

УДК 664:665.1/7:539:542/543

Левчук І.В.

ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІХЛОРОВАНИХ БІФЕНІЛІВ (ПХБ) В ОЛІЯХ ТА ЖИРАХ**Вступ**

Україна є експортером рослинних олій, олійних культур та олієжировмістивних продуктів, які використовуються у виробництві дієтичних, лікувально-профілактичних продуктів і добавок, в технологіях парфумерно-косметичної та олієжирової продукції. В останні 30 років приділяється підвищена увага аналізу групи стійких органічних забруднювачів (СОЗ). Багато хто які з них були відомі вже давно і широко використовувалися в промисловості і сільському господарстві більшості країн. Ці сполуки відносяться до класу хлорорганічних сполук і мають низку специфічних ознак:

- біокумуляція – за рахунок того, що розчинність у воді низька і висока в оліях і жирах;
- глобальна поширеність за рахунок здатності переноситися на великі відстані;
- надзвичайна стійкість до фізичних, хімічних і біологічних змін;
- здатність надавати токсичну дію на організми у край малих дозах.

Тому все більше уваги приділяється контролю, зокрема, рослинних олій, олієжирових і олієжировмістивних продуктів, на вміст органічних екотоксикантів – пестицидів, поліхлорованих біфенілів (ПХБ).

Так як хлорорганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли ПХБ відносяться до класу хлорорганічних сполук та мають ряд специфічних властивостей, а саме біокумуляція за рахунок того, що ПХБ мають високої розчинності в жирах так само як хлорорганічні пестициди. Тому підвищується ризик надходження токсичних речовин у продукти харчування та продовольчу сировину, ускладнюється оперативне управління екологічною ситуацією в цілому.

Мета роботи удосконалити методику визначення поліхлорованих біфенілів методом скринінгу; здійснення конгенер-специфічного визначення ПХБ; та оптимізації умов твердофазної екстракції для очистки проб на колонці з сорбентом для подальшого сумісного визначення пестицидів та ПХБ в оліях та жирах.

Виклад основного матеріалу

Глобальне забруднення навколишнього середовища та несприятлива екологічна ситуація в промислових районах обумовлюють необхідність постійного еколого-аналітичного контролю (ЕАК) забруднення повітря, якості води та накопичення небезпечних сполук у ґрунті та донних осадах. У відповідності з різними міжнародними угодами близько 60 хімічних речовин (пріоритетні забруднювачі) увійшли до списків, що передбачають обмеження їх розповсюдження. З них 12 органічних сполук, потрапили під дію Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі (СОЗ) – це дев'ять хлорорганічних пестицидів (ХОП): алдрин, ендрін, діелдрин, мірекс, ДДТ, гексахлорбензол, гептахлор, токсафен, хлордан; промислові продукти: поліхлоровані біфеніли (ПХБ); а також продукти ненавмисного виробництва: поліхлоровані дібензо-п – діоксини (ПХДД) і поліхлоровані дібензофурані (ПХДФ), звані діоксинами.

В даний час UNEP (United Nations Environmental Project) особливо виділяє групу з 12 сполук, на які слід звертати першочергову увагу при екологічних дослідженнях. Ця так звана «брудна дюжина» включає в себе наступні речовини: поліхлоровані біфеніли (ПХБ), поліхлоровані дібензо-*p*-діоксин (ПХДД), поліхлоровані дібензофурані (ПХДФ), алдрин, діелдрин, дихлор-дифеніл-трихлоретан (ДДТ), ендрин, хлордан, гексахлорбензол (ГХБ), мірекс, токсафен і гептахлор [1]. Цей список був складений в результаті великої кількості міжнародних консультацій та форумів. Головним підсумком цієї роботи стало прийняття і підписання 23 травня 2002 року в Стокгольмі Глобальної міжнародної конвенції про заборону СОЗ.

Стокгольмська Конвенція містить цілий ряд пропозицій і заходів щодо вивчення впливу на здоров'я людини, тварин, рослин, вивчення шляхів поширення цих речовин, а також заборона їх виробництва та використання. Частиною цієї програми є концепція еколого-аналітичного контролю, яка передбачає здійснення досліджень з виявлення й оцінки джерел забруднення, визначення рівнів забруднення природних і харчових об'єктів в результаті антропогенного впливу (прямого, непрямого або катастрофічного) на навколишнє середовище і людину.

