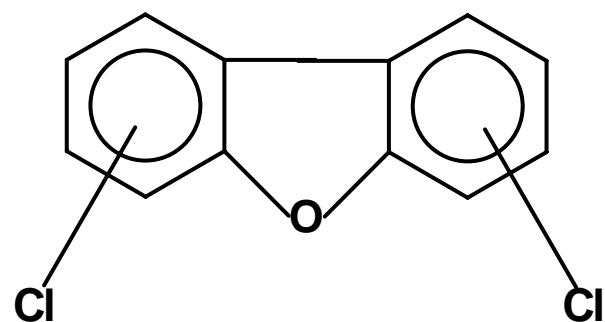
ПХДД

Дибензо-п-диоксины «диоксины»



ПХДФ

Дибензофураны



ПХБ Бифенилы

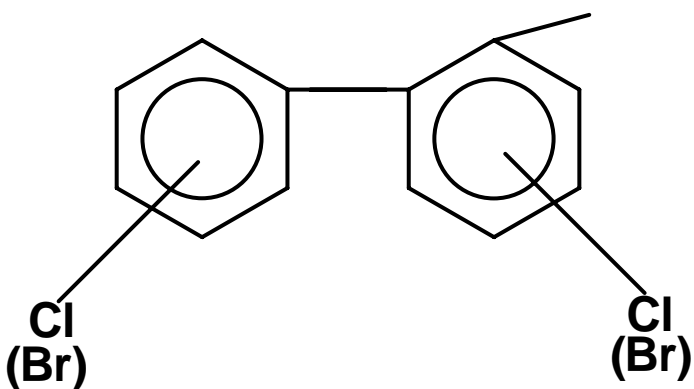
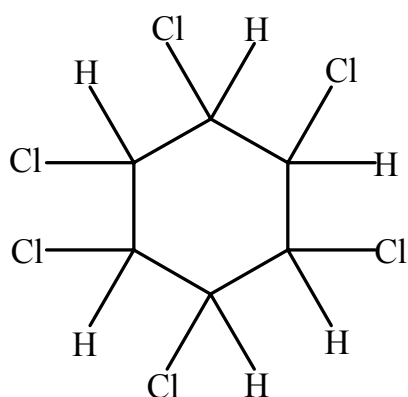


Схема 6. Хлорорганические пестициды

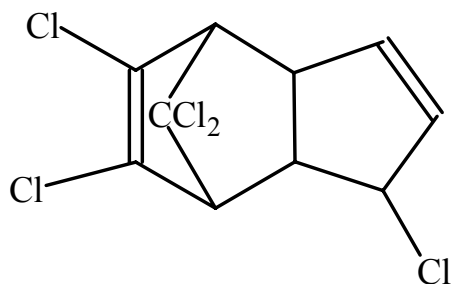
Моноциклические галогенпроизводные



Линдан (γ-изомер-линдан)

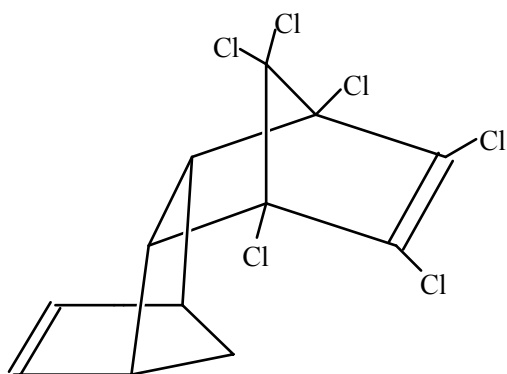
1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан

Полициклические галогенпроизводные



Гептахлор

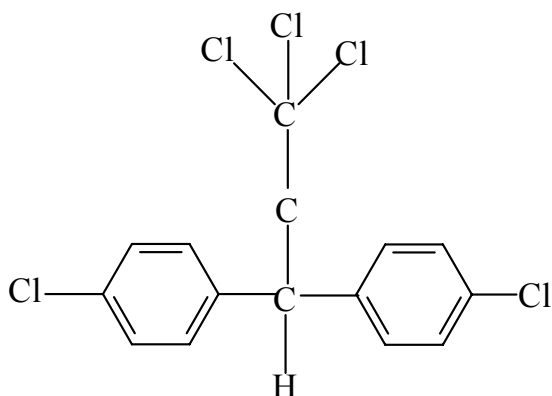
1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метаноинден



Альдрин

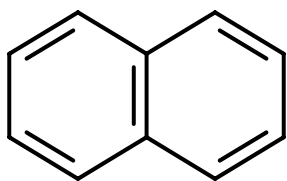
1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4-эндо-5,8-экзо-диметилен-1,2,3,4,10,10-гексахлорнафталин

Галогенпроизводные дифенилметана

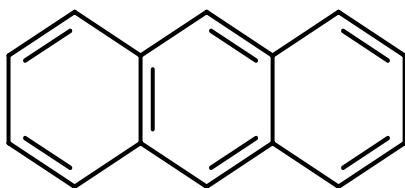


ДДТ

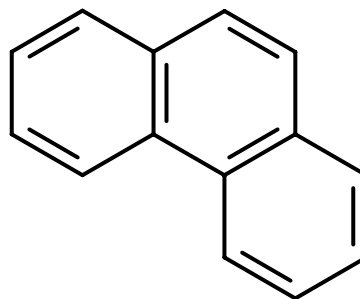
2,2,2-трихлор-1,1-бис(*n*-хлорфенил)этан

