

© Н.Ю. ТРЕТЬЯКОВ, Т.И. МОИСЕЕНКО

nikckp@mail.ru, moiseeko@geokhi.ru

УДК 613.281:632.95:002:543.51

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ*

АННОТАЦИЯ. Разработаны методологические подходы к определению органических загрязнителей газожидкостной хроматографией с электроно-захватным и масс-селективным детектированием, которые позволяют определять в одном опыте α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, ДДД, ДДТ, ДДЭ, альдрин, гексахлорбензол, гептахлор и другие хлорсодержащие пестициды, что существенно повышает достоверность анализа. По разработанной методике проведены исследования по определению микропримесей органично-летучих хлорорганических соединений в водных системах Тюменского региона. Концентрирование хлорорганических пестицидов проводили методом твердофазной экстракции на автоматической системе твердофазной экстракции DIONEX Auto Trase 280 SPE. Степень концентрирования достигала более 1000. В конечных экстрактах методом хромато-масс-спектрометрии при масс-селективном детектировании в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) определены концентрации пестицидов в природных водах. Концентрации индивидуальных компонентов в исследованных объектах не превышали предельно-допустимые уровни (ПДК). Данная методика позволяет определять не только хлорорганические пестициды, но и диоксиноподобные вещества, например, полихлорированные бифенилы.

SUMMARY. Methodological approaches have been developed for the determination of organic contaminants by gas liquid chromatography with electron-capture and mass-selective detection which allow to define in one experiment, α -, β -, γ -, δ -HCH, DDD, DDT, DDE, aldrin, hexachlorobenzene, heptachlor and other chlorinated pesticides, which significantly increases the accuracy of the analysis. According to the developed technique the investigations related to the definition of microtraces semivolatile organochloride compounds in the hydrologic systems of Tyumen region have been conducted. Organochlorine pesticide concentrating has been carried out by solid-phase extraction method DIONEX Auto Trase 280 SPE. The concentrating degree has reached more 1000. Pesticide concentrations in natural water have been defined in the final extracts by Chromato-Mass-Spectrometry through mass-selective detection (SIM). Concentrations of the individual components do not exceed the maximum permissible concentration. This technique allows to define not only organochlorine pesticides but also dioxin-like substances for instance polychlorinated biphenyls (PCBs).

* Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220 от 09 апреля 2010 г. «О мерах по привлечению ведущих ученых в российские образовательные учреждения высшего профессионального образования» (договор № 11.G34.31.0036 от 25.11.2010 г.) и поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашение № 14.B37.21.1255).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Хлорорганические пестициды, природная вода, твердо-фазная экстракция, определение, хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС).

KEY WORDS. Organochlorine pesticides, natural water, solid-phase extraction, determination, chromat-mass-spectrometry (GC/MS).

Введение. Глобальное загрязнение окружающей среды и неблагоприятная экологическая ситуация в промышленных районах обуславливают необходимость постоянного эколого-аналитического контроля загрязнения воздуха, качества питьевой и поверхностной воды и накопления опасных соединений в почве и донных отложениях.

Эколого-аналитическому мониторингу супертоксиантов — хлорорганических пестицидов (ХОП), полихлорированных бифенилов (ПХБ), полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД), дибензофуранов (ПХДФ) в объектах окружающей среды во всем мире уделяется первостепенное значение. Во многих регионах проанализированы и обобщены фоновые уровни концентраций супертоксиантов в воздухе, осадках (дождь, снег), поверхностных водах, почве, донных отложениях, биоте [1-2].

В России большинство аналитических методов определения ХОП основано на использовании метода газовой хроматографии с электроно-захватным детектированием (ГХ/ЭЗД) [3-4]. В настоящее время наиболее информативным методом анализа природных объектов на содержание следовых количеств ХОП, ПХБ, ПХДД, ПХДФ и других персистентных хлорорганических соединений является сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ/МС).

В соответствии с различными международными соглашениями около 60 химических веществ вошли в списки, предусматривающие ограничение их распространения. Из них 12 органических соединений, названных «грязной дюжиной», попадают под действие Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (СОЗ), в настоящее время перечень значительно расширен. В перечень СОЗ входят девять хлорорганических пестицидов: алдрин, эндрин, диэлдрин, мирекс, ДДТ, гексахлорбензол, гептахлор, токсафен, хлордан; промышленные продукты — ПХБ, а также полихлорированные ПХДД и ПХДФ, относящиеся к продуктам непреднамеренного производства. Все эти соединения трудно подвергаются фотолитическому, химическому и биологическому разложению, легко перемещаются в природной среде.