Серед СОЗ ПХБ є одними з найпоширеніших. Вони масово вироблялися і використовувалися, починаючи з 1929 року. З тих пір і до припинення їх промислового випуску в 1986 році в світі було вироблено близько 2 мільйонів тонн ПХБ.

ПХБ відносяться до класу ароматичних сполук, що складаються з двох бензольних кілець, з'єднаних через між'ядерний зв'язок С-С і заміщених від одного до десяти атомами хлору в орто-, мета- або пара- положеннях (рис. 1). Існує 209 індивідуальних конгенерів ПХБ, що відрізняються числом і положенням атомів хлору в молекулі (I), що мають спільну формулу: $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, де $n=1-10$.

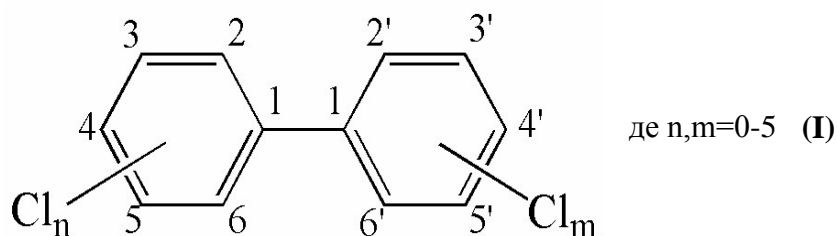
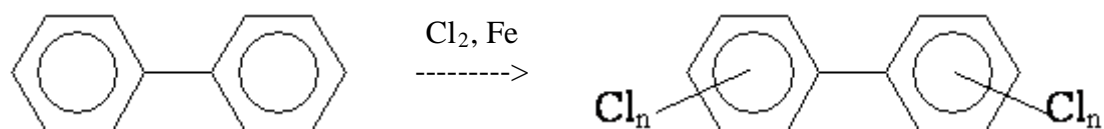


Рисунок 1 – Структура молекул поліхлорованих біфенілів

За своїми фізико-хімічними властивостями конгенерів ПХБ близькі до діоксинів. Розміри молекули (I) знаходяться в діапазоні 9–10,5 Å в довжину і близько 3 Å завширшки. ПХБ мають ряд унікальних фізичних і хімічних властивостей: винятковими теплофізичними і електроізоляційними характеристиками, термостійкістю, інертністю по відношенню до кислот і лугів, вогнестійкістю, розчинністю в жирах, маслах і органічних розчинниках, високою сумісністю зі смолами, відмінною адгезійною здатністю [2]. Це викликало їх найширше застосування в якості діелектриків в трансформаторах і конденсаторах, гідравлічних рідин, теплоносіїв та холодоагентів, мастильних олив, компонентів фарб, лаків і клейових композицій, пластифікаторів і наповнювачів у пластмасах і еластомерах, антипіренів, розчинників [1–3].

В основі промислового отримання ПХБ лежить заміщене хлорування біфенілу в присутності каталізатору електрофільного заміщення (зазвичай Fe) [3].



Ступінь хлорування залежить від тривалості реакції, яке становить від 12 до 36 год. Реакція електрофільного заміщення проходить неспецифічно, тому продукт містить суміш великого числа індивідуальних ПХБ – від 30 до 100 сполук. Більшість з них містять від 3 до 8 атомів хлору, хоча є і невеликі кількості як більш, так і менш хлорованих ПХБ. Ці суміші відомі під різними фірмовими назвами – Арохлор (США), Канехлор (Японія), Хлорфен (Німеччина), Делор (Словаччина), Фенохлор (Франція), Фенхлор (Італія) Совол і совтола (СРСР, Росія), склад яких регламентований (табл. 1).