Схема 7. Структуры полиароматических углеводородов

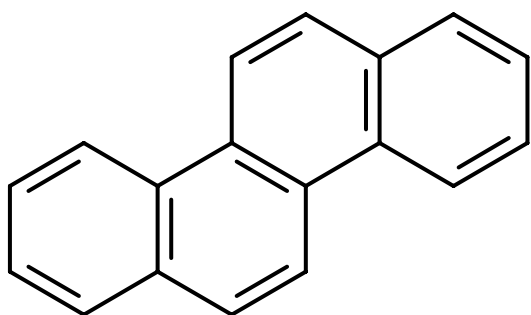
I Нафталин



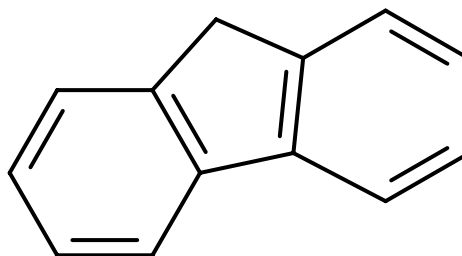
II Антрацен



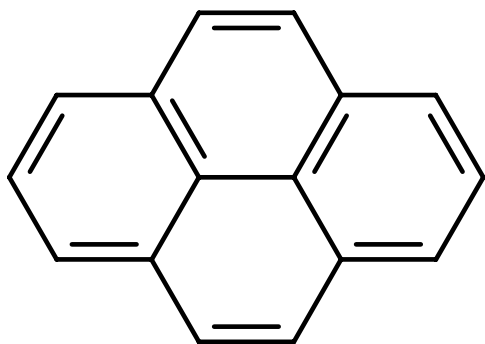
III Фенантрен



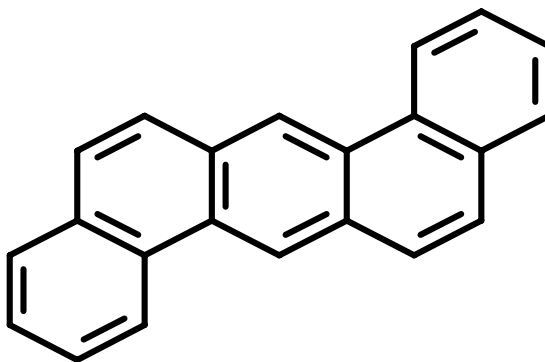
IV Хризен



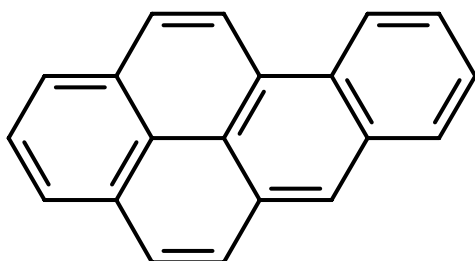
V Флуорен



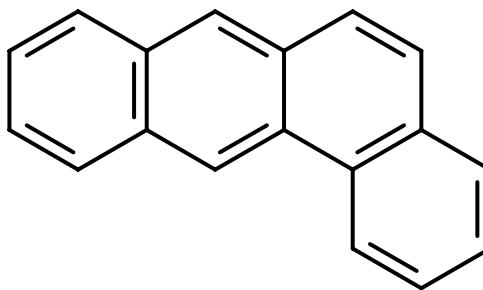
VI Пирен



VII 1,2,5,6-дибензантрацен



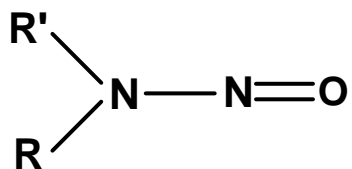
VIII 3,4-бензпирен



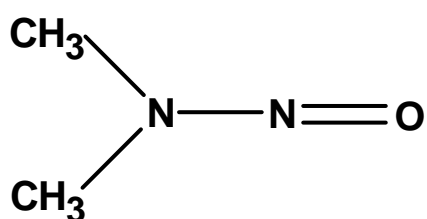
IX Тетрафен

Схема 8. Нитрозоамины

Нитрозоамины

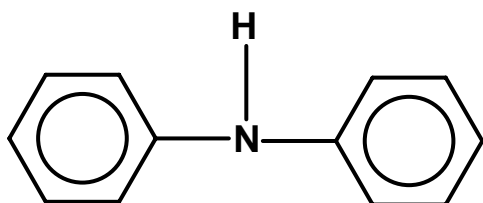


Алифатические нитрозоамины



N-нитрозодиметиламин

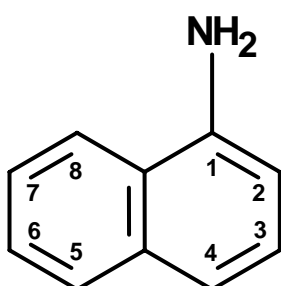
Ароматические амины



дифениламин

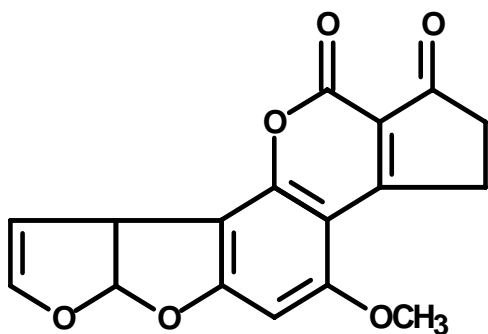
Диазоалканы

НАФТИЛАМИНЫ

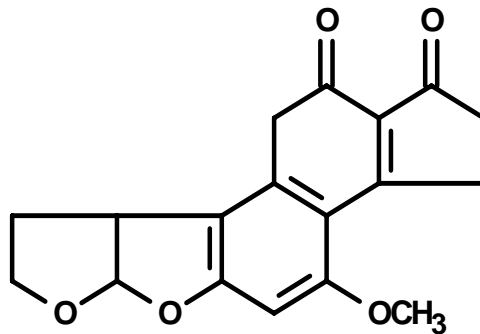


(производные нафтиламина)

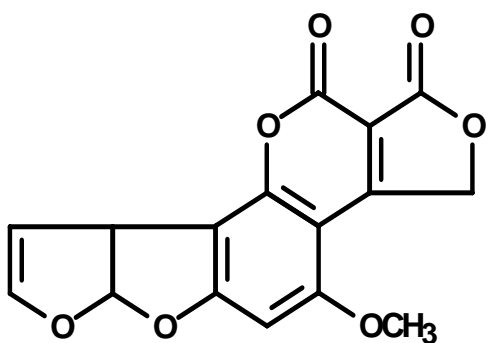
Схема 9. Структура некоторых афлатоксинов