Систематические данные о содержании СОЗ в водоемах Тюменской области (от лесостепи до тундры) весьма ограничены. Практически нет аналитических данных, полученных высокоэффективными и высокоинформативными физико-химическими методами анализа, например методом ГХ/МС.

Перечень нормируемых показателей в объектах окружающей среды постоянно расширяется, при этом нормативы на содержание экотоксиантов изменяются в сторону ужесточения, что в свою очередь требует разработки новых методов и методик выполнения измерений, позволяющих определять с необходимой точностью и надежностью опасные для человека и биоты соединения. Для решения таких задач требуются новые высокочувствительные, селективные, надежные хромато-масс-спектрометрические приборы [5-7].

Очевидно, что создание эффективной системы экологического мониторинга становится все более сложной и многоплановой проблемой. В этой ситуации актуальной научной задачей является унификация существующих методик

определения токсических соединений (в концентрациях на уровне $\text{нг}/\text{дм}^3$), которая позволит в рамках одного исследования получать наиболее полную информацию о загрязнении образца (воды, донных осадков, биоты) для принятия оперативных и обоснованных природоохранных решений.

Цель данной работы — идентификация и определение фоновых концентраций ХОП и ПХБ в природных водах Тюменской области методами ГХ и ГХ/МС.

Объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования выбраны природные воды малых озер Тюменской области (различных природных зон), расположенных в значительном отдалении от населенных пунктов, а также озера в зоне потенциального загрязнения. Отбор проб был произведен в августе 2011 года. Летом 2012 г. были отобраны пробы поверхностных вод водоемов, находящихся вблизи антропогенного воздействия. Всего было обследовано 34 объектов: 10 — отдаленные от населенных пунктов, 24 — в зоне потенциального загрязнения.

Методика подготовки основных концентратов ХОП природных вод

Для получения концентратов микропримесей органических соединений природных вод использовали жидкость-жидкостную (ЖЖЭ) и твердофазную экстракцию (ТФЭ) с применением универсальных патронов Диапак С16 (экстракция в полевых условиях) и картриджи «DIONEX SolEx C18» (концентрирование в лаборатории на автоматизированной системе для ТФЭ «AutoTrace SPE — 280»). Экстракты пропускали через колонку с безводным сульфатом натрия, который затем промывали чистым органическим растворителем (или смесью растворителей). Растворители из объединенных экстрактов удаляли в вакууме на роторном испарителе при температуре не выше 45°C . Реэкстракцию органических соединений, оставшихся после упаривания растворителей в виде сухого остатка или масла, проводили смесью этилацетат : дихлорметан (1:1), объемом 1 мл. В ряде случаев полученные концентраты подвергали дополнительной очистке.

Полученные сконцентрированные экстракты использовали для идентификации и определения ХОП методом ГХ (ЭЗД) и ГХ/МС по полному ионному току (TIC) и в режиме селективного ионного мониторинга (SIM).

Методика определения концентраций ХОП в природных водах методом ГХ и ГХ/МС

Органические экстракты, полученные при концентрировании природных вод, исследованы методом ГХ на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с ЭЗД (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) и хромато-масс-спектрометре «Trace GC Ultra» с квадрупольным анализатором «DSQ II» (ThermoElectron Corporation, США).

Масс-спектры получали при ионизации электронами с энергией 70 эВ . Для хроматографического разделения использовали капиллярную колонку Thermo TR-5MS, длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Условия хроматографирования (ГХ/МС): Температурный режим термостата — ступенчатый: 40°C (5 min), $30^\circ\text{C}/\text{min}$ to 160°C , 160°C (1 min), $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to 280°C , 280°C (15 min). Температура испарителя: 250°C . Температура переходной линии: 250°C . Скорость газа-носителя — $1 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Аликвоту раствора экстракта (1-3 мкл) вводили в испаритель хроматографа в режиме splitless с началом продувки инжектора газом-носителем через 1 мин. Для определения хлорсодержащих пестицидов, кроме ДДЕ, ДДТ, регистриро-

вали осколочные ионы с m/z 237, 239, характерные для всех определяемых пестицидов. В тех случаях, когда хроматографическое разрешение не позволяло разделить какие-то компоненты, проводили повторный анализ по ионам, специфичным для каждого из этих соединений.

