

УДК 543.51+547.621

© 1990 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО- n-ДИОКСИНОВ, ДИБЕНЗОФУРАНОВ, БИФЕНИЛОВ И ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Прокофьев А. К.

Обобщен литературный материал по методам определения экологически особо опасных полихлорированных соединений (диоксинов, фуранов и бифенилов) и хлорсодержащих пестицидов и фенолов в объектах окружающей среды — воздухе, природных водах, почвах, донных осадках и различных тканях биологических организмов (включая человека). Рассмотрены все стадии анализа — сбор и хранение проб, методы экстракции и дериватизации, способы очистки органических экстрактов, газохроматографические и хроматомасс-спектрометрические методы разделения и определения индивидуальных изомеров и соединений, пределы их обнаружения.

Библиография — 164 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1799
II. Инсектициды	1799
III. Бифенилы	1802
IV. Гербициды	1806
V. Фенолы	1806
VI. Диоксины и фураны	1807

I. ВВЕДЕНИЕ

Полихлорированные органические соединения (диоксины, фураны, бифенилы) и хлорсодержащие инсектициды, гербициды и фенолы приобрели в настоящее время глобальную экологическую угрозу вследствие их достаточно высокой токсичности для млекопитающих, включая человека, персистентности и повсеместного распространения как в объектах окружающей среды, так и в продуктах питания. Особую опасность представляют 12 изомеров диоксинов и фуранов с числом атомов хлора 4—6, из которых 4 должны находиться в положениях 2, 3, 7 и 8, и 13 изомеров бифенилов с числом атомов хлора 4—7, из которых 4 должны находиться в положениях 4,4' и/или 3,3', 5,5'. Эти изомеры являются самыми токсичными соединениями, синтезированными человеком, в связи с чем разработаны надежные методы их количественного определения на уровне единиц ррт (нг/кг). Существенно снизился предел обнаружения хлорсодержащих пестицидов и их метаболитов, которые оказались в природе либо предшественниками ксенобиотиков типа диоксина, либо их синергистами.

Обзор посвящен анализу работ по методам количественного определения полихлорированных соединений перечисленных выше типов за последние 5—7 лет. При этом особое внимание уделено изомерно специфическому определению диоксинов, фуранов и бифенилов.

II. ИНСЕКТИЦИДЫ

Хлорсодержащие инсектициды применяли для борьбы с вредными насекомыми. В этом разделе наибольшее внимание будет уделено определению 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ), его метабо-

литов 4,4'-дихлордифенилдихлорметилметана (ДДД) и 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЭ), а также изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ).

1. Отбор и хранение проб

Пробы природных вод отбирают стеклянным, тефлоновым или металлическим пробоотборниками — бутылками или батометрами. В зависимости от предполагаемых концентраций инсектицидов объем отобранных проб может колебаться в пределах 4—25 л [1—4]. Консервации и хранению пробы не подлежат ввиду возможной потери инсектицидов в результате их адсорбции на стенках сосудов. Поэтому в течение 2 ч необходимо отобранные пробы проэкстрагировать органическим растворителем, чаще гексаном. Органические экстракты хранят в склянках с притертыми пробками. Лучше всего хранить их в замороженном состоянии [3]. В случае хранения при комнатной температуре анализ следует проводить не позднее 3 мес. после отбора проб [1, 2].

Донные осадки отбирают различными трубчатыми пробоотборниками для избежания перемешивания проб при их отборе. Отбирают обычно 10—15 см верхнего слоя осадков [4—6]. Их хранят в стеклянных банках при 4°С [5] или при $-10 \div -15^\circ\text{C}$ [4, 6]. При комнатной температуре пробы можно консервировать подкислением соляной кислотой до pH 2 и хранить в таком виде месяц [6].

Почвы отбирают буром или лопатой и составляют смешанные пробы. Их сушат до воздушно-сухого состояния в лаборатории или на воздухе. В сухом состоянии их хранят в полотняных мешочках, а в естественно-влажном — в холодильнике [7].

Пробы воздуха всегда концентрируют путем его пропускания в жидкие [8] или твердые [9] адсорбенты. При этом объемы пропущенного воздуха могут составлять тысячи кубических метров [9].

Биологические пробы хранят в замороженном состоянии при $-10 \div -78^\circ\text{C}$ [4, 5, 10—16]. Замораживать следует только свежесобранные пробы.

2. Экстракция

Из проб природных вод инсектициды экстрагируют обычно гексаном [1—3, 17, 18] или хлористым метиленом [4]. Органический экстракт сушат безводным сульфатом натрия. Весьма перспективной является твердофазная экстракция инсектицидов с помощью микроколонок с углем и тенаксом [19], а также фазами, используемыми для жидкостной хроматографии [19—21]. Концентрационный фактор может достигать 1000, что позволяет использовать небольшие объемы воды и элюатов, исключающие удаление растворителей до газохроматографического (ГХ) анализа.

Для почв сначала отбирают методом квартования среднюю пробу из воздушно-сухого смешанного образца, удаляют из нее корни и камни, а затем растирают и просеивают через сито с диаметром пор 0,5 мм. Эффективность извлечения инсектицидов из почв сильно зависит от ее типа и поглотительной способности. Поэтому для каждой пробы предложено выбирать оптимальный способ экстракции инсектицидов из трех параллельных подпроб [7]. По первому способу экстракции после выдерживания сухой пробы в дистиллированной воде инсектициды экстрагируют смесью гексан—ацетон 4:1, по второму — смесью ацетон—гексан 1:1 в присутствии 1%-го раствора хлористого аммония, а по третьему — ацетоном с добавкой той же соли [7, 17].

Предварительная деактивация почв раствором хлористого аммония с последующей экстракцией инсектицидов в ультразвуковой бане ацетонитрилом и дальнейшим переэкстрагированием гексаном позволяет часто анализировать экстракты методом ГХ с детектором электронного захвата (ГХ/ДЭЗ) без дальнейшей очистки [22]. Показано, что обработка почвы 20%-ным BF_3 в метаноле до экстракции увеличивает коли-

чество экстрагируемых изомеров ГХЦГ до трех раз по сравнению с любыми другими методами экстракции [23].

Из донных осадков после гомогенизации инсектициды экстрагируют ацетоном [6] или хлористым метиленом [4].

Инсектициды из биологических объектов нередко экстрагируют смесями ацетон—гексан в различных соотношениях с одновременной гомогенизацией биопроб [11, 17]. Для растительных тканей обычно применяют ацетонитрил или ацетон [24]. Из водорастворимых растворителей инсектициды затем количественно переводят в водонерастворимые растворители, обычно в гексан, циклогексан или хлористый метилен для очистки экстрактов.