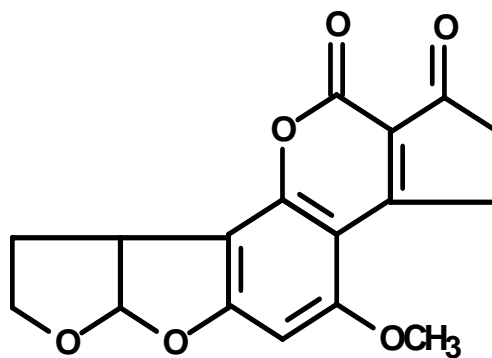
Афлотоксин В₁



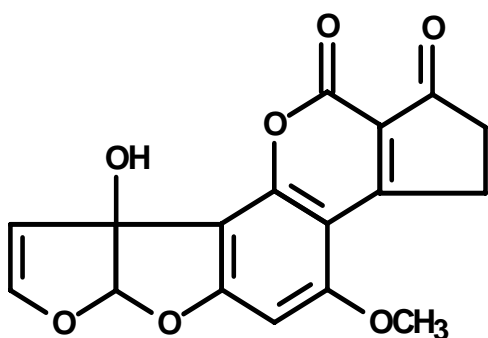
Афлотоксин В₂



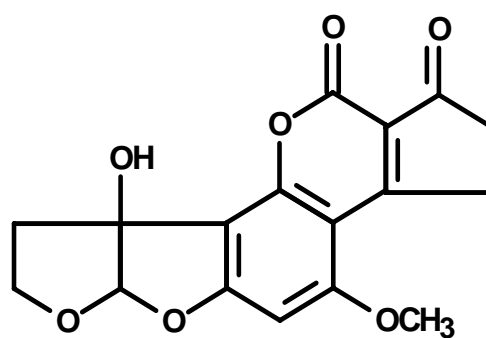
Афлотоксин G₁



Афлотоксин G₂



Афлотоксин M₁



Афлотоксин M₂

Схема 10. Информационная аналитическая система



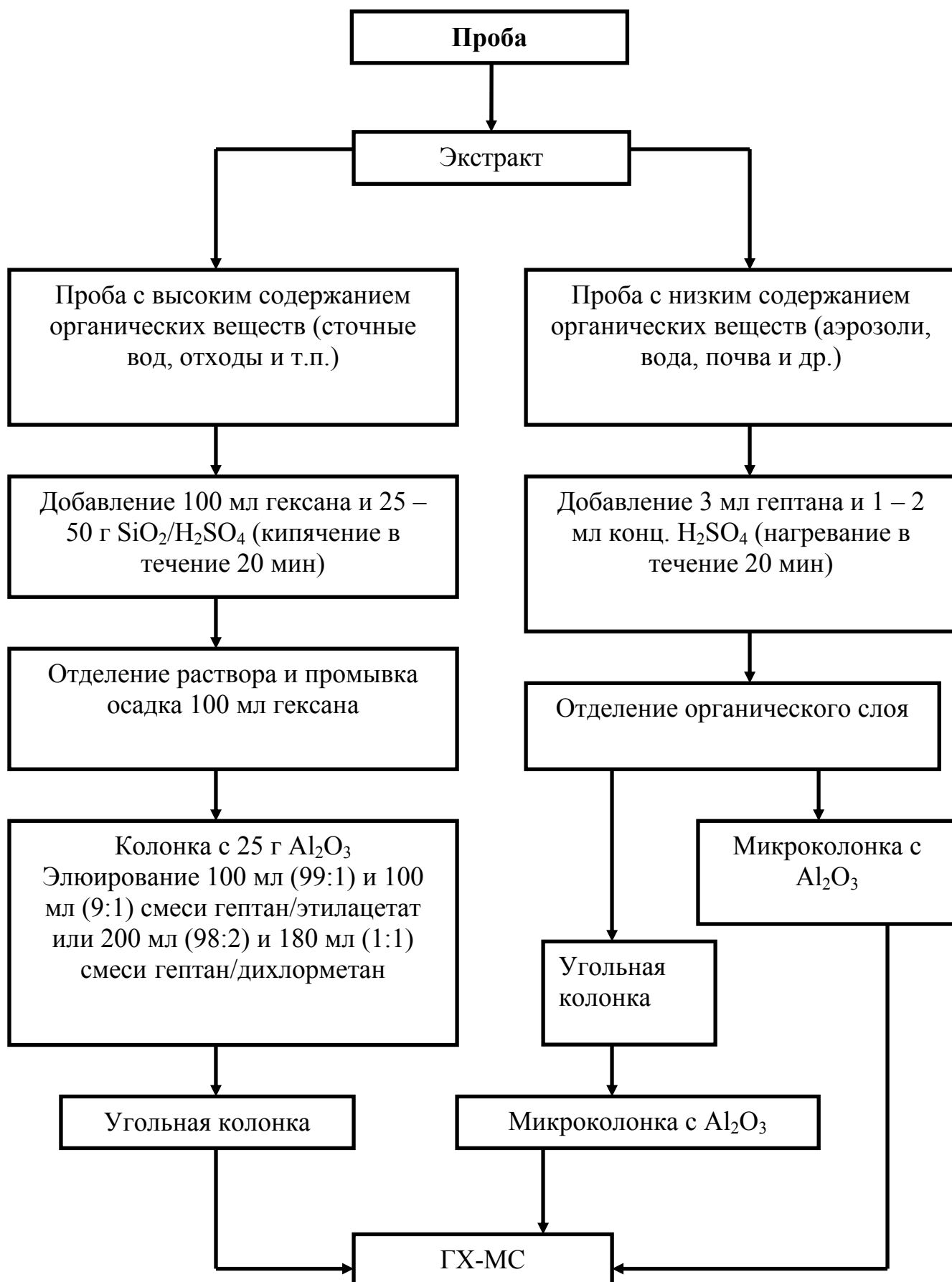


Схема 11. Общая схема отчистки проб при определении ПХДЛ и ПХДФ

Схема 12. Диапазоны рабочих концентраций для наиболее часто применяемых методов определения суперэкотоксикантов



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблицы

Таблица 1. Предельно допустимые концентрации или уровни некоторых суперэкоотоксикантов в различных объектах

Вещество	Вода, мг/л	Воздух, мг/л	Почва, мг/кг
			Подвижная ф
Дооксины (ЭТ)*	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	-
Бенз(а)пирен	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
ДДТ	0,1	$5 \cdot 10^{-4}$	-
Гексахлорциклогексан	0,02	0,03	-
N-нитрозодиметиламин	-	$5 \cdot 10^{-5}$	-
α -Нафтиламин	-	0,003	-
Трихлорбифенилы	0,001	-	-
Пентахлорбифенилы	0,001	-	-
Ртуть	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-
Кадмий	0,001	$3 \cdot 10^{-4}$	3,0
Свинец	0,03	$3 \cdot 10^{-4}$	6,0
*ЭТ - эквивалент токсичности			

Таблица 3. Состав ароматических углеводородов и их производных в пробе грудного молока (Стерлитамак)

Соединение	Концентрация, нг/кг
Фенантрен	1,4
Хлорфенантрены	11,4
Метилфенантрены	3,0
Хлорметилфенантрены	18,7
Дихлорметилфенантрены	10,8
Трихлорметилфенантрены	4,4
Диметилфенантрены	16,0
Хлордиметилфенантрены	16,2
Дихлордиметилфенантрены	10,1
Триметилфенантрены	0,5
Хлортриметилфенантрены	6,4
Дихлортриметилфенантрены	3,5
Флуорантен	1,9
Пирен	2,2
Хлорпирен	8,2
Дихлорпирен	20,0
Трихлорпирен	73,4
Тетрахлорпирен	6,4
Бензфенантрен	3,2
Хлорбензфенантрен	5,0
Дихлорбензфенантрен	8,1
Трихлорбензфенантрен	1,4
Пентахлорбифенилы	2,1
Гексахлорбифенилы	0,7

**Таблица 2. Коэффициенты токсичности
полихлорированных дибензодиоксинов (ПХДД),
дибензофуранов (ПХДФ) и бифенилов (ПХБ)**

Группа изомеров	Изомеры	Канада, 1982 г.	США, 1987 г.	Германия, 1985 г.	Швейцар., 1987 г.	Страны Северн. Европы, 1988 г.	Между народные, 1988 г.
ПХДД							
Cl ₄	2,3,7,8	1	1	1	1	1	1
	Остальные	0,01	0,01	0,01	0	0	0
Cl ₅	1,2,3,7,8	1	0,5	0,1	0,4	0,5	0,5
	Остальные	0,01	0,005	0,01	0	0	0
Cl ₆	1,2,3,4,7,8	1	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8	1	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9	1	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1
	Остальные	0,01	0,0004	0,01	0	0	0
Cl ₇	1,2,3,4,6,7,8	1	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01
	Другой	0,01	0,00001	0,0001	0,01	0	0
Cl ₈		0	0	0,0001	0,001	0,001	0,001
ПХДФ							
Cl ₄	2,3,7,8	0,02	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Остальные	0,0002	0,001	0,01	0	0	0
Cl ₅	1,2,3,7,8	0,02	0,1	0,1	0,01	0,01	0,05
	2,3,4,7,8	0,02	0,1	0,1	0,4	0,5	0,5
	Остальные	0,0002	0,001	0,01	0	0	0
Cl ₆	1,2,3,4,7,8	0,02	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8	0,02	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
	2,3,4,6,7,8	0,02	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9	0,02	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
	Остальные	0,0002	0,001	0,01	0	0	0
Cl ₇	1,2,3,4,6,7,8	0,12	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01
	1,2,3,4,7,8,9	0,12	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01
	Остальные	0,0002	0,00001	0,001	0	0	0
Cl ₈		0	0	0,001	0	0,001	0,001
ПХБ*							
Cl ₄	3,3',4,4'		0,01				
Cl ₅	3,3',4,4',5		0,1				
	2,3,3',4,4'		0,001				
	2,3,4,4',5		0,002				
Cl ₆	3,3',4,4',5,5'		0,05				

*По данным работы [52].

