

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В РЕЧНОЙ СИСТЕМЕ КУРА-АРАКС МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Н.А.Ибадов, Б.А.Сулейманов, Е.Т.Абдуллаев, Д.Р.Аббасова

Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана

Исследовано содержание хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорбифенилов (ПХБ) в речной системе Кура-Аракс на газожидкостном хроматографе СР-3800 (Varian, США) с использованием электронно-захватного детектора (ЭЗД). Были определены 15 компонентов ХОП и 9 индивидуальных ПХБ в пробах почв и донных отложений.

Некоторые хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы входят в состав стойких органических загрязнителей (СОЗ). Стойкие органические загрязнители сгруппированы на основе общей характеристики, т.е. устойчивости в окружающей среде. Все 12 внесенные в список СОЗ имеют в своем составе хлор, девять из них были разработаны как пестициды. Одна группа полихлорбифенилы – индустриальные химикалии, и две оставшиеся группы – диоксины и фураны, с известными около 200 изомерами, являются нежелательными побочными продуктами различных технологических процессов. Источники образования СОЗ различны. Большинство из СОЗ сельскохозяйственные пестициды (ДДТ, диэлдрин, эндрин, токсафен, хлордан и тд), некоторые – индустриальные химикалии (полихлорбифенилы и т.д.), другие являются продуктами сгорания (диоксины и фураны). Хлорорганические соединения принадлежат к экотоксикантам высшего качества – инородным веществам, которые отличаются уникальной биологической активностью, распределены в окружающей среде далеко не на начальном уровне микрозагрязнения, и отрицательно влияют на живые организмы.

В воду хлорированные бифенилы попадают главным образом за счет сброса промышленных отходов в реки, а также из отбросов судов. Хлорированные бифенилы обнаружены во всех объектах окружающей среды и всех звеньях биологических цепей, в частности, яйцах птиц; они весьма устойчивы к воздействию факторов окружающей среды. Полихлорированные бифенилы

(ПХБ) – высокотоксичные соединения, поражающие печень и почки. Их хроническое действие сходно с действием хлорпроизводных нафталина. Они вызывают порфирию: активируют микросомные ферменты печени. С повышением содержания хлора в молекуле хлорбифенилов последнее свойство усиливается. Хлорбифенилы обладают эмбриотоксическим действием. Хлорированные бифенилы оказывают выраженное влияние на репродуктивную функцию. Интоксикация ПХБ ведёт к развитию синдрома истощения (прогрессивной потере веса, не связанной прямо со снижением потребления пищи), повышенной утомляемости, шелушению и гиперпигментации кожи, дерматиту, выпадению волос, поражению печени и нервной системы, гиперплазии, сдвигам в функциях надпочечников, щитовидной железы, нарушениям иммунных реакций, тератогенезу, канцерогенезу [1, 2]. По-видимому, токсическое действие хлорбифенилов связано с образованием высокотоксичных полихлордибензофуранов и полихлордибензодиоксинов, которые медленно накапливаются в организме. В настоящее время известно 209 соединений ПХБ. Высокая стойкость ПХБ, невоспламеняемость, высокие диэлектрические качества, пластичность, адгезивность определяют широкое применение этих веществ в промышленности. В частности, ПХБ применяются при изготовлении пластификаторов, смазочных средств, красок, лаков, клеев, а также в качестве компонента диэлектрика. Несмотря на прогрессирующее снижение использования ПХБ в хозяйственной деятельности, они продолжают загрязнять

окружающую среду [3, 4]. Утечка ПХБ из загрязнённой ими почвы происходит, например, в случае загрязнения её нефтепродуктами, в которых ПХБ растворимы лучше, чем в воде. Показано также, что низкохлорированные ПХБ вымываются из почвы легче по сравнению с высокохлорированными. Вымывание ПХБ из почв может загрязнять грунтовые воды [5, 6]. В природе ПХБ, несмотря на свою химическую устойчивость, всё же подвергаются трансформации, в том числе биологической. Стойкость и токсичность любых продуктов трансформации ПХБ спорна. Абиотически ПХБ могут подвергаться фотохимическому разложению с образованием производных оксикарбоновых и карбоновых кислот. По некоторым данным, ПХБ, имеющие 4 или менее атомов хлора, легко расщепляются микроорганизмами, однако этот процесс подавляется в присутствии более высокохлорированных ПХБ. В сильно загрязнённых водах концентрации ПХБ могут оказаться большими, чем их растворимость, что следует отнести за счёт их адсорбции взвешенными частицами [7].