Наиболее часто биопробу после гомогенизирования высушивают безводным сульфатом натрия в соотношении 1 : 4, смесь растирают в порошок [5, 10, 14, 25, 26] и инсектициды экстрагируют в хроматографической колонке или химическом стакане органическими растворителями.

Инсектициды из молока обычно экстрагируют растворителями [16], однако в последнее время экстракцию предложено проводить после адсорбирования компонентов молока на специальных патронах [27], силикагеле [28] или флоризиле [29].

В тех случаях, когда важно знать содержание липидов в биопробах, экстракты выпаривают досуха, определяют в сухом остатке массу липидов, а затем их растворяют в органическом растворителе для очистки.

3. Очистка органических экстрактов

Для удаления мешающих анализу совместно экстрагируемых с инсектицидами органических веществ последние удаляют с помощью обработок гексановых экстрактов концентрированной серной кислотой до получения ее бесцветного слоя [1—3, 6, 7, 17, 30]. Этот способ очистки экстрактов применяют только в том случае, если в экстракте будут определять кислотостойкие инсектициды (ДДТ и его метаболиты, изомеры ГХЦГ, гексахлорбензол (ГХБ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ)). При анализе же кислотонестойких инсектицидов очистку экстрактов проводят на адсорбентах в хроматографических колонках.

Следует отметить, что в органических экстрактах почв и донных осадков часто присутствует элементная сера и сероорганические соединения, не удаляемые при кислотной обработке, но мешающие определению изомеров ГХЦГ. Соединения серы удаляют добавлением в гексановые экстракты растворов тетрабутиламмонийсульфата и сульфита натрия в присутствии изопропилового спирта [6, 7] или активированной металлической медью [4].

Малостабильные в кислых средах инсектициды, а их подавляющее большинство, отделяют от мешающей органической матрицы обычно в хроматографических колонках с флоризилом, силикагелем или Al_2O_3 [5, 8, 11, 13—16, 18, 21, 24—27, 29—32], а также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [33]. Эту очистку можно автоматизировать [34]. Очень эффективным средством отделения инсектицидов в экстрактах жировых и растительных тканей является эксклюзионная (гель-проникающая) хроматография [10, 11, 24, 26, 35], один из вариантов ВЭЖХ. Для этого используют стиролдивинильные гели, главным образом Bio Beads SX2 или SX3. С их помощью в экстрактах остается только 0,02% липидов [11].

4. Разделение инсектицидов в экстрактах

Очищенные от органических веществ экстракты инсектицидов (ДДТ, ДДЭ, ДДД и ГХЦГ) можно анализировать на газовых хроматографах с насадочными колонками только в том случае, если в них не присутствуют в заметных количествах примеси ПХБ и многие кислотонестойкие инсектициды, мешающие анализу. В большинстве проб, однако, такие примеси присутствуют и поэтому экстракты обычно фракционируют.

Экстракты инсектицидов, очищенные серной кислотой, подвергают щелочному дегидрохлорированию спиртовой щелочью. В этом случае происходит отщепление хлористоводородной кислоты в молекулах ДДТ, ДДД, ГХЦГ, тогда как молекулы ДДЭ, ПХБ и ГХБ практически не изменяются [1, 2, 6, 7, 15]. Следует отметить, что на флоризиле, кроме отделения мешающей органики от инсектицидов, возможно отделение ПХБ от инсектицидов [13] и разделение инсектицидов на фракции [10, 11] с переменной элюирующих растворителей.

В большинстве случаев очищенные на флоризиле экстракты инсектицидов разделяют на фракции на силикагеле [5, 8, 26, 30], после чего их анализируют на газовом хроматографе.

Представляют практический интерес одновременная очистка и фракционирование экстрактов инсектицидов на одной хроматографической колонке с оксидом алюминия и силикагелем [25, 31], что позволяет сократить время и объем растворителей.

5. Газохроматографическое определение и пределы обнаружения

Очищенные фракции инсектицидов анализируют методом ГХ/ДЭЗ, обычно на набивных колонках. При этом если в экстрактах присутствуют ПХБ, то на хроматографе анализируют фракции до и после дегидрохлорирования. Предел обнаружения инсектицидов и ПХБ в морских и распределенных водах в зависимости от объема отобранной пробы равен для: ДДТ и его метаболитов 0,03 [3] и 0,2—3,8 нг/л [1, 2], α -, β -, γ - и δ -ГХЦГ 0,01 [3] и 0,2—1,3 нг/л [1, 2], ПХБ 0,2—20 нг/л [1, 2]; в донных осадках для: ДДТ и его метаболитов 0,3—0,5 [6] и 5 нг/г (колонки SP-2250 или SP-2401) [5], линдана и гептахлора 0,1 [6] и 5 нг/г [5], α - и γ -ГХЦГ, алдрин и др., (всего 13 инсектицидов) 5 нг/г [5], ПХБ 30 [7] и 20 нг/г [5]; в рыбах для: ДДТ и его метаболитов 0,6 мкг/г рыбьего жира [17], 21 инсектицида 10 нг/г [26], 19 инсектицидов 2—40 нг/г [10], ПХБ 0,6 мкг/г рыбьего жира [17] и 100 нг/г [26]; в почвах для: ДДТ и его метаболитов 2—3 нг/г, α - и γ -ГХЦГ 0,2 и ПХБ 30 нг/г сухой массы [7]. Приведены времена удерживания для 28 инсектицидов на 9 различных набивных колонках [36].

В последнее время инсектициды и ПХБ стали анализировать также и на кварцевых капиллярных колонках, что позволило определять одновременно значительно больше инсектицидов и только из двух фракций [11, 26, 31]. Так, на колонках длиной 25 м CP Sil 5 CB или CP Sil 8 CB можно определять в биопробах 19 инсектицидов и 7 изомеров ПХБ [31], на колонке длиной 15 м DB-5 или DB-17 в жировой ткани человека 37 инсектицидов с пределом обнаружения 0,9—14,3 нг/г [11], на колонках длиной 25 м OV-1701, OV-17 и SE-52 в пахотной почве 28 инсектицидов [22], на колонке длиной 30 м SPB-608 в воде 12 инсектицидов с пределом обнаружения 10 нг/л (метод ГХ-масс-спектрометрия (ГХ/МС)) [19].

III. БИФЕНИЛЫ

1. Обработка проб

К ПХБ относят смеси веществ, применяемых в качестве масел для трансформаторов, гидравлических жидкостей, диэлектриков и др. В разных странах ПХБ имеют свои торговые названия, например, в СССР трихлорбифенилы, во Франции соволы, в США арохлоры, в ФРГ хлофены, разделяющиеся, в свою очередь, на марки, отражающие процентное содержание хлора в смеси и среднее количество атомов хлора в молекуле. Например, часто применяющиеся в качестве стандартов при определении ПХБ арохлор 1254 серии 1200 содержит 54% хлора, имеет среднее количество атомов хлора в молекуле 4,9 и среднюю молекулярную массу 324, хлофен А-50 содержит 50% хлора, а пентахлорбифенил типа электрохимического совола — 54% [7].