Хроматографический анализ с электроно-захватным детектированием проводили на капиллярной колонке HP-FFAP, длиной 50 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки неподвижной фазы 0,5 мкм (ГХ/ЭЗД). Условия разделения (ГХ/ЭЗД): начальная температура 150°C (выдержка 2 мин.), нагрев до 240°C за 12 мин., далее до температуры 290°C за 3,5 мин., выдержка при этой температуре до конца элюирования. Скорость газа-носителя гелия 1 мл·мин.⁻¹. Аликвоту раствора экстракта (1-3 мкл) вводили в испаритель хроматографа в режиме splitless с началом продувки инжектора газом-носителем через 1 мин.

Для калибровки приборов использовали градуировочные растворы ХОП, приготовленные из растворов ГСО пестицидов методом разбавления по ГОСТ Р 51209-98. Последовательное разбавление основного раствора ХОП позволило получить серию градуировочных растворов с концентрациями: α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЭ, альдрин, гексахлорбензол — 0,025; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 мкг/мл; гептахлор — 0,01; 0,02; 0,1; 0,2; 0,5 мкг/мл. Градуировку масс-детектора проводили по градуировочным растворам с концентрациями: α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЭ, альдрин, гексахлорбензол — 0,02; 0,1; 1,0 мкг/мл; гептахлор — 0,01; 0,1; 0,5 мкг/мл. Для получения градуировочной характеристики каждый из растворов хроматографировали не менее трех раз. Обработку хроматограмм проводили, используя соответствующее программное обеспечение («Хроматэк-Аналитик» (ГХ/ЭЗД) и «Xkalibur» (ГХ/МС)).

Результаты и их обсуждение. Процедура определения микроколичеств токсических веществ в объектах окружающей среды, включает, как правило, две основные стадии:

- 1) предварительную обработку пробы, концентрирование микропримесей, разделение содержащихся в пробе веществ на группы и т.п.;
- 2) собственно анализ с применением инструментальных методов, в том числе хроматографическое разделение компонентов, их идентификация и количественное определение [8].

С точки зрения требований к результатам экологического мониторинга водных объектов можно также выделить два основных подхода. Первый подход заключается в том, что проводится анализ на содержание конкретного вещества или группы веществ с целью их обнаружения и количественного определения, так называемый «анализ целевых соединений». Он реализован в существующих официальных методиках, например в [3], [4], [9], [10].

Современная аналитическая приборная база позволяет реализовать подход, предусматривающий проведение комплексного исследования объектов окружающей среды — «анализ пробы неизвестного состава». В этом случае проводится исследование *качественного состава загрязнителей* с последующей оценкой концентраций идентифицированных токсических соединений [8].

Супертоксиканты (ХОП, ПХБ) характеризуются множеством общих физико-химических свойств, что дает возможность использовать одинаковую технику извлечения аналитов из матриц (вода, почва, донные осадки и др.). Универсальность метода газовой хроматографии с масс-селективным детектированием

(ГХ/МС), как одного из самых информативных современных методов физико-химического анализа, позволяет определять все рассматриваемые соединения с необходимой чувствительностью и селективностью. В силу существующих различий структур молекул перечисленных соединений наиболее трудно поддается унификации процесс пробоподготовки — переведения экстракта в форму, пригодную для инструментального анализа, при этом он является наиболее трудоемким и материалозатратным.

Жидко-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) — классический способ извлечения пестицидов из водных образцов. Обычно проводят повторяющуюся несколько раз экстракцию из 500-1000 мл водного образца в делительной воронке подходящим растворителем [3], [4], [9], [10].

При работе с жидкими образцами и первоначальными экстрактами классические методы пробоподготовки можно заменить значительно более удобным методом твердофазной экстракции (ТФЭ). Сущность метода ТФЭ состоит в извлечении аналитов из жидкого образца или экстракта путем их концентрирования на малом количестве адсорбционного материала. Смыв аналитов с адсорбента осуществляется сравнительно небольшим объемом растворителя, что дает возможность либо сразу применить полученный концентрат для анализа, либо дополнительно сконцентрировать пробу через стадию получения сухого остатка, испарив растворитель в токе инертного газа [11-12].

Твердофазную экстракцию в лабораторных условиях проводили с применением концентрирующих патронов «DIONEX SolEx C18» на автоматизированной системе для твердофазной экстракции «AutoTrace SPE—280», компании «Dionex» (США).

Идентификация пестицидов методом ГХ

Метод ГХ с ЭЗД позволяет определить в пробах окружающей среды легколетучие (изомеры ГХЦГ) и малолетучие пестициды (метаболиты ДДТ). Обычно идентификацию компонентов на хроматограмме проводят по абсолютному времени удерживания. Для определения абсолютного времени удерживания индивидуальных соединений нами был проведен анализ градуировочных растворов пестицидов (n=5). В табл. 1 представлены абсолютные времена удерживания пестицидов на капиллярной колонке HP-FFAP, величины которых использовали для их идентификации в реальных пробах.