Пестициды (или фармацевтические химикалии, агрохимикалии) – те вещества, которые используются для управления, уничтожения или привлечения микроорганизмов, чтобы минимизировать их вредные воздействия. Среди пестицидов – химические вещества, используемые для борьбы с различными вредными организмами: насекомые (инсектициды), бактерии (бактерициды), растения (гербициды), грибы (фунгициды) и т.д. В эту группу веществ обычно включают и антисептики, используемые для защиты не металлических материалов от разрушения микроорганизмами, и также вещества, используемые для удаления листьев растений (дефолианты), которые вызывают обезвоживание в тканях растений, и тем самым ускоряют их созревание и облегчают сбор урожая (десиканты), перед высеиванием семян (протрава семени) и т.д. Пестициды могут быть получены из неорганических источников (медь, сера), естественных органических источников (растения) или органических соединений, синтезируемые в лабораториях. Многие синтези-

руемые соединения обладают действиями, аналогичные действиям естественных органических соединений. Некоторые хлорорганические пестициды (ХОП) способны нарушать структуру генетического аппарата. ХОП индуцируют гонадо- и эмбриотоксические эффекты. 60% гербицидов, 90% фунгицидов и 30% инсектицидов вызывают опухоли у животных. Многие из этих веществ помимо высокой токсичности, обладают способностью к мутагенному, тератогенному и иммунодепрессивному действию [8, 9]. Человеку ХОП передаются главным образом по пищевым цепям.

В работе нами представляются определения 15 компонентов ХОП: α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, δ -ГХЦГ, Гептахлор, Алдрин, Гептахлор эпоксид В, Эндосульфат I, 4,4'-ДДЕ, Диедлин, Эндрин, Эндосульфат II, 4,4'-ДДД, о,р'-ДДД, Эндрин альдегид, Эндосульфат сульфат, 4,4'-ДДТ, а также 9 индивидуальных ПХБ: ПХБ-18, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-149, ПХБ-118, ПХБ-153, ПХБ-138, ПХБ-180, ПХБ-194.

Длительное время на территории Южного Кавказа, в том числе Азербайджана пестициды использовались в сельскохозяйственных целях, поэтому их наличие в почве и в водных системах вполне объяснимо.

Река Кура является главной водной артерией Азербайджана. В республике воды р. Куры широко используются для питьевого и промышленного водоснабжения ряда городов и крупных населенных пунктов, орошения, рыбоводства и рыболовства, культурно-оздоровительных целей. На территорию республики воды р. Куры и ее притоков поступают загрязненной с территорий соседних республик Армении и Грузии.

В пределах Азербайджана до Мингечаурского водохранилища в р.Куру поступают загрязняющие вещества с водой притоков р. Храми, Акстафачай, Таузчай, Кошкарчай и др., сточными водами крупных населенных пунктов, расположенных вдоль этих водотоков, а также со смывом сельскохозяйственных угодий и нефтепромыслов и хозяйственно-бытовых стоков (сточных вод).

Все это приводит к увеличению содержания ядохимикатов - органических веществ в речных системах.

В связи с тем, что р. Аракс является второй основной артерией Азербайджана и является пограничной, вопрос изучения и оценки ее санитарного состояния является очень актуальным. Производственные и хозяйственно-бытовые сточные воды городов и крупных населенных пунктов, расположенных в бассейне р. Аракс, в основном без предварительной очистки сбрасываются в р.Аракс и ее притоки. Наиболее интенсивные источники расположены на территории Армении. С целью изучения современного состояния акватории р.Кура-Аракс, нами запланировано проведение ряд исследований в период 2006-2008 гг.

Работа выполнена при содействии научного фонда НАТО по проекту «Мониторинг Рек Южного Кавказа, SFP 977991, 2002-2008гг.»