Вследствие того, что ПХБ встречаются, как правило, в объектах окружающей среды вместе с различными хлорсодержащими инсектицидами, то все эти вещества обычно определяют из одной пробы. При этом в случае кислотоустойчивых инсектицидов ПХБ отделяют от них щелочным дегидрохлорированием и сравнивают хроматограммы до и после дегидрохлорирования — инсектициды определяют по разности пиков на двух хроматограммах, а ПХБ по сумме высот пиков на второй хроматограмме. При определении кислотоустойчивых инсектицидов ПХБ отделяют обычно на силикагеле (с. 1802). Предел обнаружения общего содержания ПХБ в природных водах 0,2—20 нг/л [1, 2], а в морских донных осадках и почвах 2—5 нг/г сухой массы соответственно [6, 7]. В качестве стандартов ПХБ используют хлофен А-50.

Отбор, хранение и обработка проб объектов окружающей среды при определении ПХБ в основном такие же, как и в случае инсектицидов (гл. II). Отметим также концентрирование ПХБ из загрязненных природных вод на патронах с адсорбентом C_{18} [37], очистку экстрактов с помощью ВЭЖХ с последующим определением ПХБ методом ГХ/МС [38], потерю общего содержания ПХБ до 56% и каждого изомера в отдельности при сушке донных осадков при 60°С в течение 48 ч [39], а также возможность объединения очистки и определения в одной последовательной системе ЖХ-ГХ/ДЭЗ [40], что позволяет автоматизировать определение ПХБ.

Описаны методы определения многих индивидуальных изомеров ПХБ в различных органах биоты: китах [41], пингвинах и их яйцах [42], моллюсках [43], морских млекопитающих [44], рыбах [45—50], тканях животных [51], молоке [52] и крови [53] человека. Необходимо отметить, что изомеры ПХБ из связанных жиров (фосфолипидов) следует количественно выделять омылением с последующей экстракцией полярными растворителями [39].

2. Газохроматографическое разделение и определение

Количественное определение ПХБ относительно отдельных марок ПХБ, например, хлофена А-50 или арохлора 1254, затруднено тем, что в объектах окружающей среды могут присутствовать разные марки ПХБ или их смеси. Поэтому в качестве стандартов в последние годы стали применять одновременно несколько отдельных марок ПХБ или их смеси. Например, в качестве стандартов для определения ПХБ в почве и траве использованы арохлоры 1242, 1248, 1254 и 1260 с пределом обнаружения 1 нг/г сухой массы [54], для озерных осадков применены эти же стандарты, но с кварцевыми колонками [55], а для почв использован смешанный стандарт, содержащий равные количества арохлоров 1242, 1254 и 1260, с пределом обнаружения 0,5 нг/г [56].

Интеркалибрация по определению конкретных количеств арохлоров 1242 и 1254 и их суммы в загрязненных осадках с использованием семи индивидуальных стандартов, содержащих арохлоры 1221, 1232, 1016, 1242, 1248, 1254 и 1260 показала, что относительное стандартное отклонение метода ГХ/ДЭЗ на набивных колонках 30%, а метода ГХ/МС на капиллярных колонках — 38% [57]. В редких случаях в пробы вводят внутренние стандарты ПХБ, например, 2,4,5-трихлор- и 2,2',3,4,5,6-гексахлорбифенилы в пробы донных осадков и поровых вод с последующим их определением методом ГХ/ДЭЗ на капиллярных колонках и с открытием стандартов на 84—99% [58].

Учитывая важность арохлоров, в качестве стандартов в каждом из них методом ГХ/МС был определен процент изомерных групп, например, арохлор 1254 имеет Cl_4 16,0, Cl_5 59,9, Cl_6 23,8 и Cl_7 0,4, а арохлор 1268 — Cl_7 4,0, Cl_8 36,3, Cl_9 52,3 и Cl_{10} 7,4% [59], индивидуальных изомеров серии арохлора может содержаться до 60 [60].

Неадекватность сравнения концентраций в пробе относительно определенного арохлора или хлофена усиливается изменением со временем «картины ПХБ» в окружающей среде за счет, например, изомерно спе-

цифического выветривания, биотрансформации и биоаккумулирования живыми организмами. В дальнейшем проблема количественного определения ПХБ будет обостряться выбросами в природу индивидуальных изомеров ПХБ при химических и пиролитических процессах. Причем точность определения в пробах окружающей среды, кроме перечисленных выше причин, также будет сильно зависеть от вариабельности и чувствительности каждого изомера к используемому методу.

Всего известно 209 изомеров ПХБ: Cl_1 (3), Cl_2 (12), Cl_3 (24), Cl_4 (42), Cl_5 (46), Cl_6 (42), Cl_7 (24), Cl_8 (12), Cl_9 (13) и Cl_{10} (1), причем каждому из них присвоен номер от 1 до 209 [60—62].

Для более точного определения ПХБ в пробах в качестве стандартов предложено использовать градуировочные смеси изомеров ПХБ при их разной концентрации, включающие по одному изомеру из каждой изомерной группы с числом атомов хлора от 1 до 10, а анализ проводить методом ГХ/МС [63]. Идентификацию и количественное определение изомеров ПХБ с конкретным числом атомов хлора осуществляют по их обнаружению в определенном диапазоне масс в масс-спектрограмме. Например, все изомеры Cl_4 находятся в диапазоне масс 288—294, а Cl_7 — 390—396. По тому же принципу в одной пробе удастся определить кроме ПХБ еще и 21 полихлорированный инсектицид [64]. С таким же набором стандартов можно определять ПХБ в почвах методом ГХ/МС с положительной химической ионизацией [65].

Для точного определения общего содержания ПХБ в пробе необходимо определить все присутствующие в ней изомеры ПХБ. Нужно, чтобы каждый изомер появлялся на хроматограмме в виде одного пика, хорошо отделенного от других изомеров ПХБ или соединений. Это позволяет избегать сомнительных результатов из меняющегося вклада совместно элюирующихся изомеров в неразрешенном пике, а также из различий в коэффициентах чувствительности в ДЭЗ. Поэтому точное определение общего содержания ПХБ в пробах должно проводиться с набором всех индивидуальных изомеров ПХБ в качестве стандартов, а не со смесями. Практически это невозможно, хотя недавно синтезированы все 209 изомеров ПХБ и определены их времена удерживания [66].