Таблица 1

Экспериментальные времена удерживания хлорорганических пестицидов

Название ХОП	Время удерживания, мин.
α -ГХЦГ	15:50
β -ГХЦГ	16:32
γ -ГХЦГ	17:13
4-4'-ДДТ	27:39
4-4'-ДДЭ	29:15
4-4'-ДДД	31:07

Определение гербицидов в пробах воды методом ГХ/ЭЗД

В результате хроматографирования градуировочных растворов пестицидов были получены линейные зависимости площадей пиков компонентов от их концентрации в растворах (коэффициент корреляции $R^2 \geq 0.98$ для всех соединений).

Хроматографический анализ поверхностной воды оз. Кучак показал, что в ней не содержатся компоненты со временами удерживания, представленные в табл. 1. К пробе воды были внесены добавки α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, 4,4'-ДДТ (концентрация компонентов составила 0,35; 0,35; 0,25 мкг/л, соответственно). Хроматограммы конечных экстрактов исходной пробы воды и воды с добавкой представлены на рис. 1. На хроматограмме экстракта воды с добавкой проявились пики пестицидов, с соответствующими временами удерживания внесенных пестицидов. В табл. 2 представлены результаты количественного анализа пробы воды с добавкой. Рассчитанные концентрации не превышают 5% от концентраций внесенных добавок, что входит в диапазон допустимой погрешности методики. Можно сделать вывод, что полученные математические зависимости можно использовать для определения хлорорганических пестицидов в пробах поверхностных и питьевых вод.

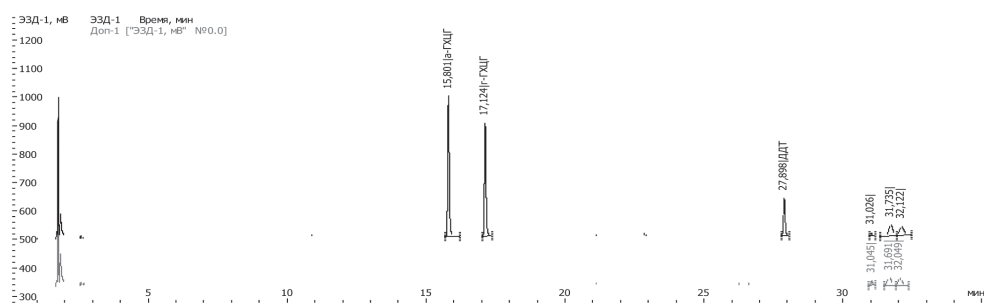


Рис. 1. Хроматограммы экстрактов пробы воды без добавки (нижняя хроматограмма) и с добавкой пестицидов (верхняя хроматограмма)

Таблица 2

Результаты хроматографического анализа воды с добавкой (n=2)

Компонент	Добавка, мкг/л	Площадь пика	Высота пика	Концентрация, мкг/л
α -ГХЦГ	0,35	2055.010	495.202	0,348
γ -ГХЦГ	0,35	1602.164	397.543	0,335
4,4'-ДДТ	0,25	569.268	131.774	0,238

Основная задача пробоподготовки — максимально полное отделение целевых соединений от компонентов матрицы. Сложность анализа СОЗ состоит в необходимости определять следовые количества аналитов на фоне веществ, присутствующих в матрице в значительно более высоких концентрациях.

Анализ экстрактов ХОП методом ГХ/ЭЗД часто не позволяет надежно идентифицировать компоненты без специальных процедур (метод добавок, определение индексов удерживания). Наиболее информативным методом может служить ГХ/МС-метод, имеющий в своем арсенале специальные библиотеки масс-спектров, например, NIST, Willey, специальные пестицидные библиотеки.

Идентификация пестицидов методом ГХ-МС

Методом ГХ/МС в режиме полного ионного тока (TIC) и в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) получены хроматограммы градуировочных смесей ХОП (рис. 2, 3). С высокой вероятностью (97-99%) проведена идентификация компонентов смеси пестицидов, путем сравнения экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами библиотеки NIST.