Целью данной работы являлось исследование содержания ХОП и ПХБ в речных системах Кура и Аракс.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методика анализа состоит из следующих этапов:

- Отбор проб и подготовка к анализу
- Экстракция

- Выпаривание и сушка экстракта
- Замена растворителя
- Очистка и концентрирование экстракта
- Хроматографический анализ и расчет

Отбор проб и подготовка к анализу

Отбор проб производится в стеклянных посудах. Использование пластмассовых изделий для отбора проб приводит к большим затруднениям при анализе пестицидов и ПХБ на ЭЗД. Обычно гибкие пластмассы содержат изменяющиеся количества фталатов. Эти вмешательства появляются в хроматограмме как большие элюирующие пики, особенно во время флорисиловой очистки при 15 и 50%-ых фракциях [16].

Почва и образцы отложения должны быть извлечены в течение 7 дней после отбора, и экстракты проанализированы в течение 40 дней после извлечения.

Все образцы со времени отбора до извлечения должны храниться при 4°C.

Для исследований почв и донных отложений нами были отобраны пробы на участке Храми и из реки Храми (на границе Азербайджан-Грузия), из реки Кура на участке Пойлу, из реки Аракса на участках Горадиз и Сабирабад и из точки, где Аракс впадает в Куру в районе Сабирабад. Места взятия проб показаны на карте-схеме (рисунки 1).



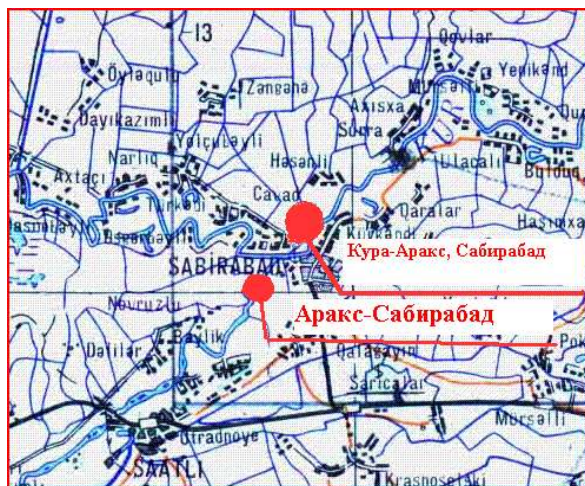


Рис.1. Карта-схема места отбора

В работе нами использовались достаточно распространенные и хорошо апробированные методы и подходы для проведения комплексного эколого-генетического анализа по методикам [10-12]. В первую очередь необходимо было оценить экологическую составляющую, касающуюся определения степени загрязнения территорий.

Хроматографический анализ:

При анализе нами был использован газовый хроматограф СР-3800 с автоинжектором СР-8410 в комплекте электронно-захватным детектором (ГХ/ЭЗД⁶³Ni). Производителем прибора является фирма «Varian» (2002 год, США). Условия анализа и параметры прибора представлены ниже:

Температура инжектора: 300 °С
 Объем инъекции: 1 мкл
 Режим деления потока: 20, время закрытия потока в 1 мин.
 Газ-носитель: N₂
 Поток газа-носителя: 3 мл/мин.
 Подпитка газа: N₂, 25 мл/мин.
 Колонка: СР-Sil 8 СР (DB-5) (5%- фенил, 95%-диметилполисилоксан) 50м x 0,32 мм, 1.2 мкм.
 Температура термостата: начальная 150 °С (5 мин.), повышая до 300°С со скоростью 5°С/мин (5 мин). Время анализа 40 мин.
 Детектор: ЭЗД, 320 °С
 Регистратор: компьютерная версия Star 6.0 Varian

Расчеты проводились по формуле:

$$C_{sample} \left[\frac{ng}{g} \right] = \frac{C_{extract} \left[\frac{\mu g}{L} \right] \cdot V_{extract} [mL] - C_{blank} \left[\frac{\mu g}{L} \right] \cdot V_{blank} [mL]}{M_{sample} [g]} \times \frac{100}{100 - W[\%]} \times DF$$

Где: C_{sample} – концентрация анализируемого компонента в образце нг/г; $C_{extract}$ – концентрация анализируемого компонента в экстракте мкг/л; C_{blank} – концентрация анализируемого компонента в экстракте бланка мкг/л; $V_{extract}$ – объем экстракта образца, мл; V_{blank} – объем экстракта бланка, мл; M_{sample} – масса образца взятого для экстракции, г; W – влажность образца, %; DF – фактор разбавления, который используется только в случае разбавления при инъекции.