ТАБЛИЦА 4. КОЛИЧЕСТВО ИЗОМЕРОВ

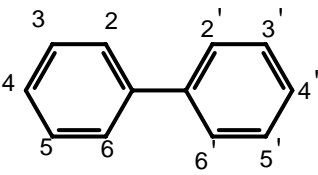
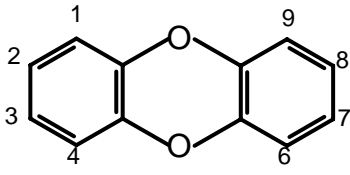
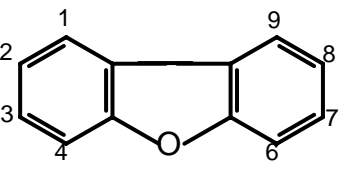
Число атомов хлора	Полихлор-бифенилы	Полихлорди-бензодиоксины	Полихлорди-бензофураны
			
Cl ₁	3	2	4
Cl ₂	12	10	16
Cl ₃	24	14	28
Cl ₄	42	22	38
Cl ₅	46	14	28
Cl ₆	42	10	16
Cl ₇	24	2	4
Cl ₈	12	1	1
Cl ₉	3	-	-
Cl ₁₀	1	-	-
ΣCl _n	209	75	135

Таблица 5. Коэффициенты токсичности(диоксиновые эквиваленты) ПХДД и ПХДФ

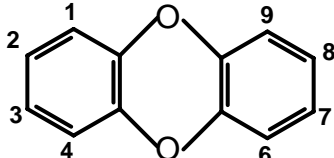
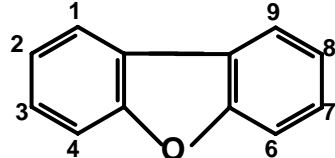
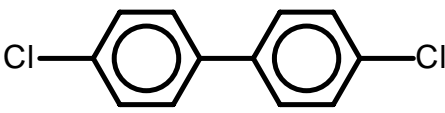
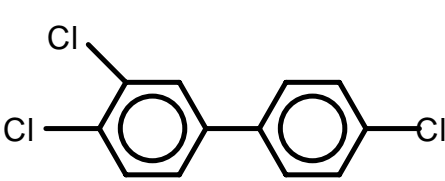
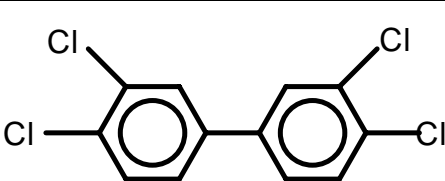
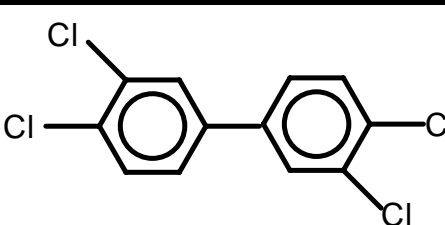
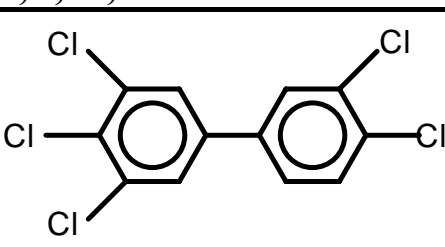
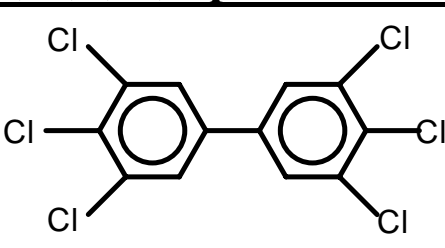
Полихлородибензо-п-диоксин	ДЭ	Полихлородибензофуран	ДЭ
			
2,3,7,8-ТХДД	1.0	2,3,7,8-ТХДФ	0.1
1,2,3,7,8-ПХДД	0.5	1,2,3,7,8-ПХДФ	0.01
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0.1	2,3,4,7,8-ПХДФ	0.5
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0.1	1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0.1
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0.1	1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0.1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0.01	1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0.1
окта-ХДД	0.01-0.001	1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0.1
		окта-ХДФ	0.01-0.001

ТАБЛИЦА 6. Относительные коэффициенты токсичности наиболее токсичных изомеров полихлорбифенилов

(Относительный коэффициент токсичности для 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина за 100)

Формула	№ ПХБ	ТОК
 4,4'-dichloro	15	0,1
 3,4,4'-trichloro	37	0,1
 3,3',4,4'-tetrachloro	77	1,0
 3,4,4',5-tetrachloro	81	0,1
 3,3',4,4',5-pentachloro	126	10,0
 3,3',4,4',5,5'-hexachloro	169	5,0

**Таблица 7. Физико-химические свойства
хлорорганических пестицидов**

Химическое название (синоним)	$t_{пл},$ °C	$t_{кип},$ °C	$\rho,$ г/см ³	Раствори мость, г/л	в орг. р-лях
				в воде ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	
1,2,3,4,5,6- гексахлорциклогексан: смесь изомеров (гексахлоран) γ -изомер (линдан)	90- 309 112 ,9	- - -	- -	$5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$	11-435 -
1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4,5,8- диэндометиленбицикло[4,4,0]- декадиен-2,6(альдрин)	104	-	1,6	$2 \cdot 10^{-4}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	50-1800
1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7- эндометиленбицикло[4,3,0]- нонадиен-2,5(гептахлор)	95- 96	135- 145	1,6 ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$1 \cdot 10^{-4}$	45-189
1,2,3,4,10,10-гексахлор-6,7- эпокси-1,4,5,8- диэндометиленбицикло- [4,4,0]-децен-2(дильдрин)	176	-	1,54	$(1-2) \cdot 10^{-4}$	45-189
4,4'-Дихлордифенилтрихлор- метилметан (n,n' -ДДТ)	109	185- 187	1,56	$1 \cdot 10^{-6}$	22-890
4,4'-Дихлордифенилдихлор- этилен (n,n' -ДДЭ)	89	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$	-
4,4'-Дихлордифенилдихлор- метилметан (n,n' -ДДД)	112	-	-	$2 \cdot 10^{-6}$	-

Таблица 8. Физико-химические характеристики ПАУ

Углерод	Температура, °С		Растворимость, мкг/л	
	плавления	кипения	в пресной воде	в солёной воде
Нафталин	80	218	31700	-
Аценафтилен	92	-	16100	-
Аценафтен	96	-	3930	-
Флоурен	116	293	1980	-
Фенантрен	100	340	1290	-
Антрацен	218	340	73	-
Флоурантен	110	-	260	-
Пирен	156	399	95,8	78,9
Трифенилен	196	-	-	-
Тетрафен	158	396	0,91	0,63
Хризен	255	-	-	-
1,2-Бензпирен	178	456	0,99	1,83
3,4-Бензпирен	177	456	0,11	0,13
1,12-Бензперилен	273	511	0,18	0,21
1,2,5,6-Дибензантрацен	262	465	31,4	21,1
1,2,3,4-Дибензантрацен	205	465	22,7	27,8
1,2,7,8-Дибензантрацен	196	465	8,7	10,5