Определение общего содержания ПХБ или их отдельных изомеров методом газовой хроматографии высокого разрешения (ГХВР)/ДЭЗ проводят в настоящее время на капиллярных колонках с фазой SE-54 (DB-5, CP Sil 8, HP-5), длиной 25—60 м. При этом, однако, не все изомеры, встречающиеся в природных пробах, можно полностью разделить только на одной колонке. Тем не менее установлен относительный порядок элюирования изомеров ПХБ [62, 66]. При фиксированной картине замещения в первом кольце удерживание этого семейства изомеров возрастает в рядах: $2 < 3 < 4$; $2,6 < 2,5 < 2,4 < 2,3 < 3,5 < 3,4$; $2,4,6 < 2,3,6 < 2,4,5 < 2,3,4 < 3,4,5$; $2,3,5,6 < 2,3,4,6 < 2,3,4,5$. Относительный порядок элюирования изомеров ПХБ остается тем же для полярных фаз, таких как OV 1701 и других [62]. Следует отметить, что разделение изомеров ПХБ на колонках с фазами SE-30, SE-54 и OV-101 немного отличается в зависимости от производителя колонок. Это связано с различными методами поверхностной деактивации до покрытия пленкой и иммобилизации самой пленки.

Полного разделения всех изомеров ПХБ в сложных смесях удалось достигнуть только в 1988 г. при использовании метода двухмерной ГХ [67, 68], выполненного на хроматографе Сихромат-2 (фирма Сименс), снабженного двумя независимыми печами и двумя ДЭЗ (основным и контролирующим). На 1-ой колонке (SE-54, 25 м × 0,32 мм) в 1-ой печи сначала получают хроматограмму анализируемой смеси изомеров ПХБ. Затем основную часть элюата, соответствующего участкам хроматограммы с полным разделением изомеров, пропускают через контролирующий детектор, а выбранные фракции элюата, соответствующие на хроматограмме неразрешенным изомерам, направляют во 2-ю колонку

(OV-210, 30 м×0,32 мм) во 2-й печи с основным детектором. Контролирующий детектор на 1-ой колонке показывает обычную газовую хроматограмму смеси с ДЭЗ, за исключением одного или нескольких разрывов, соответствующих фракциям элюата, направляемых во 2-ю колонку. Основной детектор на 2-ой колонке показывает хроматограммы разделенных изомеров во фракциях элюата, направленных из 1-ой колонки. Принцип метода и технические детали описаны ранее [69].

Хроматографическое разделение изомеров на 2-ой колонке может быть очень эффективным. Например, в кластере из трех изомеров N126 (3,3',4,4',5-), 129 (2,2',3,3',5-) и 178 (2,2',3,3',5',6-) времена удерживания на 1-ой колонке были соответственно 26,81, 26,80 и 26,85 мин, тогда как на 2-ой колонке — 37,98, 37,13 и 36,48 мин, т. е. неразрешенный триплет разделился на 3 отдельных пика [67].

Весьма важной проблемой являются критерии выбора стандартных изомеров ПХБ для анализа в зависимости от охвата хлорными числами (числа атомов хлора в изомерах ПХБ) и их вклада в пробы окружающей среды, использования для расчета общего содержания ПХБ, относительного распределения между различными фазами природных водных сред — атмосферой, водой, донными осадками и биотой, водной и липидной растворимости, тенденцией связываться с частицами и липидами, персистентности и, наконец, токсичности.

Первый критерий, учитывающий только число изомеров, покрывающих широкую область физико-химических свойств, может быть использован для специфических целей, таких как сравнения между типами проб и регионов, а также для направления анализов. Однако выбор изомеров на основе охвата хлорных чисел вместе с требованием их значительного содержания в смесях типа арохлора для точного определения приводит к более или менее арбитражному набору изомеров, по крайней мере в экологическом смысле. Ограничение данных по этим изомерам, вероятно, не самый правильный подход для ответа на многие вопросы, связанные с поведением и эффектами ПХБ в окружающей среде. Примерами являются набор Международного совета по исследованию моря (ИКЕО), состоящий из 6 изомеров с хлорными числами 3—7: № 28 (2,4,4'-), 52 (2,2',5,5'-), 101 (2,2',4,5,5'-), 153 (2,2',4,4',5,5'-), 138 (2,2',3,4,4',5-) и 180 (2,2',3,4,4',5,5'-) [68], смесь арохлоров 1221, 1016, 1254, 1262 (20:10:7:6) для анализа проб окружающей среды [70], набор из 14 изомеров: № 28, 52, 74 (2,4,4',5-), 66 (2,3',4,4'-), 101, 151 (2,2',3,5,5',6-), 118 (2,3',4,4',5-), 153, 105 (2,3,3',4,4'-), 138, 187 (2,2',3,4',5,5',6-), 183 (2,2',3,4,4',5',6-), 156 (2,3,3',4,4',5-) и 180, составляющий около 70% от общего содержания ПХБ в женском молоке [71, 72].

Важным представляется набор изомеров ПХБ на основании их токсичности. Количественные соотношения структура — активность показывают, что наиболее токсичны изомеры ПХБ, изостереомерные 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*п*-диоксину [51, 73]. Предположили, что их токсичность объясняется присутствием атомов хлора в положениях 4,4' и/или 3,3', 5,5', а также возможностью двух бензольных колец достигнуть плоской конфигурации, когда одно или оба орто-положения не замещены атомом хлора. Этим условиям удовлетворяют 13 изомеров: № 37 (3,4,4'-), 77 (3,3',4,4'-), 81 (3,4,4',5-), 118, 123 (2',3,4,4',5-), 114 (2,3,4,4',5-), 105, 126 (3,3',4,4',5-), 167 (2,3',4,4',5,5'-), 156, 157 (2,3,3',4,4',5-), 169 (3,3',4,4',5,5'-) и 189 (2,3,3',4,4',5,5'-). Предложено рассматривать токсичность изомеров ПХБ наиболее важным критерием для их определения в пробах окружающей среды. При этом на одной колонке с фазой SE-54 могут быть определены только 4 токсичных изомера (№№ 81, 114, 169 и 189), тогда как остальные изомеры можно определить только методом двухмерной ГХ [68].

Следует отметить влияние на точность определения изомеров ПХБ качества применяемых соответствующих стандартов ПХБ. Отмечалась недостаточная или даже неприемлемая чистота имеющихся в продаже изомеров ПХБ, что приводило к появлению дополнительных пиков в

спектре при работе с ДЭЗ или пламенно-ионизационным детектором (ПИД), а также к раздвоению пиков на разных колонках. Поэтому использование градуировочных стандартных смешанных растворов ПХБ, составленных из таких недостаточно чистых индивидуальных стандартов — изомеров ПХБ может приводить к большим качественным и количественным ошибкам при определении отдельных изомеров и общего содержания ПХБ [68].