ПРИМЕЧАНИЕ: $C_{extract}$ и C_{blank} рассчитываются программным обеспечением хроматографа по калибровочным кривым.

Данная формула была использована для расчета концентраций анализируемых компонентов в образцах почв и донных отложений.

Калибровка хроматографа производилась по внешнему стандарту методом абсолютной калибровки. Для калибровки применяли стандартные растворы “Pesticides Mix 1” (EPA 608) и “CEN PCB Congener Mix 1” (BD,

Великобритания) в пяти уровнях. В качестве определяющего параметра использовали площадь пика.

Для достоверности идентификации компонентов проводили качественный анализ на хромато-масспектрометре GC/MS (CP3900/Saturn 2100T (Ion Trap), Varian, и Thermo Electron FOCUS DSQ (quadrupole), Finnigan, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие пестицидов обусловлено значительным количеством в прибрежной полосе сельскохозяйственных ландшафтов и урбанизированных территорий. В таблице

1 и на рисунке 2 приведены данные о распространении пестицидов и полихлорбифенилов в пробах почвы, отобранные с контролируемых участков.

Таб. 1. Пестициды и ПХБ в почве.

Пестициды и ПХБ	Единица	Храми	Пойлу	Аракс, Сабирабад	Аракс, Горадиз	Кура-Аракс, Сабирабад
		Почва	Почва	Почва	Почва	Почва
Алдрин	мкг/кг	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
α -ГХЦГ	мкг/кг	117.5	101.7	<0.5	13.3	<0.5
β -ГХЦГ	мкг/кг	12.2	11.9	<0.7	<0.7	<0.7
δ -ГХЦГ	мкг/кг	35	15.5	1.1	3.9	<1
γ -ГХЦГ	мкг/кг	<0.6	<0.6	<0.6	3.1	1.3
4,4'-ДДД	мкг/кг	5.7	3.8	36	63.2	<3
4,4'-ДДЕ	мкг/кг	<0.5	2.2	5.5	1.7	<0.5
4,4'-ДДТ	мкг/кг	6	<3.9	<3.9	<3.9	<3.9
о,р'-ДДД	мкг/кг	4.5	<1.5	7.2	13.4	<1.5
Диэлдрин	мкг/кг	77.1	8.1	10.7	58.8	9.5
Эндосульфан I	мкг/кг	<2	45.4	<2	27.5	<2
Эндосульфан II	мкг/кг	4.7	3.5	7	16.4	1
Эндосульфан сульфат	мкг/кг	17	10.2	41.3	135.3	4
Эндрин	мкг/кг	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
Эндрин альдегид	мкг/кг	<3.7	0.4	<3.7	<3.7	<3.7
ПХБ-18	мкг/кг	64.4	<0.5	<0.5	32.9	<0.5
ПХБ-52	мкг/кг	<0.4	16.7	1.3	<0.4	<0.4
ПХБ-101	мкг/кг	2.6	1.7	2.6	12	2.1
ПХБ-149 +118	мкг/кг	<0.3	<0.3	9.2	14.3	3.5

ПХБ-153	мкг/кг	<0.2	<0.2	0.9	2.5	0.4
ПХБ-138	мкг/кг	<0.2	<0.2	2.1	6.7	0.4
ПХБ-180	мкг/кг	1.3	<0.2	0.4	6.2	0.3
ПХБ-194	мкг/кг	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

Содержание пестицидов и ПХБ на участке Горадиз на берегу реки Аракс превышает содержание их на остальных участках. Следующий участок по содержанию

пестицидов и ПХБ в почве является Храми, далее Пойлу, Сабирабад (на берегу реки Аракс) и Сабирабад (на участке, на берегу впадения реки Аракса в Куру).