Таблица 9. Гигиенические характеристики ПАУ

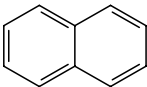
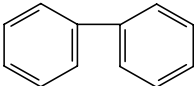
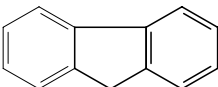
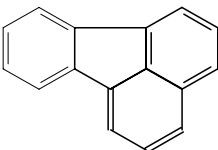
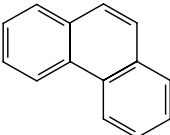
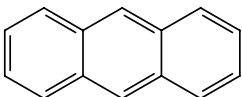
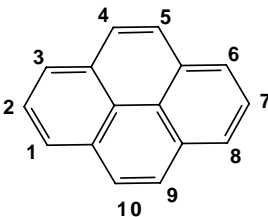
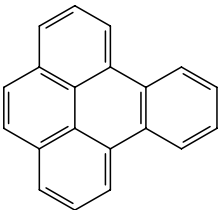
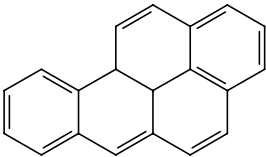
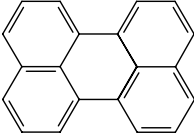
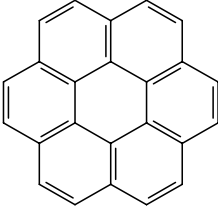
ПАУ		ПДК, мг/м ³	Канц. акт-ть	T _{пл}
Нафталин		20	-	80.3
Бифенил		0.5	-	71
Флуорен			-	114 - 116
Флуорантен			-	107 - 110
Фенантрен		0.8	-	101
Антрацен				216
Пирен		0.1	-	149 - 150
Бензо(е)пирен (4,5)			+	178 – 179
Бензо(а)пирен (3,4)		10 ⁻⁶	++	177 – 180
Перилен			+	277- 279
Коронен				442

Таблица 10. Значение гигиенических нормативов для ХОП

Норматив	ГХЦГ	Линдан	Альдрин	Гептахлор	ДДТ
Воздух					
ПДК, мг/м ³ :					
Макс. разовая	0,03	0,03	0,001	0,001	0,001
Среднесуточн.	0,03	0,03	-	0,0002	0,0005
Вода					
ПДК, мг/л*	0,02	0,02	0,002	0,05	0,1
Почва					
ПДК, мг/кг	0,1	0,1	-	-	0,1
ОДК, мг/кг	0,05	0,05	Н/д**	Н/д	0,05
Пищевые продукты					
ОДК, мг/кг:					
	0,5	0,5	Н/д	Н/д	0,1
Масло сливочное, жир	0,2	0,2	Н/д	Н/д	1,25** *
Рыба	0,2	0,2	Н/д	Н/д	0,2
Молоко, мясо, яйца	0,005	0,005	Н/д	Н/д	0,005
Летальная доза, мг/кг	300-500	125	10-65	350	250-400
*Санитарно-бытовая					
**Присутствие пестицида не допускается					
***В пересчете на жир					

**Таблица 11. Содержание N-нитрозодиметиламина
в мясных и рыбных продуктах, мкг/кг**

Продукт	Количество образцов	Метод определения	
		флуориметрия	Хромато-масс-спектрометрия
Колбаса:			
отделочная	11	0,8 - 3,9	1,5 - 3,0
докторская	11	0,5 - 3,1	-
молочная	8	1,2 - 5,4	-
чайная	9	0,8 - 3,4	0,5 - 3,9
ливерная	8	1,8 - 4,0	2,6 - 3,7
сосиски молочные	9	0,9 - 5,6	1,3 - 4,9
краковская	13	0,7 - 4,8	1,1 - 5,9
свинина домашняя	12	2,6 - 10,8	2,1 - 12,0
тамбовская	7	0,9 - 3,9	1,3 - 5,0
окорок московский	7	0,6 - 1,9	-
Рыбные консервы:			
салака копчёная в масле	7	2,2 - 3,3	-
скумбрия копчёная в масле	7	1,3 - 4,7	-
минтай в томатном соусе	7	0,8 - 3,0	-
хек серебристый в томатном соусе	11	2,3 - 10,2	-
килька в томатном соусе	11	3,9 - 14,1	-
шпроты в масле	11	4,0 - 17,8	-
шпротный паштет	11	2,0 - 10,2	-
завтрак туриста	7	1,8 - 6,3	-

Таблица 12. Содержание афлатоксинов в образцах зерна из Грузии

Продукт	Содержание афлатоксинов, мкг/кг				Частота обнару- жения, %
	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂	
Кукуруза	0,5-600	0-80	0-80	0-8	3,5
Пшеница	0-13	-	-	-	0,9
Ячмень	0-1,4	-	-	0-2	1,4
Овёс	0-4,6	-	-	-	0,9
Фасоль	-	-	-	0-3	1,1
Горох	0-3,8	-	-	-	1,5
Комбикорм	0-56,4	-	-	-	1,6

Таблица 13. Средние концентрации ПХДД, ПХДФ и ПХБ в воздухе, $\mu\text{г}/\text{м}^3$

Группа изомеров	Изомеры	Средний мировой уровень*	Северн. Америка	Европа	Россия (Башкортостан)
ПХДД					
Cl ₄	2,3,7,8	0,0100	0,0107	0,0004	< 0,01
	Остальные	0,0429	0,0435	0,0325	0,034
Cl ₅	1,2,3,7,8	0,0297	0,0316	0,0036	0,013
	Остальные	0,0836	0,0843	0,0716	0,090
Cl ₆	1,2,3,4,7,8	0,0231	0,0246	0,0025	0,057
	1,2,3,6,7,8	0,0350	0,0372	0,0050	0,020
	1,2,3,7,8,9	0,0458	0,0489	0,0031	0,013
	Остальные	0,3067	0,3210	0,0644	-
Cl ₇	1,2,3,4,6,7,8	0,5472	0,5828	0,0660	0,017
	Другой	0,9738	1,0231	0,1364	-
Cl ₈		2,6551	2,8386	0,1598	1,813
	ЭТ	0,0434	0,0462	0,0041	0,018
ПХДФ					
Cl ₄	2,3,7,8	0,1128	0,1128	-	-
	Остальные	0,6343	0,6600	0,1976	-
Cl ₅	1,2,3,7,8	0,0498	0,0498	-	0,024
	2,3,4,7,8	0,0274	0,0287	0,0098	0,030
	Остальные	0,4234	0,4424	0,1012	-
Cl ₆	1,2,3,4,7,8	0,0604	0,0604	-	0,065
	1,2,3,6,7,8	0,0548	0,0585	0,0051	0,032
	1,2,3,7,8,9	0,0147	0,0157	0,0006	0,041
	2,3,4,6,7,8	0,0420	0,0448	0,0039	0,046
	Остальные	0,3616	0,3797	0,0528	-
Cl ₇	1,2,3,4,6,7,8	0,1995	0,2102	0,0542	0,084
	1,2,3,4,7,8,9	0,0279	0,0299	0,0019	0,012
	Остальные	0,3196	0,3343	0,0704	-
Cl ₈		0,1597	0,1686	0,0094	0,130
	ЭТ	0,0471	0,0486	0,0064	0,036
ПХБ					
Cl ₅	2,3',4,4',5	-	2,3	-	-
	2,3,4,4',5	-	1,2	-	-
	2,3, 3',4,4',5	-	0,16	-	-
Cl ₆	2,3,3',4,4',5	-	0,07	-	-
Cl ₇	2,3,3',4,4',5, 5'	-	0,01	-	-
*Среднемировой уровень рассчитывался из данных для Северной Америки и Европы.					