IV. ГЕРБИЦИДЫ

Хлорсодержащие гербициды широко используются в сельском хозяйстве для уничтожения сорняков и нежелательной древесной поросли, а также в качестве дефолиантов. Наиболее важные из них имеют кислый характер и поэтому их определяют, как правило, в виде эфиров методом ГХ/ДЭЗ, и только в случае метода ВЭЖХ описано их определение в виде свободных кислот в диапазоне концентраций 20 нг/л — 1 мг/л [74].

Обычно пробы воды [74—77] или донных осадков [77] подкисляют до $\text{pH} < 2$ и экстрагируют гербициды органическими растворителями, а затем этерифицируют и очищают эфиры на колонках с силикагелем или флоризилом [75—77]. В качестве дериватизаторов используют диазометан [75] и пентафторбензилбромид [76, 77]. Предел обнаружения методов 0,05 мкг/л [76], 0,5 мкг/л [75] и 10—25 мкг/кг [77]. Определения проводят на навивных [75, 77] и капиллярных колонках. Показано, что выбор между пентафторбензильными и метиловыми эфирами гербицидов для их определения зависит от относительной важности пределов обнаружения и линейного диапазона концентраций [78].

Определение 18 (цианэтил)диметилсилильных производных гербицидов с помощью метода ГХ/N—P-детектор позволило исключить очистку пробы, необходимую для метода ГХ/ДЭЗ и при этом иметь предел обнаружения 0,1 мкг/л [79]. Предложен также метод определения гербицидов в твердых стоках [80]. Из капиллярных колонок применяют колонки длиной 30 м с фазами DB-5 [76, 78, 80], SP-2250 [78] и длиной 15 м с фазой DB-1 [79], при этом для отдельных колонок приводятся времена удерживания, линейный диапазон концентраций и коэффициенты чувствительности эфиров гербицидов.

V. ФЕНОЛЫ

Полихлорфенолы относятся к числу основных загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, особенно пентахлорфенол, являющийся наиболее распространенным антисептиком для консервации древесины, а также дезинфицирующим средством и пестицидом. При разложении распространенных гербицидов 2,4-D и 2,4,5-T образуются и накапливаются в природной среде 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфенолы. Следовые количества полихлорфенолов, как правило, определяют в объектах окружающей среды в виде их эфиров, которые значительно лучше освобождаются от мешающего влияния других соединений и делятся на хроматографических колонках.

Из проб природных вод полихлорфенолы обычно экстрагируют органическим растворителем и одновременно ацетилируют уксусным ангидридом [74—84]. В случае донных осадков применяют этот же прием [82] или сначала полихлорфенолы экстрагируют, а потом ацетилируют [85, 86]. Степень извлечения хлорфенолов из осадков, однако, сильно зависит от применяемого метода и поэтому встречаются серьезные трудности в интерпретации полученных результатов, что показано при сравнении методов выделения хлоргваяколов и хлоркатехолов из загрязненных проб [87]. Из биоты (гомогенизированной ткани) хлорфенолы выделяют смесью растворителей с безводным сульфатом натрия [88] или разбавленной серной кислотой [89].

Выделенные из природных вод хлорфеноксиацетаты перед определением не очищают, тогда как в случае донных осадков и особенно биоты их обычно отделяют от мешающей органики, например, на силикагеле.

[86, 88]. Пробы хлорфенолов до анализа хранят в таких же условиях, что и для определения хлорорганических пестицидов.

Хлорфеноксиацетаты определяют методом ГХ/ДЭЗ на капиллярных колонках длиной 12–30 м с фазами OV-73 [81, 82], OV-1701 и SE-54 [85, 88], OV-1 [86] и DB-1 [84], а методом ГХ/МС — с фазами DB-1 [84] и SPB-5 [86]. Предел обнаружения равен для природных вод 1 нг/л [81], донных осадков 0,2 нг/г [86]. Для хлоранизолов и -вератролов из мокрой массы ткани рыбы он находится в диапазоне 0,2–10 нг/г [88].

Показано, что определение хлорфенолов в воде в виде их ацетатов имеет существенное преимущество по сравнению с определением в виде пентахлорбензиловых эфиров вследствие проведения ацетилирования непосредственно в пробе, меньших матричных влияний и лучшего открытия. Методом ГХ/МС можно определить из одной пробы до 35 галогенэфиров, включая фенол и монохлорфенолы, которые обычно плохо определяются методом ГХ/ДЭЗ [84].

В последние годы подробно изучены хроматографические и масс-спектрометрические свойства свыше 30 хлорфенолов и их различных эфиров — абсолютные пределы обнаружения, относительные времена удерживания и коэффициенты чувствительности: хлорфенолов (ГХ/ДЭЗ) [90], (ГХ/ПИД) [91], ацетатов (ГХ/ДЭЗ) [90], (ГХ/ДЭЗ, ГХ/МС) [84], анизолов [90], пентафторбензиловых эфиров (ГХ/ДЭЗ) [91–93], ГХ/ДЭЗ, ГХ/МС [84], (цианэтил)диметилсилиловых эфиров (ГХ/N-Р-детектор, ГХ/МС) [94]. Эти данные позволят в недалеком будущем улучшить и упростить существующие методы определения хлорфенолов в объектах окружающей среды.

Другими методами и без дериватизации хлорфенолы определяют редко. Обычно их выделяют из воды и концентрируют на твердых адсорбентах, таких как полидивинилстирол [95], графитизированный уголь [96] и смола ХАД [97], а затем определяют методами ВЭЖХ на колонках с фазой C_{18} [95, 96] или ГХ/ИК-спектроскопия [97]. Предел обнаружения равен 4–40 нг/л [96].

VI. ДИОКСИНЫ И ФУРАНЫ

Полихлорированные дибензо-*п*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) представляют собой трициклические ароматические соединения с похожими физическими, химическими и биологическими свойствами. Они явились причиной массовых заболеваний и отравлений людей в Севезо (Италия) в 1976 г., Японии и США в 1971–1983 гг., и особенно во время войны в Южном Вьетнаме в 1968–1973 гг.

Число атомов хлора в этих соединениях варьирует от 1 до 8, а всего изомеров положения у ПХДД и ПХДФ соответственно 75 и 135 (табл. 1); им присвоены систематические номера с индексами Д и Ф. Например, наиболее токсичные изомеры 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ имеют обозначения соответственно Д 48 и Ф 83 [98]. Все эти изомеры существенно различаются по острой токсичности и биологической активности (до 300 000 раз). Наибольшую токсичность и биоактивность имеют 12 изомеров с числом атомов хлора 4–6, из которых 4 должны находиться в положениях 2, 3, 7 и 8 (табл. 2). Ряд этих изомеров имеют величины оральных ЛД₅₀ для морских свинок <10 мкг/кг [99].