Таблиця 1 – Приблизний склад технічних сумішей Арохлорів (у %)

Емпірична формула	Число атомів хлору	АРОХЛОР					
		1221	1232*	1242	1248	1254	1260
$C_{12}H_{10}$	0	10					
$C_{12}H_9Cl$	1	50	26	1			
$C_{12}H_8Cl_2$	2	35	29	13	1		
$C_{12}H_7Cl_3$	3	4	24	45	22	1	
$C_{12}H_6Cl_4$	4	1	15	31	49	15	
$C_{12}H_5Cl_5$	5			10	27	53	12
$C_{12}H_4Cl_6$	6				2	26	42
$C_{12}H_3Cl_7$	7					4	38
$C_{12}H_2Cl_8$	8						7
$C_{12}HCl_9$	9						1
Приблизна молекулярна маса		200,9	232,2	266,5	299,5	328,4	375,7

*6 % не ідентифікованих сполук

Характер і динаміка розподілу ПХБ в навколишньому середовищі багато в чому визначаються їх фізичними властивостями, такими як хімічна інертність, досить висока щільність парів і здатність сорбуватися на частинках. Незважаючи на поступове скорочення застосування ПХБ у господарській діяльності, вони продовжують забруднювати навколишнє середовище, і в даний час ці токсичні продукти, що поширилися по всій Земній кулі, присутні в організмі кожного з нас [1,3,4]. Тому в організмах людини і тварин накопичуються найбільш небезпечні високохлоровані ПХБ [3].

За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я [5], основними шляхами надходження ПХБ в навколишнє середовище є наступні:

- випаровування з пластифікаторів;

- виділення при спалюванні побутових і промислових відходів, а також при загорянні трансформаторів, конденсаторів і іншого промислового устаткування, в якому використовуються ПХБ;
- витоку з іншими промисловими відходами; вивіз ПХБ на звалища і поля аерації;
- інші неконтрольовані шляхи.

Забруднення навколишнього середовища відбувається головним чином за першими трьома каналами.

Існують великі відмінності в токсичності, властивостях біокумуляції і біоперетворення для різних конгенерів ПХБ. Конгенерів, що не містять атоми хлору в орто-положеннях молекули (орто-незаміщені ПХБ), можуть брати планарну конфігурацію, яка енергетично найбільш вигідна [8] (рис. 2). Такі конгенери ізостереоізомерні ПХДД і ПХДФ. Молекули орто-незаміщених ПХБ є найбільш токсичними і надають дію, аналогічну дії ПХДД і ПХДФ.

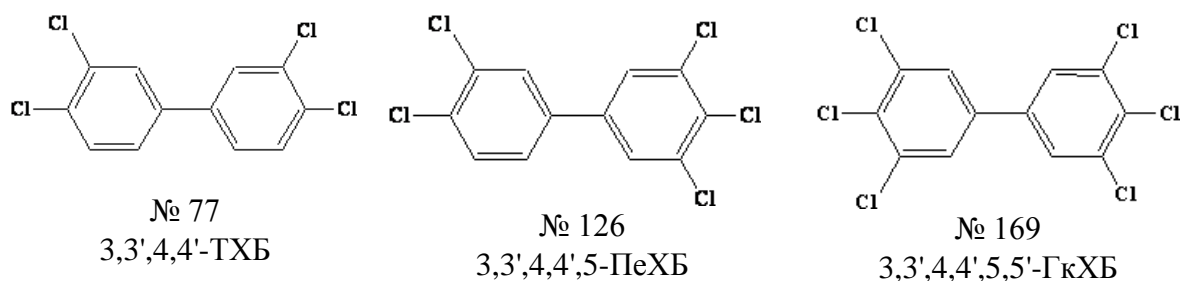


Рисунок 2 – Структура найбільш токсичних орто-незаміщених конгенерів поліхлорованих біфенілів

Конгенерів з одним атомом хлору в орто-положенні (моно-орто-заміщені ПХБ) демонструють відхилення від планарної конфігурації. Їх діоксиноподібна токсичність нижче, ніж у орто-незаміщених. Конгенерів з двома і більше атомами хлору в орто-положеннях молекули приймають глобулярну конфігурацію і володіють дуже низькою токсичністю діоксинового типу [9].

Для порівняння біологічної активності різних конгенерів ПХБ в 1987 році була запропонована концепція еквівалентів токсичності TEF – Toxic Equivalent Factor. Відповідно до цього підходу, токсичність або біологічна активність певного конгенерів виражається щодо активності 2,3,7,8 – ТХДД.