Таблица 14. Характеристики сорбентов, применяемых для извлечения газообразных органических примесей из воздуха

Сорбент	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, нм	Предельная температура применения, °С
Активированный уголь:			
- коксовый	800 – 1000	2,0	-
- нефтяной	800 – 1000	1,8 – 2,0	-
Силикагель	100 – 800	2 – 4	300
Оксид алюминия	300	1 – 2	300
Порасил	300 – 480	8 – 10	-
Сферосил	5 – 500	8 – 300	-
Пористые полимеры:			
- тенакс GC	19	140	450
- хромосорб 101	50	300 – 400	300
- хромосорб 102/XAD2	300 – 400	85	250
- хромосорб 103	15 – 25	300 – 400	250
- хромосорб 104	100 – 200	60 – 80	250
- хромосорб 106	700 – 800	5	250
- хромосорб 108	100 – 200	25	200
- порapak Q	630 – 840	7,5	250
- порapak N	225 – 300	12	200
- порapak T	300 – 450	9,1	200
- порapak R	550 – 700	7,6	250
Графитированные сажи и углеродосодержащие полимеры:			
- карбоксив В	1000	1,0 – 1,2	-
- карбоксив С	1000	-	200
- карбопак В	100	300	300
- карбопак ВНТ	100	-	-
- карбопак С	13,6	200	300
- 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
Флоризил	-	-	320
Молекулярные сита 13Х	-	1	350
Полисорб-1	200 - 250	13	200

Таблица 15 .Степень извлечения (R) паров органических загрязнителей активными углями и силикагелями

Соединение	R, %	Соединение	R, %	Соединение	R, %
Активные угли					
Бензол	96	Ацетон	80	Четырёххлористый углерод	100
Толуол	90	Метилэтилкетон	75		
м-Ксилол	96	Диоксан	99	Дихлорэтилен	97
Этанол	90	Дихлорметан	93	Трихлорэтилен	100
н-Бутанол	88	Хлороформ	100		
Силикагели					
Бензол	> 95	Этилацетат	92–93	Четырёххлористый углерод	>85
Толуол	>96	Монохлоруксусная кислота	90–95		
м-Ксилол	>96			Дихлорэтилен	100
н-Бутанол	97	Дихлорметан	100	Трихлорэтилен	>94
Метилэтилкетон	97	Хлороформ	82	Нитробензол	93

Таблица 16. Эффективность улавливания ХОС различными сорбентами, %

Исследуемое вещество	Диапазон концентраций	ППУ	ППУ, хромосорб 102	ППУ порapak R	ППУ, XAD-2	ППУ, тенакс GC	ППУ, флоризил
Альдрин	0,3 – 3,0	28	34	35	33	-	40
п,п'-ДДЭ	0,6 – 6,0	89	83	93	100	71	100
п,п'-ДДТ	1,8 – 18	83	77	89	100	69	100
α-Хлордан	1,5 – 15	100	100	96	100	100	98
γ-Хлордан	1,5 – 15	100	100	91	96	93	100
4,4'-Дихлорбифенил	2,0 – 20	62	82	82	96	85	100
2,4,5-Трихлорбифенил	0,2 – 2,0	36	80	87	91	-	92
2,4',5- Трихлобифенил	0,2 – 2,0	86	81	89	93	80	88
2,2',5,5' - тетра хлорбифенил	0,2 – 2,0	94	81	88	88	81	
2,2',4,5,5'-пента хлорбифенил	0,2 – 2,0	92	79	92	96	84	92
2,2',4,4'5,5'-гексахлорбифенил	0,2 – 2,0	86	84	92	95	85	93

Таблица 17. Сорбенты, применяющиеся для выделения примесей из воды

Сорбент	Состав	Пористость, %	Удельная поверхность, м ² /г	Размер пор, нм
XAD-1	Сополимер стирола с дивинилбензолом	37	100	20
XAD-2	То же	42	290 – 330	8,5 – 9
XAD-4	То же	51	750 – 780	5
XAD-7	Сополимер метилакрилата с дивинилбензолом	55	450	8
XAD-8	Сополимер метилакрилата с дивинилбензолом	52	140	25
Порапак Q	Сополимер этилвинилбензола с дивинилбензолом	-	630 – 840	7,5
Синахром	Сополимер стирола, дивинилбензола и этилвинилбензола	-	520 – 620	4,5
Хромосорб 102	Сополимер стирола с дивинилбензолом	-	300 – 400	-
Хромосорб 105	Полимер полиароматического типа	-	600 – 700	-
Хромосорб 106	Сополимер полистирола	-	700 – 800	-
Тенакс	Поли(2,6-дифенил-п-фениленоксид)	-	19 – 30	72
Сферон MD-30/70	Сополимер метилметакрилата с дивинилбензолом	-	320	32 – 40
Сферон SE	Сополимер стирола с этилендиметкрилатом	-	70	-

Таблица 18. Основные характеристики методов пробоподготовки, применяемых в аналитической химии органических суперэкоотоксикантов

Определяемое соединение	Матрица	Концентрация, нг/кг	Метод*	Выход, %
ПХДД, ПХДФ	Вода, воздух	0,0005 – 0,1	Э/Х	70 - 100
ПХБ	Трансформаторное масло	5 – 500	Э/Х	70 – 80
ПАУ	Вода, воздух	1 – 10000	Э/Х	76 – 100
ХОП	Вода	100 - 10000	Э/Х	80 – 99
Афлатоксины	Пищевые продукты	100 - 10000	Э/Х	90 – 98
Пентахлорфенол	То же	> 5000	Э	83 – 100
Хлорфенол	Моча	10 – 1000	Х	> 80
Н-нитрозодиэтаноламин	Косметические средства	50 - 2000	Э	44 – 96
*Э – экстракция, Х – хроматография.				(п)

Таблица 19. Распространенность методов концентрирования при анализе объектов окружающей среды*

Объект	Жидкостная экстракция	Газовая экстракция	Сорбция	Отгонка	Сухая минерализация	Мокрая минерализация	Соосаждение	Криогенное концентрирование	Фильтрация	Мембранное разделение	Избирательное растворение	СФЭ**
Воды	••	••	•••	••			•	•	•	••		
Воздух и газовые среды			••					••	•••	••		
Почвы и донные отложения	••	••	•••		•	••					••	••
Растения	••	••	•••		•	••					••	••
Корма и пища	••	••	•••		•	••					••	••
Ткани животных	••	•	•••		•	••						••

* Число точек характеризует распространенность метода
 **Сверхкритическая флюидная экстракция

Таблица 20. Характеристики методики экстракционного выделения ПАУ из вод

Вода	Экстрагент	V_0/V_v , мл/мл	τ , 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	Четыреххлористый углерод	5/1000	-	1	90
Сточная	Дихлорметан, бензол, Диэтиловый эфир	100/3000 100/300	3 30	3 > 3	98 -

Таблица 21.**Характеристики сверхкритических растворителей**

Вещество	Температура кипения, °С	Критическая температура, °С	Критическое давление, атм	Критическая плотность, г/см³
Этилен	- 103,7	9,2	49,7	0,218
Этан	- 88,6	32,3	48,1	0,203
Закись азота	- 88,6	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

Таблица 22. Оптимальные длины волн возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{в}}$) и аналитические линии ($\lambda_{\text{фл}}$) для некоторых ПАУ

Соединение	$\lambda_{\text{в, нм}}$	$\lambda_{\text{фл, нм}}$
3,4-Бензпирен	367, 349	402,0 – 402,4
1,12-Бензпирелен	367	419,2
Пирен	337	371,5 – 372,3
Хризен	269	360,0 – 360,4
Фенантрен	293	345,8
Антрацен	253, 357	377,4
Тетрафен	290	383,9
Перилен	420	445,4
Коронен	340	445,1
1,2,5,6-Дибензантрацен	299	393,0
1,2- Бензпирен	333	387,6
Флуорен	288	301,6
Флуорантен	288, 360	543,0
3,4-Бензфлуорантен	302	383,0
11,12-Бензфлуорантен	310	401,3
3,4,9,10-Дибензпирен	387	430,8

Таблица 23. Характеристики неподвижных фаз, применяемых в капиллярной хроматографии