В промышленных химических продуктах, таких как полихлорфенолы и их производные, гербициды на основе феноксикислот и дифениловых эфиров, ПХБ и др., ПХДД и ПХДФ находятся в следовых концентрациях. Они найдены в продуктах сгорания из промышленных и коммунальных мусоросжигательных печей, при пиролизе ПХБ, хлорфенолов, хлорбензолов и многих других хлорсодержащих органических соединений [100, 101].

В этой главе будут рассмотрены современные методы количественного определения изомеров ПХДД и ПХДФ в объектах окружающей среды при концентрациях на уровне ppt. При этом основное внимание

Таблица 1

Таблица 2

Число изомеров положения
ПХДД и ПХДФ

Уровень хлорного замещения	Число изомеров	
	ПХДД	ПХДФ
Cl (моно)	2	4
Cl ₂ (ди)	10	16
Cl ₃ (три)	14	28
Cl ₄ (тетра)	22	38
Cl ₅ (пента)	14	28
Cl ₆ (гекса)	10	16
Cl ₇ (гепта)	2	4
Cl ₈ (окта)	1	1
Всего	75	135

Наиболее токсичные изомеры ПХДД и ПХДФ

ПХДД	ПХДФ
2,3,7,8-Тетра-ХДД	2,3,7,8-Тетра-ХДФ
1,2,3,7,8-Пента-ХДД	1,2,3,7,8-Пента-ХДФ
1,2,3,6,7,8-Гекса-ХДД	2,3,4,7,8-Пента-ХДФ
1,2,3,7,8,9-Гекса-ХДД	1,2,3,6,7,8-Гекса-ХДФ
1,2,3,4,7,8-Гекса-ХДД	1,2,3,7,8,9-Гекса-ХДФ
	1,2,3,4,7,8-Гекса-ХДФ
	2,3,4,6,7,8-Гекса-ХДФ

будет уделено самому токсичному из изомеров — 2,3,7,8-ТХДД. Часть этого материала обобщена в обзорах [100—102].

Ввиду чрезвычайно низких опасных концентраций ПХДД и ПХДФ количественное содержание их отдельных изомеров можно определять лишь сочетанием методов ГХВР и МС, так как первый из них позволяет эффективно разделять все изомеры, но недостаточно селективен на фоне мешающего влияния матриц, а второй — идентифицирует изомеры и чрезвычайно чувствителен во всем диапазоне масс на уровне 10^{-13} г при использовании масс-спектрометрии высокого или низкого разрешения. Однако без ГХВР масс-спектрометрия не различает большинство изомеров, потому что многие из них дают очень похожие масс-спектры [101, 102].

1. Отбор и хранение проб

Пробы воздуха на ПХДД и ПХДФ отбирают на установках, состоящих из последовательно соединенных фильтров для отбора аэрозолей и патронов с различными адсорбентами для улавливания газообразных продуктов. В качестве фильтров применяют стеклянные фибровые фильтры [103—105], кварцевую вату [106], а в качестве адсорбентов — смолу ХАД-2 [105, 107], полиуретановую пену [103, 108], силикагель [104] и этиленгликоль [106]. Воздух объемом 6—1000 м³ прокачивают через фильтры и адсорбенты под вакуумом со скоростью 1—14 м³/ч.

Для концентрирования ПХДД и ПХДФ из питьевой воды последнюю (10—200 л) предложено пропускать через патроны со смолой ХАД-2 [109] или фазой C₁₈ [110] со скоростью 0,15—0,5 л/мин.

Пробы почв из поверхностного слоя до 3 см и более глубоких слоев, отбираемые трубчатыми пробоотборниками, хранят до анализа в широкогорлых склянках с завинчивающимися тефлоновыми крышками при 4°С [111] или —30°С [112].

Биопробы после их отбора и до анализа следует по возможности быстрее замораживать и хранить в замороженном состоянии вплоть до —180°С, как правило, в алюминиевой фольге. Это показано для рыб [112—115], тюленей [116], кроликов и фазанов [112], тканей человека [117—119], растительных плодов [112]. Кратковременно можно хранить в охлажденном состоянии в стеклянной посуде пробы коровьих сливок и земляных червей (после мытья и гомогенизации) [112].

2. Подготовка проб к анализу и экстракция

Для количественного извлечения органическими растворителями изомеров ПХДД и ПХДФ из проб окружающей среды последние необходимо тщательно гомогенизировать и нередко высушивать.

Пробы почв и донных осадков высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при 60—110°С до постоянной массы и обычно определяют влажность, а затем просеивают через сита для удаления посторонних

тел (камней, ракушек, корней и др.) [111, 120—122]. Пробы также высушивают смешением с безводным сульфатом натрия [123—125] или лиофилизацией [126].

Биологические пробы гомогенизируют щелочным [112, 113, 118, 127—129], кислотным [115, 129—131] или энзиматическим [132] разложением, лиофилизацией и последующим размельчением [129, 133], измельчением в мясорубках или гомогенизаторах и последующим растиранием в порошок с безводным сульфатом натрия [114, 117, 123, 129, 134—138].

Для полной идентификации и точного количественного определения изомеров ПХДД и ПХДФ перед их экстракцией органическими растворителями в гомогенизированные пробы (биологические ткани, почвы, донные осадки и др.) и в пробы, собранные на различные фильтры и в патроны (из воздуха и различных типов вод) необходимо вносить точные количества смесей изотопно меченых стандартов ПХДД и ПХДФ с определенным числом атомов хлора, включающих по одному тетра- (Т), пента- (Пе), гекса-, гепта- и окта- (О)ХДД и -ХДФ, всего 10 изомеров (по 0,1—3 нг каждого). Для количественного определения всех наиболее токсичных изомеров используются все стандарты из табл. 2. Чаще всего применяют изотопно меченые стандарты $^{13}\text{C}_{12}$ -ПХДД/ПХДФ и реже $^{37}\text{Cl}_{4-8}$ -ПХДД/ПХДФ [100—102, 139]. Следует отметить, однако, что эти стандарты очень дорогие. Поэтому полный их набор применяют лишь несколько лабораторий в мире. Большинство же из них используют только несколько стандартов, что безусловно снижает точность определения и идентификации ПХДД/ПХДФ.

Из проб аэрозолей вместе с фильтрами и воздуха вместе с патронами ПХДД и ПХДФ экстрагируют в аппаратах Сокслета обычно толуолом [103—105, 108], а из почв и донных осадков — различными органическими растворителями или их смесями [111, 121, 122, 124, 125, 140, 141]. Следует отметить, что при предварительной обработке проб почв, донных осадков и аэрозолей соляной кислотой до экстракции или проведение экстракции вместе с ультразвуковой обработкой повышается степень извлечения ПХДД/ПХДФ [142].