Механізм дії орто-незаміщених і моно- орто- заміщених ПХБ аналогічний механізму впливу 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-діоксину (2,3,7,8 – ТХДД).

Останні дослідження патогенезу впливу діоксиноподібних сполук на організм людини привели до створення концепції «діоксинової хвороби», найбільш повно описує спостережувані процеси і зміни [10].

Сучасні методи та підходи, які використовуються аналітиками при аналізі об'єктів навколишнього середовища на утримання ПХБ, дозволяють визначати всі конгенери, незважаючи на те, що жодна хроматографічна колонка не може в даний час розділити всі 209 компонентів ПХБ. Домінуючими методами є:

- 1) газо-рідинна хроматографія (ГРХ) з використанням селективного до хлорвмісних сполук електронно-захоплюючого детектора (ЕЗД) [3,11];

2) поєднання ГРХ-МС [12,13]; і для визначення планарних ПХБ (№ 77, 81, 126, 169) поєднання ГРХ з МС високою роздільною здатністю [14].

Названі методи дозволяють вирішувати будь-які проблеми, пов'язані з детектуванням ПХБ, незалежно від характеру природної матриці.

Вибір методу визначення залежить від кінцевої мети дослідження. Якщо необхідно знати сумарне або групове утримання ПХБ, то використовують досить нескладні методи. Якщо ж ставиться завдання ідентифікації, кількісного визначення конкретного зразка, тоді застосовуються більш складні і дорогі методи конгенерів – специфічного визначення найбільш токсичних представників ПХБ. Таким чином, перелік контролюваних забруднювачів в об'єктах навколишнього середовища постійно розширюється, що в свою чергу вимагає удосконалення методів і розробки методик виконання вимірювань (МВВ), дозволяють визначати з необхідною точністю і надійністю небезпечні для людини з'єднання. Очевидно, що створення ефективної системи екологічного моніторингу стає все більш складною і багатоплановою проблемою.

На сьогоднішній день визначення ПХБ в оліях і жирах є актуальною проблемою. Нами проводиться дослідження скринінгового і підтверджувального визначення ПХБ в оліях і жирах.

Кількісне визначення поліхлорованих біфенілів ПХБ здійснюється шляхом порівняння хроматографічного профілю досліджуваного зразка з профілем стандартних технічних сумішей. Таке дослідження здійснюється, як правило, методами газорідинної хроматографії з електронно-захоплюючим детектором (ГРХ/ЕЗД) і газорідинної хроматографії з мас-селективним детектором (ГРХ/МС), який дозволяє здійснювати ідентифікацію на основі структурної інформації по молекулярним мас-спектрам. На хроматографічній колонці ПХБ не розділяється на індивідуальні ізомери, вони елюються у вигляді кластерів, які рідко досягають базової лінії. Для градування використано різні суміші «Арохлор», щоб найти, той, який більше всього підходить по загальному вигляду на пробу, що аналізується. Ідентифікація здійснюється виключно за часом утримання. При визначенні індивідуальних конгенерів необхідно конгенер-специфічне визначення ПХБ.

За своїми фізико-хімічними властивостями конгенери ПХБ близькі до діоксинів. Крім того, разом з ПХБ можуть елююватись і інші забруднювачі такі як поліхлортерфеніли, бутил-монохлордіфенілові ефіри, ізопропіл-хлорбіфеніли, хлорбензоли, хлороганічні пестициди, які не ідентифікуються, але включаються в загальну «суму ПХБ». Тому на теперішній день нами проводиться оптимізація умов екстракції та фракціонування екстракту, очистки проб на колонці з силікагелем.

Олії та ліпидовмісні продукти широко використовуються у технологіях дієтичних, лікувально-профілактичних, парфумерно-косметичних та олієжировмісних харчових продуктів. Тому все більше уваги приділяється контролю, зокрема, олій, олійної сировини і ліпидовмісних продуктів, на вміст органічних екоотоксикантів: пестицидів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), поліхлорованих біфенілів (ПХБ).