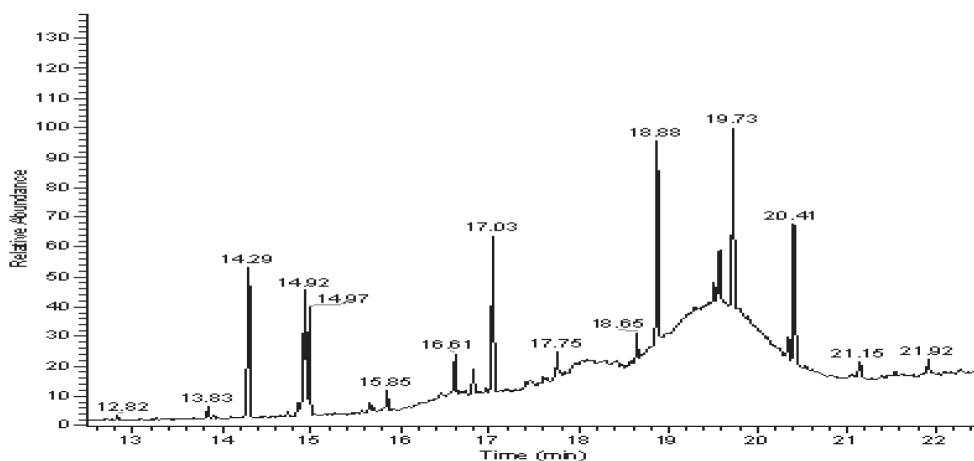


Рис. 2. Хроматограмма градуировочного раствора № 2 в режиме TIC

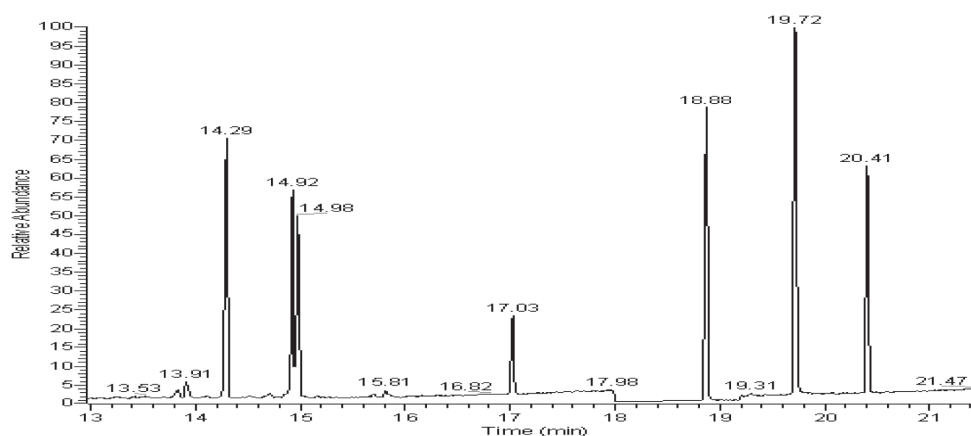


Рис. 3. Хроматограмма градуировочного раствора № 2 в режиме SIM

При исследовании смеси пестицидов как в градуировочных растворах, так и в экстрактах, выделенных из реальных объектов, можно обнаружить мешающее влияние фоновых соединений, оставшихся после очистки концентратов. В работе регистрацию хроматограмм по TIC в режиме SIM проводили по характеристическим ионам (табл. 3), которые отсутствовали как фоновые. Выбор характеристических ионов, по которым проводили детектирование, подробно дан в [13].

Таблица 3

**Характеристические ионы ХОП для их идентификации и определения
в режиме SIM**

Группа ионов	Пестицид	Характеристические ионы с m/z		
		Группа I	Группа II	Группа III
1	α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ	109, 181, 219	109, 181, 183	109, 181, 183
2	альдрин	101, 263	101, 263	66, 220, 263
3	гексахлорбензол	284, 286	282, 284, 286	214, 249, 282, 286
4	4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЭ	272, 387	272, 387	272, 287, 422
5	4,4'- ДДТ	237	237	237

Таким образом, для одного и того же соединения можно использовать разные ионы в разных окнах хроматограммы, при этом в каждом окне удастся регистрировать ионы всех определяемых соединений в достаточно узком интервале масс, обеспечивая максимальную чувствительность и воспроизводимость.

Кроме времени удерживания, идентификация пестицидов может быть проведена по отношению интенсивностей характеристических ионов между собой $I_{m/z 1} / I_{m/z 2} / I_{m/z 3}$. В большинстве случаев, при хорошей настройке прибора и низком фоне, идентификация пестицидов может быть выполнена по ТИС в режимах SCAN и SIM с высокой вероятностью при библиотечном поиске.