Из воды ПХДД/ПХДФ экстрагируют хлористым метилом [125, 141], а после их концентрирования на патроны с адсорбентами — ацетоном или его смесями [109, 110]. Из гомогенизированных биологических проб — тканей рыб [112—115, 121, 123—129, 131, 133, 135, 138], жировой ткани [116—118, 123, 134, 137, 143, 144], плазмы крови [119, 144], молока [130, 132, 136, 145], тканей человека [139] ПХДД/ПХДФ экстрагируют чаще всего гексаном или его смесями с другими органическими растворителями.

3. Очистка органических экстрактов

В органических экстрактах проб объектов окружающей среды кроме ПХДД и ПХДФ содержится много других совместно экстрагируемых веществ и соединений биогенного (липиды, белки др.) и антропогенного происхождения, которые необходимо отделить для определения диоксинов и фуранов методом ГХ/МС.

При определении ПХДД и ПХДФ методом ГХ низкого разрешения (на набивных колонках)/МС требовалась многоступенчатая и очень трудоемкая очистка экстрактов. Например, экстракты женского молока очищались на четырех хроматографических колонках, содержащих адсорбенты: 1) силикагель/щелочь на силикагеле/кислота на силикагеле; 2) силикагель/кислота на силикагеле; 3) нитрат серебра на силикагеле; 4) оксид алюминия и на двух колонках с обращенной и нормальной фазами ВЭЖХ [130].

С внедрением метода ГХВР на капиллярных стеклянных и особенно кварцевых колонках с привитыми фазами длиной 30—60 м требования к очистке органических экстрактов понизились. Следует отметить, однако, что методы очистки сильно варьируют в зависимости от сложности матрицы, и в случае биологических проб экстракты необходимо очищать от гораздо большего количества мешающих веществ и соединений, чем в случае, например, проб атмосферного воздуха.

После очистки все изомеры ПХДД/ПХДФ концентрируют, как правило, на колонке с углем марок РХ-21 (фирма Амоко) или Карбопак (фирма Супелко), из которых их элюируют обычно толуолом для анализа методом ГХ/МС.

Экстракты проб воздуха требуют наиболее простых способов очистки. Их предложено очищать на двух колонках с модифицированным силикагелем/силикагелем и углем на целите 545 [105] или оксиде алюминия [108], на колонке с флоризилом и нормально-фазной ВЭЖХ [103], на трех колонках с основным и кислым оксидами алюминия, активированным углем [104].

Экстракты проб воды, донных осадков и особенно биологических проб должны обычно подвергаться сложной и тщательной очистке для определения большого числа индивидуальных изомеров из различных групп ПХДД и ПХДФ. Нередко, однако, определяют только 2,3,7,8-ГХДД или же другие отдельные изомеры или группы изомеров. В этом случае очистка экстрактов значительно упрощается. Следует также подчеркнуть, что при очистке экстрактов методом колоночной адсорбционной хроматографии можно определять все изомеры ПХДД и ПХДФ из одной фракции [123], тогда как при применении на последней стадии очистки метода нормально-фазной или обращенно-фазной ВЭЖХ — только из нескольких фракций, поэтому их применяют обычно для определения отдельных изомеров или групп изомеров.

Органические экстракты вод очищают конц. H_2SO_4 до обесцвечивания и на колонках с флоризилом и углем/целитом 545 [109], на колонках с силикагелем/кислотой на силикагеле, кислым оксидом алюминия и углем/целитом 545 [125].

Экстракты донных осадков очищают на колонках с углем/целитом 545, силикагелем с последующей нормально-фазной и обращенно-фазной ВЭЖХ [122], после удаления серы — на колонках с кислотой на силикагеле, щелочью на силикагеле, AgNO_3 на силикагеле, основным Al_2O_3 , обратно-фазной ВЭЖХ [126], эксклюзионной хроматографией, последовательной обработкой Na_3PO_4 , H_2SO_4 , на колонках с Al_2O_3 и углем [131], на колонках с силикагелем/ Na_2CO_3 /щелочью на силикагеле/ H_2SO_4 с CaSO_4 /силикагелем/щелочью на силикагеле, кислым Al_2O_3 , углем/целитом 545 и нейтральным Al_2O_3 [121]; почв — как и в случае воды [125], на колонках с CsOH /силикагелем/кислотой на силикагеле и Al_2O_3 [111], загрязненных почв — на колонках с CsOH /силикагелем/кислотой на силикагеле и AgNO_3 /силикагелем [111].

Экстракты тканей рыб предложено очищать на колонках с MgO /целитом 545/ Al_2O_3 и флоризилом/ Al_2O_3 [133], на колонке с кислым Al_2O_3 /основным Al_2O_3 и затем методом нормально-фазной и обращенно-фазной ВЭЖХ [128], на трех колонках с H_2SO_4 /силикагелем, NaOH /силикагелем или AgNO_3 , основным Al_2O_3 и обращенно-фазной ВЭЖХ [115], эксклюзионной хроматографией и обращенно-фазной ВЭЖХ на двух разных колонках [127], эксклюзионной хроматографией и на колонках с Al_2O_3 и флоризилом [138], на четырех колонках с H_2SO_4 и NaOH с силикагелем и методом ВЭЖХ [112], на трех колонках с целитом 545/конц. H_2SO_4 , Cs_2SiO_3 и углем [114], на колонках с силикагелем/ K_2SiO_3 / H_2SO_4 /целитом 545, Al_2O_3 , углем/силикагелем [135], как и в случае донных осадков [121, 131].

Экстракты из проб тканей человека очищают обработкой H_2SO_4 на колонках с флоризилом и углем/силикагелем [139], жировой ткани — на трех колонках с силикагелем/щелочью на силикагеле/кислотой на силикагеле, AgNO_3 /силикагелем, основным Al_2O_3 и затем нормально-фазной и обращенно-фазной ВЭЖХ [146], на трех колонках с кислотой на силикагеле, Al_2O_3 , углем/целитом [117], эксклюзионной хроматографией, на колонках с флоризилом и углем [143], эксклюзионной хроматографией, на колонках с флоризилом, Al_2O_3 и углем/целитом 545 [116], обработкой H_2SO_4 , на колонках с силикагелем, углем/силикагелем, методом ГХ [118], плазмы крови человека — на колонках с кислотой на силикагеле/силикагелем и углем/целитом 545 [144], как и для жировой

ткани [119], женского молока — по модифицированной методике [136] для жировой ткани [146].