Так як хлорорганічні пестициди, ПХБ відносяться до класу хлорорганічних сполук та мають ряд специфічних властивостей, а саме біокумуляції за рахунок того, що ПХБ мають високу розчинність в жирах так само як хлорорганічні пестициди. Метод ГРХ/МС дозволяє здійснювати ідентифікацію на основі структурної інформації по молекулярним мас-спектрам. При визначенні індивідуальних конгенерів необхідно конгенер-специфічне визначення ПХБ (табл. 2).

У результаті досліджень методом скринінгу в риб'ячому жирі виявлено №7 ДДД– представник групи хлорорганічних пестицидів, №9 ПХБ 138, №1,5,6,11,12 ПАВ, та № 2,3,4,8,10,13 фталати. Отримані дані компонентного складу риб'ячого жиру спонукають до подальшого проведення підтверджуючих та кількісних досліджень вище зазначених компонентів.

У даному випадку кількісне визначення ПХБ здійснюється порівнянням хроматографічного профілю аналізованого зразка з профілем стандартних технічних сумішей, а при визначенні конгенерів, стандартні розчини окремих конгенерів. Якщо зразок забруднений технічними ПХБ в присутності мінеральної олії то на хроматографічній колонці ПХБ не розділяються на індивідуальні ізомери, вони елюються у вигляді кластерів, рідко досягаючи базової лінії. У випадках, коли проба містить тільки одну технічну суміш, ця методика дає задовільні результати, але якщо проба забруднена двома або більше технічними сумішами в невідомому співвідношенні, то жодна з технічних сумішей " Арохлор " не може бути взята в якості стандарту, і результати виходять недостатньо точними. Крім того, разом з ПХБ елюються інші забруднювачі такі як поліхлортерфеніли, іноді бутил – монохлордіфенілові ефіри, ізопропіл-хлорбіфеніли, хлорбензоли, хлорорганічні пестициди, що не ідентифікуються, але включаються в загальну "суму ПХБ". Незважаючи на неточність метод простий і зручний.

Таблиця 2 – Компонентний склад риб'ячого жиру

№	Назва компоненту	Бібліотека AMDIS	Бібліотека NIST	Коефіцієнт співпадання даних бібліотек
		% ідентичності	% ідентичності	
1	Нафталін	96	93	1
2	Диметилфталат	93	92	1
3	Диетилфталат	89	79	1
4	Трибутилфосфат	93	82	1
5	Антрацен	91	88	1
6	Хризен	95	90	1
7	ДДД	96	93	1
8	Диізобутилфталат	60	85	2
9	РСВ 138	80	88	1
10	Ди-n-бутилфталат	73	88	3
11	Флуарантрен	75	68	1
12	Бенз(а)пірен	85	82	1
13	Біс(2-етилгексил) фталат	83	72	8

Для такого роду аналізу можна також використовувати мас- спектрометричний детектор (МС), який помітно збільшує селективність. Він має не менш високу чутливість, ніж ЕЗД (електорнозахоплюючий детектор), і дозволяє здійснювати ідентифікацію на підставі структурної інформації по молекулярним і осколковим іонам в мас-спектрі. Висока чутливість в ГЖХ – МС досягається при використанні селективного

детектування обраних іонів. Характерна картина ізотопного розподілу хлоромісних іонів дає додаткові можливості для ідентифікації.

Висновок

Доведено, що концепція "суми ПХБ" має ряд недоліків як з точки зору їх визначення в технічних сумішах, так і з точки зору токсикології.

Доведено необхідність здійснення оптимізації умов твердофазної екстракції та фракціонування екстракту, очистки проб на колонці з комбінованим сорбентом для подальшого сумісного визначення пестицидів та ПХБ в оліях та жирах.