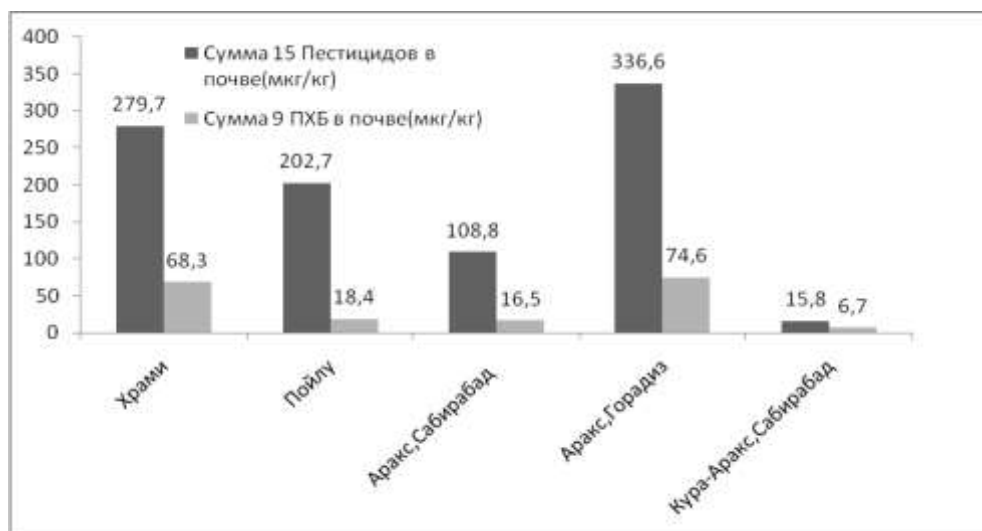


Рис. 2. Диаграмма распространения суммарных 9 ПХБ и 15 пестицидов в почве.

Таб. 2. Пестициды и ПХБ в пробах донных отложений.

Пестициды и ПХБ	единица	Храми	Пойлу	Аракс, Сабирабад	Горадиз	Сабирабад, Кура-Аракс
		Дон. отл.	Дон. отл.	Дон. отл.	Дон. отл.	Дон. отл.
Алдрин	мкг/кг	3.8	4.8	<0.6	<0.6	<0.6
α -ГХЦГ	мкг/кг	66.6	<0.5	3.6	18.9	152.7
β -ГХЦГ	мкг/кг	2.7	143.9	29.9	52.8	125
δ -ГХЦГ	мкг/кг	84.9	<1	5.4	<1	93.1
γ -ГХЦГ	мкг/кг	<0.6	124.6	<0.6	0.6	<0.6
4,4'-ДДД	мкг/кг	<3	<3	<3	5.2	47.6
4,4'-ДДЕ	мкг/кг	<0.5	<0.5	<0.5	5	<0.5
4,4'-ДДТ	мкг/кг	60.2	28.9	3.1	<3.9	<3.9
о,р'-ДДД	мкг/кг	7.4	1.8	<1.5	<1.5	<1.5
Диэлдрин	мкг/кг	1.2	6.5	4.8	3.8	23.9
Эндосульфат I	мкг/кг	<2	<2	<2	<2	3.7
Эндосульфат II	мкг/кг	36.1	12.1	2.3	2.3	46.1
Эндосульфат сульфат	мкг/кг	25.6	10.9	5,0	3.7	3.6

Эндрин	мкг/кг	<0.6	<0.6	1,0	1.7	<0.6
Эндрин альдегид	мкг/кг	<3.7	<3.7	<3.7	<3.7	<3.7
ПХБ-18	мкг/кг	139.7	160.1	<0.5	<0.5	<0.5
ПХБ-52	мкг/кг	39.5	28.2	7.5	3.4	<0.4
ПХБ-101	мкг/кг	4.1	5.6	1.3	1.5	7.5
ПХБ-149 +118	мкг/кг	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
ПХБ-153	мкг/кг	<0.2	2	<0.2	<0.2	<0.2
ПХБ-138	мкг/кг	<0.2	<0.2	0.3	1.1	3.3
ПХБ-180	мкг/кг	5.1	<0.2	<0.2	0.9	<0.2
ПХБ-194	мкг/кг	<0.2	<0.2	1	2.7	3.2

ПХБ накапливаются в иловых отложениях водоемов. В почву хлорированные бифенилы попадают при использовании ила в качестве удобрения и с полей орошения. Снижение содержания их в почве происходит благодаря испарению и биотранс-

формации: период полуразложения около 5 лет.

В таблице 2 и на рисунке 3 приведены данные о распространении пестицидов и полихлорбифенилов в пробах донных отложений с контролируемых участков.