Типичная хроматограмма концентрата ХОП по ТИС в режиме SIM, выделенного из пробы воды оз. Кучак с добавкой γ -ГХЦГ, 4,4'- ДДЭ и 4,4'- ДДТ представлена рис. 4 (величина добавок: 0,05; 0,025; 0,05 мкг/л, соответственно).

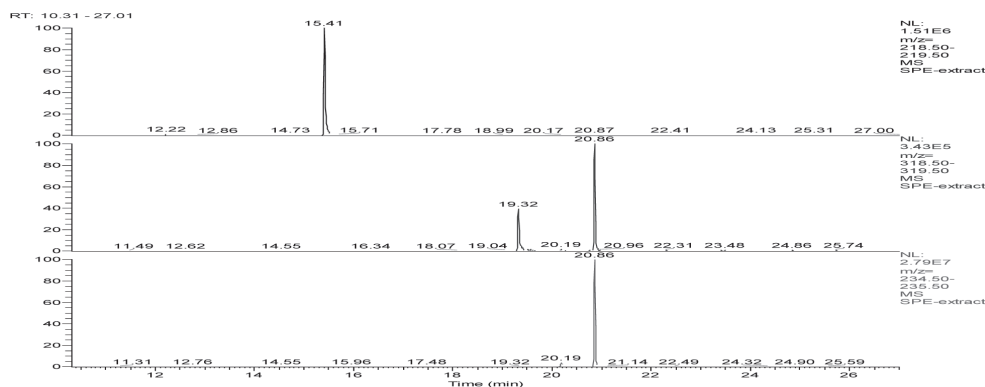


Рис. 4. Хроматограмма концентрата ХОП по ТИС в режиме SIM, выделенного из пробы вода оз. Кучак с добавкой γ -ГХЦГ, 4,4'- ДДЭ и 4,4'- ДДТ

Градуировка хромато-масс-спектрометра (ГХ/МС)

После проведения анализа градуировочных растворов были построены зависимости площади пика от концентрации компонента для каждого гербицида в двух режимах детектирования. На рис. 5, в качестве примера, приведены градуировочные кривые для γ -ГХЦГ и 4,4'- ДДТ в режиме ТИС и SIM.

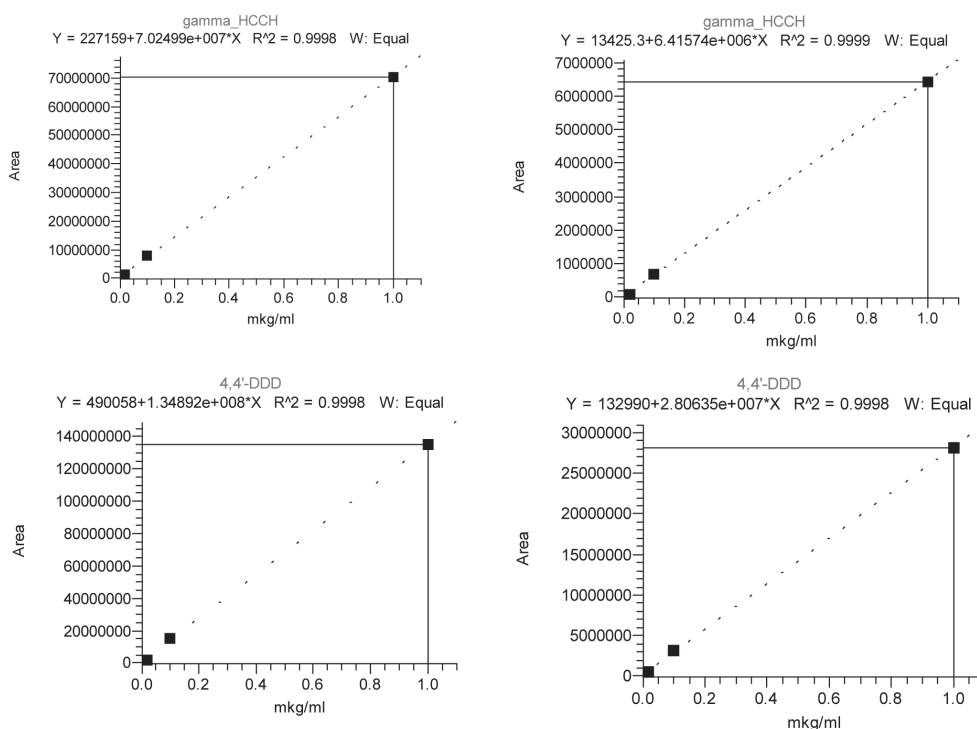


Рис. 5. Градуировочные зависимости сигнала детектора в режиме ТИС и SIM для γ -ГХЦГ (верхние графики) и для 4,4'-ДДД (нижние графики)

На всех градуировочных графиках величина стандартного отклонения близка к 1, что позволяет нам использовать полученные графики для дальнейшего количественного определения хлорорганических пестицидов в отобранных пробах поверхностных вод методом ГХ/МС.