Фаза	Состав	Полярность	Определяемые вещества	Диапазон температур, °С
OV-1, OV-101, SP-2100, SE-30, DB-1, SPB-1, HP-1	Полидиметилсилоксан	Неполярная	Фенолы, амины, пестициды, полихлорированные бензолы, серосодержащие соединения	-60 - 320
OV-73, SE-52, SE-54, SPB-5, HP-1, DB-5	Поли(5%дифенил-, 95%диметил-)силоксан	То же	ПХДД, ПХДФ, ПХБ, галогенсодержащие соединения, 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%фенил-, 65%метил-)силоксан	То же	Ароматические и полярные углеводороды, спирты	0 - 300
OV-1701, DB-1701, SPB-1701	Поли(14%цианопропилфенил-, 86%диметил-)силоксан	"	Углеводы, спирты, пестициды, лекарственные вещества	До 280
OV-2250, OV-17, HP-50, SPB-50, DB-17	Поли(50%-дифенил-, 50%диметил-)силоксан	"	Лекарственные вещества, пестициды, гликоли	30 - 310
PAG, Pluronic F68	Полиалкиленгликоль	Полярная	Органические кислоты, простые эфиры, спирты	30 - 220
Nikol, HP-FFAP, DB-FFAP, SP-1000, OV-351	Полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислоты	То же	Органические кислоты, лекарственные вещества	60 - 200
Supelkowax 10, Carbowax 20M, DB-WAX	Полиэтиленгликоль	"	Органические кислоты, метиловые эфиры, спирты	50 - 280
SP-2330, DB-23	Поли(80%бис-цианопропил-, 20%цианопропилфенил-)силоксан	"	Углеводы, эфиры	До 250
SP-2340, OV-275	Полибисцианопропилсилоксан	"	Углеводы, спирты, эфиры	25 - 250

Таблица 24. Характеристики детекторов, используемых в газовой хроматографии

Детектор	Определяемые соединения	Минимальное детектируемое количество, пг	Линейный диапазон
Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)	Углеводороды	10	10^7
Детектор электронного захвата (ДЭЗ)	Галогенсодержащие органические соединения	0,2	10^4
Термоионный детектор (ТИД)	Азот- и фосфорсодержащие органические соединения	1(N); 5 (P)	10^4
Фотоионизационный детектор (ФИД)	Ароматические углеводороды		10^7
Масс-селективный детектор (МСД)	Характеристические ионы	1	10^5
Атомно-эмиссионный детектор (АЭД)	Любые вещества	0,2 - 50	10^4
ИКС-детектор	То же	1000	10^3

Таблица 25. Оптимальные длины волн возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{в}}$) и аналитические линии ($\lambda_{\text{фл}}$) для некоторых ПАУ

Соединение	$\lambda_{\text{в, нм}}$	$\lambda_{\text{фл, нм}}$
3,4-Бензпирен	367, 349	402,0 – 402,4
1,12-Бензпирелен	367	419,2
Пирен	337	371,5 – 372,3
Хризен	269	360,0 – 360,4
Фенантрен	293	345,8
Антрацен	253, 357	377,4
Тетрафен	290	383,9
Перилен	420	445,4
Коронен	340	445,1
1,2,5,6-Дибензантрацен	299	393,0
1,2- Бензпирен	333	387,6
Флуорен	288	301,6
Флуорантен	288, 360	543,0
3,4-Бензфлуорантен	302	383,0
11,12-Бензфлуорантен	310	401,3
3,4,9,10-Дибензпирен	387	430,8

Таблица 26. Режимы программирования ФЛД при определении ПАУ

Определяемые ПАУ	Время, мин	Длина волны возбуждения, нм	Длина волны излучения, нм
Нафталин	0,0	230	330
Аценафтен, флуорен	5,0	225	314
Фенантрен, антрацен	6,7	250	368
Флуорантен, пирен	8,5	237	440
Бонз(а)антрацен, хризен	10,4	277	376
Бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен	14,2	255	420
Дибенз(а, h)антрацен, бенз(g, h, i)перилен	18,7	230	400
Индено(1,2,3-с, d)пирен	21,5	250	495

Таблица 27. Пределы обнаружения диоксинов в различных матрицах

Матрица	Единица измерения	Предел обнаружения
Воздух	пг/м ³	0,0001
Зола	нг/кг	0,1 – 1,0
Почва	То же	0,1 – 1,0
Донные отложения	"	0,1
Вода	пг/л	0,01 – 0,5
Молоко	нг/л	0,1 – 0,5
Рыба	нг/кг	0,1 – 1,0
Жировая ткань	То же	2 – 10
Плазма крови	"	0,02 – 0,003
Печень	"	1,0

Таблица 28. Изотопно меченые аналоги ПХДД и ПХДФ, используемые в хромато-масс спектрометрии высокого разрешения

Номер по реестру фирмы «CAS»	Изотопно меченый аналог	Номер по реестру фирмы «CAS»	Изотопно меченый аналог
1746-01-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -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	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- 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	3268-87-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -ОХДД
70648-26-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	19408-74-3*	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-ГкХДД
* Используется только в качестве внутреннего стандарта			

Таблица 29. Нижняя граница определяемых содержаний фосфорорганических пестицидов, достигнутая различными методами

Определяемое соединение	Метод определения	Нижняя граница определяемых содержаний
Дихлофос, хлорофос, трихлорметафос	Газовая хроматография	0,001 – 0,01 мг/л; 0,01 мг/кг
Хлорофос, меназон, метилнитрофос	Тонкослойная хроматография	0,005 мг/л; 0,1 мг/кг
Бензофосфат, бутифос, метафос, фталофос	Спектрометрия	0,1 – 10 мг/л; 0,2 мг/кг
Фталофос, фозалон, метилнитрофос	Вольтамперометрия	20 мг/л; 0,01 – 0,1 мг/л
Дихлофос, хлорофос, метафос, трихлорметафос	Биологический (с дафниями)	0,0001 – 0,001 мг/л; 0,005 мг/кг
Хлорофос, глифосат, фозалон, фталофос, паратион	Биосенсоры на основе холинэстеразы	$10^{-4} - 10^{-8}$ мг/л

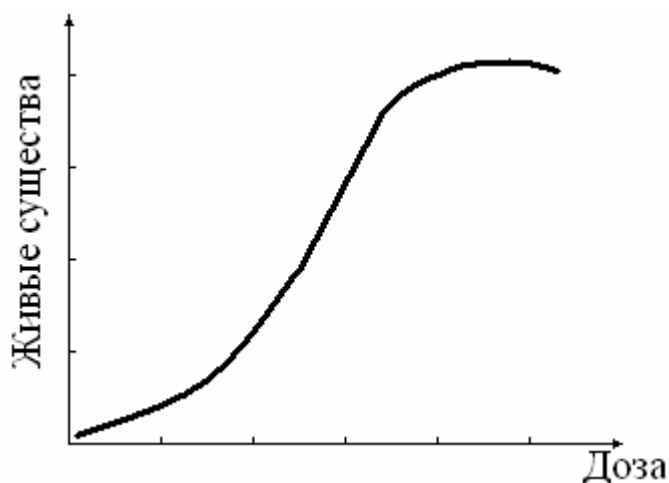
Сравнительная оценка целевого и обзорного анализа

	Виды анализа	
	Целевой	Обзорный
Задачи аналитического измерения	Детектирование, идентификация (критерии подтверждения структуры)	Классификация загрязнителей; групповая и индивидуальная идентификация экотоксикантов
Априорные требования	Чувствительность, селективность, специфичность и надежность	Информативность
Методы	Преимущественное использование селективных и специфичных методов. Селективное детектирование.	Многообразие методов с исчерпывающей информацией.
Требования к пробоподготовке	Селективность выделения, «жесткая» очистка	Неселективное выделение без очистки
Техника количественного определения	Внутренние и внешние стандарты, метод изотопного разбавления	Внутренние и внешние стандарты для групповых измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Рисунки