Література

1. Юфит С.С. Яды вокруг нас. Цикл лекций. Москва: Джеймс, 2001.
2. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. // Успехи химии, 1998, 67 (8), с. 788–800.
3. Клюев Н.А., Бродский Е.С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Инф. выпуск № 5 ВИНТИ, Москва, 2000, с. 31–63.
4. Boyle R.H., Hignland J.H. // Environment, 1979, 21(5), p. 6–8.
5. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Протокол №2. Полихлорированные бифенилы и трифенилы. Совместное издание Программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения, Женева, 1980.
6. Прокофьев А.К. // Успехи химии, 1990, т. 59, в. 11, с. 1799–1818.
7. Питьевая вода. Санитарные правила и нормы. 2.1.4.559-96, М., 1996, –110 с.
8. McKinney J.D., Gottschalk K.E., Pedersen L. 1983. // J. Mol. Struct., 105: 427–438.
9. Leonards P. PCBs in mustelids. Analysis, food chain transfer and critical levels. Vrije Universiteit. Academisch Proefschrift. Amsterdam, 1997. 210 p.
10. Епифанцев А.В., Румак В.С., Софронов Г.А. // Медицинский академический журнал, 2002, 2, N2, с. 69–82.
11. EPA Method 8082A. Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography. 1999. 59 p.
12. Heidman W.A. // Chromatographia, 1986, N 71, p. 363–372.
13. Бродский Е.С., Клюев Н.А., Тарасова О.Г., Жильников В.Г., Шестак Н.М. // Гидрологический журнал, 1992, т. 28, № 6, с. 104–107.
14. EPA Method 1668. Chlorinated biphenyls congeners in water, soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS. 1999. 133 p.

Bibliography (transliterated)

1. Yufit S.S. Yadyi vokrug nas. Tsikl lektsiy. Moskva: Dzheymys, 2001.
2. Zanaveskin L.N., Averyanov V.A. Uspehi himii, 1998, 67 (8), p. 788–800.
3. Klyuev N.A., Brodskiy E.S. Opredelenie polihlorirovannyih bifenilov v okruzhayuschey srede i biote. Polihlorirovannyye bifenilyi. Supertoksikanty XXI veka. Inf. vyipusk # 5 VINITI, Moskva, 2000, p. 31–63.
4. Boyle R.H., Hignland J.H. Environment, 1979, 21(5), p. 6–8.

5. Gigienicheskie kriterii sostoyaniya okruzhayushey sredy. Protokol #2. Polihlorirovannyye bifenily i trifenily. Sovmestnoe izdanie Programmy OON po okruzhayushey srede i Vsemirnoy organizatsii zdravoohraneniya, Zheneva, 1980.
6. Prokofv A.K. // Uspehi himii, 1990, t. 59, v. 11, p. 1799–1818.
7. Pitevaya voda. Sanitarnyye pravila i normy. 2.1.4.559-96, M., 1996, –110 p.
8. McKinney J.D., Gottschalk K.E., Pedersen L. 1983. J. Mol. Struct, 105: P. 427–438.
9. Leonards P. PCBs in mustelids. Analysis, food chain transfer and critical levels. Vrije Universiteit. Academisch Proefschrift. Amsterdam, 1997. 210 p.
10. Epifantsev A.V., Rumak V.S., Sofronov G.A. Meditsinskiy akademicheskyy zhurnal, 2002, 2, N2, p. 69–82.
11. EPA Method 8082A. Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography. 1999. 59 p.
12. Heidman W.A. Chromatographia, 1986, N 71, p. 363–372.
13. Brodskiy E.S., Klyuev N.A., Tarasova O.G., Zhilnikov V.G., Shestak N.M. Gidrologicheskyy zhurnal, 1992, t. 28, # 6, p. 104–107.
14. EPA Method 1668. Chlorinated biphenyls congeners in water, soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS. 1999. 133 p.

УДК 664:665.1/7:539:542/543

Левчук И.В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ (ПХБ) В МАСЛАХ И ЖИРАХ

Показана актуальность определения ПХБ в маслах и жирах. Показана актуальность определения ПХБ в маслах и жирах. Обоснована необходимость решения проблемы канцерогенной безопасности масложировых и жиросодержащих пищевых продуктах с надежным контролем стойких органических загрязнителей – полихлорированный бифенилов.

Levchuk I.V.

DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN THE OILS AND FATS

The actuality of determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in oils and fats is pointed. The necessity of solving the problem of carcinogenic safety of oils fats and fat containing food products with reliable control of sustainable organic pollutants polychlorinated biphenyls argueded.