Проверка адекватности режима детектирования пестицидов в режиме SIM

Для проверки точности метода детектирования по выбранным ионам (SIM) был проанализирован аттестованный образец* гексахлорбензола (ГХБ) в гексане с известной концентрацией (аттестованное значение концентрации — 0,1 мкг/мл). На рис. 6 и 7 представлены хроматограммы аттестованного образца при двух режимах детектирования: ТИС и SIM, соответственно.

В режиме детектирования ТИС сигнал ГХБ со временем удерживания 11.49 мин. теряется на фоне других компонентов (рис. 5). При режиме SIM-детектирования сигнал ГХБ значительно увеличивается, относительно фона (рис. 6). Поэтому становится возможным рассчитать концентрацию ГХБ по высоте или площади пика. На основе анализа 3 параллельных определений концентраций аттестованного раствора получили среднюю концентрацию ГХБ, которая оказалась равной 0,10 мкг/мл. Полученное значение совпало с атте-

* Выражаем благодарность заведующей лаборатории «Центра гигиены и эпидемиологии в ЯНАО в городе Новый Уренгой» А.П. Багдасаровой за предоставленный образец ГХБ

стованной концентрацией, что позволяет сделать вывод о надежности режима детектирования по выбранным ионам экстрактов природных вод.

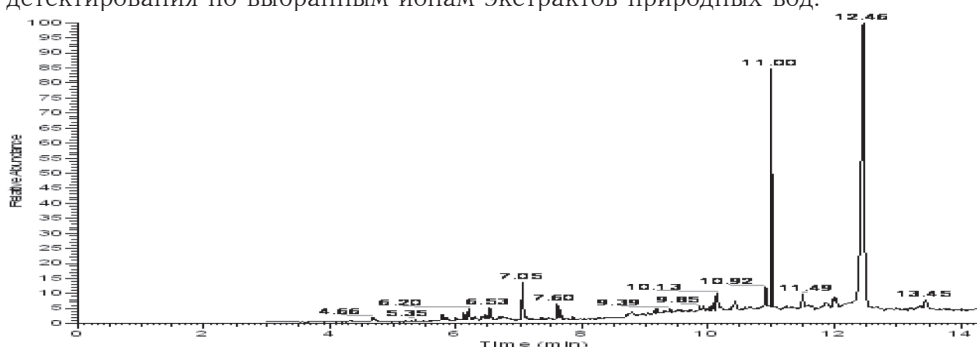


Рис. 6. Хроматограмма аттестованного образца ГХБ по TIS

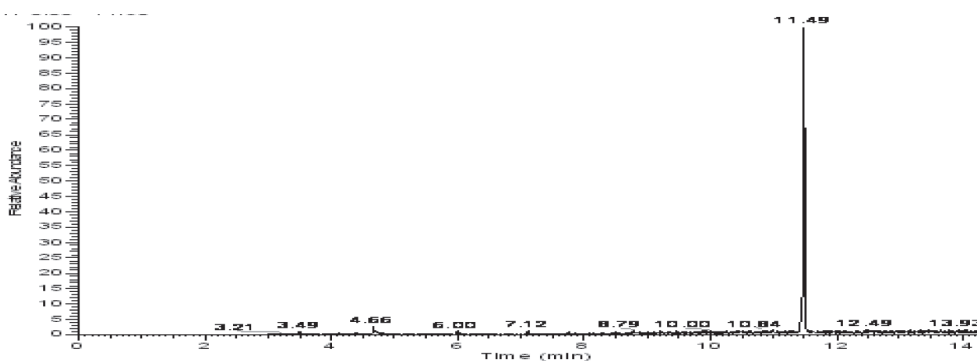


Рис. 7. Хроматограмма аттестованного образца ГХБ по SIM

Анализ проб воды методом ГХ-МС

Концентрацию пестицидов определяли по градуировочным зависимостям (функциям), построенным по характеристическим ионам с максимальной интенсивностью ионного тока с m/z : 181 (α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ), 246 (4,4'-ДДЭ), 235 (4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ), 284 (ГХБ), 263 (альдрин).