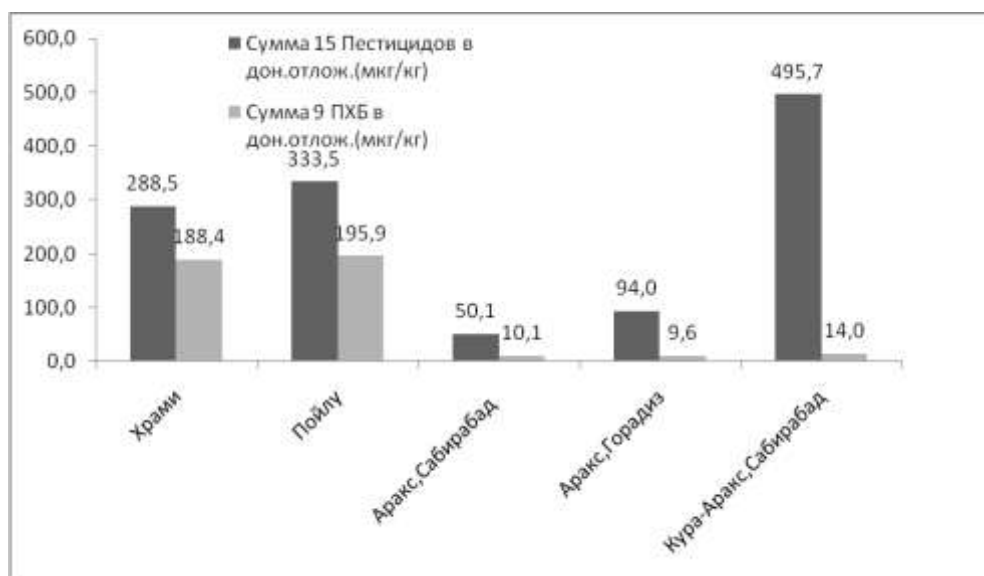


Рис. 3. Диаграмма распространения суммарных 9 ПХБ и 15 Пестицидов в пробах донных отложений.

В исследованных образцах в преобладающих концентрациях присутствуют: β -ГХЦГ; γ -ГХЦГ; α -ГХЦГ; 4,4'-ДДТ; о,р'-ДДД; Эндосульфат II; Эндосульфат сульфат и Диедлин.

Среди полихлорбифенилов в исследованных образцах были обнаружены ПХБ-18, ПХБ-52, ПХБ-101 и ПХБ-180. Относительно загрязненные точки по ПХБ являются пробы донных отложений с территорий Пойлу и Храмы.

Как видно из рисунка 4, содержание компонентов ХОП и ПХБ в пробах донных отложений значительно превышает содержание их в пробах почв. Это объясняется тем, что ХОП с помощью дождевых вод вымываются из почв и попадают в водоем. В речных системах они не растворяются в воде, а оседают на дно и накапливаются в иловых отложениях водоемов.

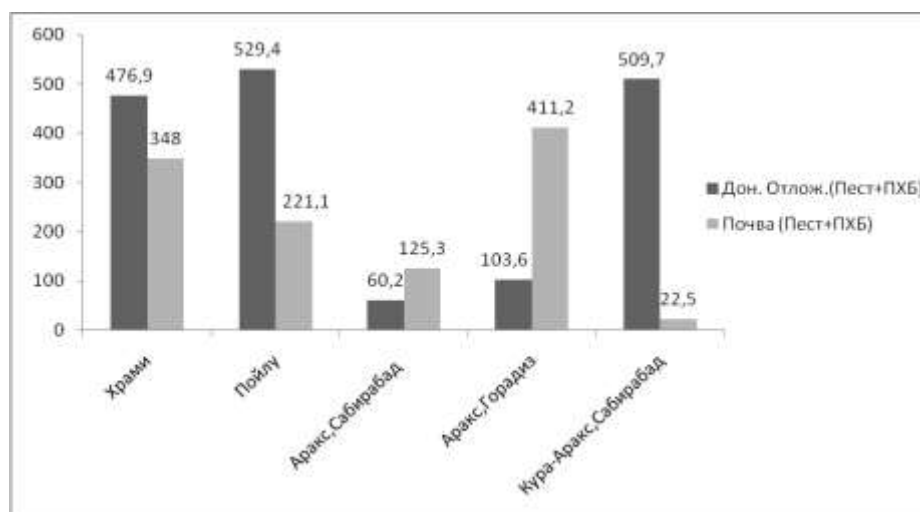


Рис. 4. Диаграмма распространения загрязнителей ($\Sigma(\text{ПХБ}+\text{Пестициды})$) в исследованных участках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами данные дают некоторое наглядное представление о динамике геохимических процессов и степени загрязненности акватории Кура-Аракс на примере основных геохимических свойств донных осадков.