2.1.3 СЭТ. Классификация по степени опасности



Зависимость «Доза-эффект»
вредных факторов

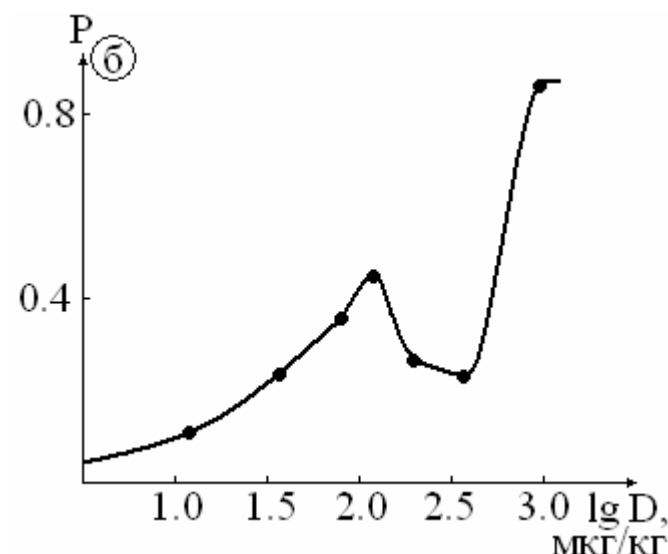
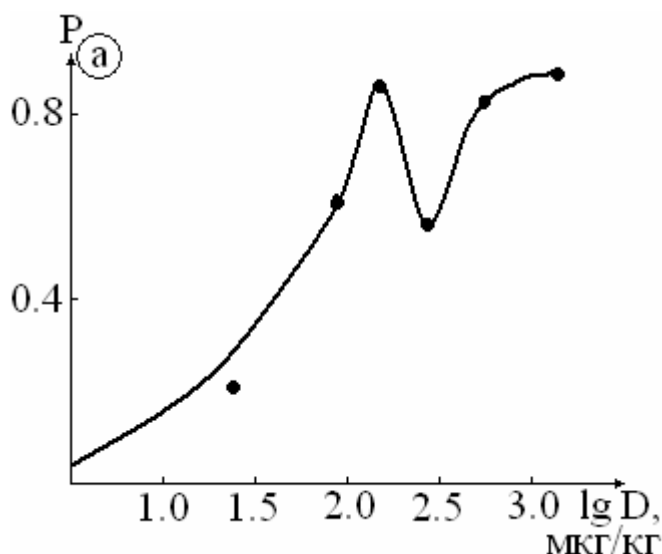
Для СЭТ наблюдаются отклонения от этой монотонно возрастающей S-образной кривой закона распределения у живых существ по чувствительности к воздействию вредных факторов

Для СЭТ эффекты:

- Парадоксальные
- Бимодальные
- Двухфазные (компенсаторные и адаптационные свойства живых организмов)

В определённом интервале увеличение дозы сначала приводит к повышению, а затем к понижению эффектов.

Двухфазные дозовые зависимости на 45-ые сутки для:
белых крыс (а), белых мышей (б)
(композиция на основе диметилбензантрацена).



Для СЭТ зависимость «доза-эффект»

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

Р – эффект; D – доза вещества;

Z – среднееэффективная аутоантагонистическая, антидотная доза; m, k – коэффициент интенсивности прироста эффекта

X, Y – среднесмертельные дозы в 1-ой и во 2-ой фазах;

Расчёт антидотной дозы

$$\lg Z = \lg x + \frac{3.1 \cdot \lg(Y/x)}{m/n \cdot k}$$

Содержание

Введение	2
Тема 1. Проблемы эколого-аналитического мониторинга загрязнений окружающей среды	3
Часть 1	Лекция 1
Основные определения. Задачи и схема эколого-аналитического мониторинга	10
Эколого-аналитический мониторинг загрязнений в составе Единой государственной системы экологического мониторинга (ЕГСЭМ)	15
Основные задачи экологоаналитического мониторинга суперэкоотоксикантов	17
Часть 2	Лекция 2
Нормативно-техническое и методическое обеспечение, правовая регламентация эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов	18
Анализ существующей обстановки в РФ и других странах в связи с загрязнением окружающей среды суперэкоотоксикантами	28
Тема 2. Классификация суперэкоотоксикантов: физико-химические свойства и распространение в природных средах	34
Часть 1	Лекция 3
Классификация суперэкоотоксикантов по степени опасности для окружающей среды	34
Основные источники суперэкоотоксикантов (производственные процессы, использование продукции, автомобильный транспорт, бытовые и промышленные отходы)	36
Часть 2	Лекция 4
Физико-химические свойства и распространение в природных средах	
Полихлорированные диоксины, дибензофураны и бифенилы	46
Часть 3	Лекция 5
Хлорорганические пестициды	52
Полициклические ароматические углеводороды	57
Нитрозамины	59
Афлатоксины	61

Тема 3. Особенности эколого-аналитического мониторинга суперэкоотоксикантов в природных средах ----- 61

Лекция 6

Мониторинг атмосферных загрязнений-----	62
Мониторинг поверхностных вод и донных отложений-----	65
Мониторинг почв и растительности-----	70
Мониторинг живых организмов-----	74
Мониторинг трансграничных загрязнений-----	82
Выявление источников загрязнений -----	85

Тема 4. Общие вопросы аналитической химии суперэкоотоксикантов ----- 88

Лекция 7

Особенности анализа следовых количеств загрязняющих веществ -----	89
Методы скрининга в анализе суперэкоотоксикантов -----	92
Оценка качества результатов анализа -----	95

Тема 5. Методы отбора проб суперэкоотоксикантов» ----- 105

Лекция 8

Отбор проб из воздуха -----	108
Отбор проб воды и атмосферных осадков -----	119
Отбор проб почв, донных отложений и растительных материалов -----	129
Отбор биопроб и пищевых продуктов -----	133

Тема 6. Методы подготовки проб к анализу ----- 136

Часть 1

Лекция 9

Хранение и предварительная подготовка проб -----	137
Жидкостная экстракция -----	139
Твёрдофазная экстракция -----	146

Часть 2

Лекция 10

Сверхкритическая флюидная экстракция -----	151
Хроматографические методы -----	156
Разделение с помощью мембран и электрофореза -----	158
Упаривание и дистилляция-----	161

Тема 7. Методы определения органических суперэкоотоксикантов ----- 167

Часть 1

Лекция 11

Газовая хроматография. Хромато-масс-спектрометрия -----	172
---	-----

Часть 2**Лекция 12**

Высокоэффективная жидкостная хроматография -----177

Часть 3**Лекция 13**

Методы оптической спектроскопии.Люминесценция.Вольтампериметрия. - 194

Часть 4**Лекция 14**

Использование ферментативных и иммунохимических реакций -----200

Ферментативные методы ----- 201

Иммунохимические методы -----202

Занятие 15 Обобщение материала. ----- 205

Занятие 16 Консультации----- 208

Занятие 17 Зачёт----- 208

Рекомендуемая литература (основная)----- -209

Рекомендуемая литература (дополнительная)----- - 209

Приложения ----- 210

Приложение 1. Список принятых сокращений ----- 210

Приложение 2. Схемы ----- 213

Приложение 3. Таблицы ----- 226

Приложение 4. Рисунки ----- 256

Содержание ----- 261