Учитывая линейность градуировочных зависимостей, можно рассчитать концентрацию индивидуального пестицида в анализируемой воде по формуле:

$$C_{Xi} = S_{Xi} \cdot (C_{oi} / S_{oi}) \cdot (1 / k),$$

где S_{oi} и S_{Xi} — площади пиков индивидуальных пестицидов на хроматограмме в градуировочной смеси и смеси, выделенной из реального объекта, соответственно; C_{oi} — концентрация пестицида в градуировочной смеси; C_{Xi} — концентрация пестицида в смеси, выделенной из реального объекта; $k = V_B / V_{\text{конц}}$ — коэффициент концентрирования, равный отношению объема пробы воды к объему соответствующего концентрата.

Результаты определения ХОП в конечных экстрактах, полученных из поверхностных вод, показали, что все водные объекты не загрязнены следующими веществами α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, 4,4'-ДДД, 4,4'- ДДТ, 4,4'-ДДЭ, альдрин, гексахлорбензол гептахлор.

Выводы. Проведено исследование по концентрированию хлорорганических пестицидов из поверхностных вод методом твердофазной экстракции. Изучено масс-селективное детектирование ХОП при их хромато-масс-спектрометрическом определении по ТИС в режиме SIM с целью устранения мешающего влияния матричных компонентов. Установлено, что малые озера Тюменской области, расположенные вдали от населенных пунктов, в указанный период анализа не содержат хлорорганические пестициды: α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЭ, альдрин, гексахлорбензол, гептахлор.

Заключение. Несмотря на то, что масс-спектрометрия остается более трудоемким и дорогим методом анализа, использование его преимуществ оправдано не только для определения следовых концентраций хлорорганических пестицидов, но и других диоксиноподобных веществ (ПХБ). Данное обстоятельство позволит существенно повысить достоверность анализа водных объектов, находящихся на значительном расстоянии от аграрных зон, что особенно важно при изучении трансграничного переноса стойких органических загрязнителей (ХОП, ПХБ, ПХДД, ПХДФ) [7], [14], [15]. Обследование показало содержание хлорорганических пестицидов в водных объектах ниже предела обнаружения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И., Денисова А.В., Пушкарь И.Г. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометиздат 1990. 272 с.
2. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: Бином, Лаборатория знаний. 2004. 323 с.
3. ГОСТ Р 51209-98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией.
4. ГОСТ Р 53217-2008 (ИСО 10382:2002). Определение содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. (Газохроматографический метод с электрозахватным детектором).
5. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды / Под ред. Ф.Я. Ровинского. М.: Гидрометиздат, 1986. 182 с.
6. Баркатина Е.И., Застенская И.А., Шуляковская О.В., Перцовский А.Л., Буневич Н.В., Федорова Т.А. Одновременное определение остаточных количеств полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62. № 9. С. 960-964.
7. Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Жильников В.Г., Фешин Д.Б. Определение полихлорированных бифенилов и пестицидов в объектах окружающей среды и биоматериалах методом хроматомасс спектрометрии высокого разрешения // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 4. С. 245-258.
8. Крылов А.И. Определение приоритетных органических токсикантов при санитарно-химической и экологической экспертизах: методологические подходы и методическое обеспечение // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. XLVIII. № 2. С. 34-43.
9. РД 52.24.412-95 МУ. Методика выполнения измерений массовой концентрации альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ, дигидрогептахлора, дикофола, 4, 4'- ДДД, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДТ, трифлуралина, гексахлорбензола в водах газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону, 2006. 38 с.

10. РД 52.18.180-2001 МУ. Методика выполнения измерений массовой доли галоидорганических пестицидов алфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ, трифлуралина в пробах почв методом газовой хроматографии. М., 2001. 39 с.

11. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция в определении ограниченно-летучих органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии // Украинский химический журнал. 2005. Т. 71. № 10. С. 93-104.

12. Rodriguez-Mozaz, S., Lopez de Alda, M.J., BarceloD. Monitoring of estrogens, pesticides and bishpenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry // Journal of Chromatography A. 1045. (2004). P. 85-92.

13. Милюкин М.И., Гогоман И.В. Идентификация и определение хлорорганических пестицидов в природной воде бассейна р. Днепр методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т 6. № 4. С. 214-224.

14. АМАР, 2004 АМАР Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (АМАР), Oslo, Norway. 310 p.

15. Toernquist, M., Kreuger, J., Adielsson, S. Occurrence of pesticides in Swedish water resources against a background of national risk-reduction programmes — results from 20 years of monitoring / XIII Symposium Pesticide Chemistry — Environmental Fane and Human Health. September, 3-6. 2007. Piacenza, Italy. P. 1-8.