Наиболее токсичными веществами, поступающими в акваторию, являются дихлордифенилэтан (ДДЕ), дихлордифенилдихлорметилметан (ДДД), дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ), α -ГХЦГ, Диедрин, δ -ГХЦГ, β -ГХЦГ, Эндосульфат II, Эндосульфат сульфат, ПХБ-18, ПХБ-52, ПХБ-101 и ПХБ-180.

ЛИТЕРАТУРА

1. Truhaut R. // Arch. Malad. Prof. 1989. Vol9. 50. N 1. P.63.
2. Parkinson A., Safe S. // Environmental Toxin Series. 1987. Vol. 1. P. 49.
3. Boyle R. H., Hingland I. H. // Environment. 1979. V. 21. № 5. P. 6.
4. Chevreuil M., Granier L. // Recherche. 1992. V. 23. № 242. P. 484.
5. Pereira W. E., Rostad C. E., Sisak M. E. // Environ. Toxicol. Chem. 1986. V.4. N 5. P. 629.
6. Puri R. K., Kapila S., Lo Y.-H. et al. // Chemosphere. 1990. V. 20. N 10/12. P. 1589.
7. Duke T. W., Lowe J. L. et al. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1970. V.5. P 171.
8. Оксенгендлер Г. И. Яды и организм. СПб.: Наука. 1991. 320 С.
9. Справочная книга по ветеринарной токсикологии. / Под ред. М. В. Загороднова. - М.: Колос. 1976. 272 С.
10. EPA Method 3540, Soxhlet extraction procedure.
11. EPA Method 8081A, Organochlorine Pesticides and PCBs.
12. EPA Method 8082, PCBs.
13. "EPA Method Study 18 Method 608-Organochlorine Pesticides and PCBs," EPA 600/4-84-061, National Technical Information Service, PB84-211358, Springfield. Virginia 22161. June 1984.
14. "Determination of Pesticides and PCBs in Industrial and Municipal Wastewaters". EPA 600/4-82-023. National Technical Information Service. PB82-214222. Springfield. Virginia 22161/ April 1982.
15. EPA Method 508.1: Determination Of Chlorinated Pesticides, Herbicides and

Organohalides By Liquid-Solid Extraction and Electron Capture Gas Chromatography. 16. EPA Method 3620. Florisil Cleanup.

***KÜR-ARAZ ÇAYLARI HÖVZƏSİ BOYUNCA XLORÜZVİ PESTİSİD VƏ
POLİXLORBİFENİLLƏRİN QAZ-MAYE XROMATOQRAFİK METODLA
TƏYİNİ***

N.Ə. İbadov, B.A. Süleymanov, E.T.Abdullayev, D.R.Abbasova

Təqdim olunan iş Kür-Araz çayları hövzəsi boyunca torpaq və dib çöküntülərində 15 xlor-üzvi birləşməli pestisid və 9 individual polixlorbifenillərin tədqiqinə həsr edilmişdir. Analizlər ABŞ-ın "Varian" firmasının istehsalı olan CP-3800 qaz-maye xromatoqrafında (GC), elektron-tutma detektoru (ECD) vasitəsilə aparılmışdır.

***DEFINITIONS OF CHLORINATED PESTICIDES AND
POLYCHLORINATED BYPHENILS IN THE KURA-ARAKS RIVER
SYSTEMS BY GAS CHROMATOGRAPHY METHOD***

N.A.Ibadov, B.A.Suleymanov, E.T.Abdullayev, D.R.Abbasova

The article examined 15 chlorinated pesticides and 9 polichlorbiphenils (PCBs) in the river system of Kura-Araks on gas chromatography CP-3800 (Varian, USA) with the use of electron capture detector (ECD).