Среди современных способов подготовки проб и анализа методом ГХ/МС выделяется методика, объединяющая экстракцию и очистку проб почв, донных осадков и биологических образцов в двустадийном процессе и позволяющая определять из одной фракции все изомеры ПХДД и ПХДФ [123]. На 1-ой стадии смесь гомогенизированной пробы и Na_2SO_4 экстрагируют в 1-ой колонке, а экстракт в той же колонке пропускают через K_2SiO_3 /силикагель, а затем через две колонки с Cs_2SiO_3 или K_2SiO_3 /силикагелем и активированным углем. За исключением орто-ПХБ, ПХДД и ПХДФ, а также полихлорированные нафталины (ПХН), бифенилены (ПХБФ) и ряд полиароматических углеводородов остаются на угольном адсорбенте. На 2-ой стадии экстракт пропускают далее через две колонки с Cs_2SiO_3 /кислотой на силикагеле и оксидом алюминия. Модификации этой методики с успехом применены для определения изомеров ПХДД/ПХДФ в жировой ткани человека [134, 144], а также в женском и коровьем молоке [145, 147].

Из приведенного выше материала видно, что очистка экстрактов для последующего определения ПХДД и ПХДФ методом ГХ/МС в большинстве случаев является сложным и продолжительным процессом, на который падает основная часть времени, иногда достигающего более 80% (10 ч и более) от времени, затрачиваемого на проведение всего анализа. Поэтому предпринята попытка сократить время на очистку экстрактов, для чего предложен модифицированный метод разделения и идентификации ГХ/МС/МС [109, 148—150].

Метод тандемной масс-спектрометрии основан на разделении компонентов смеси по их молекулярным массам в 1-ом анализаторе масс-спектрометра (низкого или высокого разрешения) и получения структурной информации об определяемых соединениях во 2-ом анализаторе низкого разрешения. Эти разделяющие способности метода МС/МС нельзя, однако, использовать для прямого анализа экстрактов ввиду чрезвычайно низких концентраций ПХДД и ПХДФ по сравнению с основными мешающими соединениями. Поэтому последние необходимо предварительно отделить от определяемых соединений на коротких капиллярных газохроматографических колонках длиной 12 м. Этот метод успешно применен для определения ПХДД и ПХДФ в питьевой воде и почве, а также позволил значительно сократить время на очистку экстрактов биологических проб за счет сокращения некоторых стадий.

4. Газохроматографическое разделение изомеров

Очищенные экстракты ПХДД и ПХДФ анализируют на хромато-масс-спектрометрах чаще всего с кварцевыми и гораздо реже стеклянными капиллярными колонками, обычно длиной 50—60 м с сильно полярной (3-цианопропил)полисилоксановой фазой, например, SP-2330 [135, 138, 145], SP-2331 [105, 126, 136, 144], CP-Sil 88 [118, 125] и Silar 10C [151], и с неполярной фазой DB-5 [116, 124, 143, 145—147]. Применяют также колонки длиной 25—30 м DB-5 [116, 135, 137, 139]. Колонки ведут непосредственно в ионный источник масс-спектрометра, работающего в режиме ионизации электронным ударом (ИЭУ) или отрицательной химической ионизации (ОХИ).

Следует, однако, подчеркнуть, что в настоящее время не существует единственной колонки, на которой можно было бы полностью отделить все 2,3,7,8-замещенные изомеры ПХДД/ПХДФ в присутствии всех изомеров ПХДД/ПХДФ. И если удастся разделить все 2,3,7,8-замещенные изомеры ПХДД на колонках SP-2330 [151] и Silar 10C [152], то в случае 2,3,7,8-замещенных изомеров ПХДФ это оказалось невозможным даже внутри группы ТХДФ [153, 154]. В последнем случае полное разделение было достигнуто только при использовании двух колонок, например, SP-2331 и DB-17 [155], или на колонке с новой смектической жидко-кристаллической фазой [156].

В этой связи следует отметить применение последовательно соединенных колонок DB-5 и CP Sil 88 длиной 50—60 м, когда на 1-ой колонке разделяются различные хлорные группы ПХДД/ПХДФ с равным числом атомов хлора, а на 2-ой — изомеры в этих группах. Такой способ позволил вводить в газовый хроматограф большие объемы растворов, вплоть до 10 мкл, что значительно снизило пределы обнаружения [137].

Приведены газохроматографические характеристики всех ТХДД-ОХДД для колонки Silag 10C [152], всех ПХДФ для колонки DB-5 [157], 35 ПХДФ для колонок SP-2330 и V-101 [158], всех ТХДФ для колонок DB-5, SP-2331 [154] и SE-54, SP-2330 [153], всех ТХДД для колонок SP-2330, OV-1 [159], для колонки с модифицированной (цианпропил)полисиликсановой фазой [160], токсичных ПХДД/ПХДФ для колонки с новой фазой OV-240-ОН [161].

5. Масс-спектрометрическое определение

Масс-спектрометрия ПХДД и ПХДФ, подробно изложенная в обзорах [100—102, 151, 162, 163], здесь будет рассмотрена лишь кратко и применительно к ее использованию для количественного определения изомеров ксенобиотиков в объектах окружающей среды.

Наиболее часто для мониторинга ПХДД и ПХДФ применяют квадрупольную масс-спектрометрию с низким разрешением. Для определения ТХДД/ТХДФ используют ИЭУ в режиме селективного ионного детектирования (СИД), для которых она имеет высокую чувствительность (1—10 пг), однако для более хлорированных изомеров чувствительность заметно падает. И наоборот, ОХИ в режиме СИД при использовании в качестве газа-носителя метана на 1—2 порядка (10—100 фг) более чувствительна ко всем ПхХДД-ОХДД и ТХДФ-ОХДФ по сравнению с ИЭУ, но имеет низкую чувствительность ко всем ТХДД, составляющую только 20% от ИЭУ.

При ИЭУ используемыми для мониторинга ионами ПХДД/ПХДФ являются M^+ (для тетра-, пента- и гекса-) и $(M+2)^+$ для гепта- и октахлорсоединений, при ОХИ — M^+ для менее хлорированных изомеров ПХДД и M^+ и $(M+2-Cl)^+$ для более хлорированных изомеров, а для ПХДФ — M^+ или $(M+2)^+$ (табл. 3) [101].

Применение масс-спектрометрии высокого разрешения (5000—10 000) дает дополнительную селективность, а чувствительность при ИЭУ в режиме СИД может достигать 10—200 фг для всех ТХДД(Ф)-ОХДД(Ф). Подробно применение масс-спектрометрии высокого разрешения, а также МС/МС для определения изомеров ПХДД/ПХДФ изложено в обзоре [102].

Количественное определение изомеров ПХДД/ПХДФ основано на измерении площади или высоты пика и их сравнения с градуировочными графиками внешних стандартов и изотопно меченых внутренних стандартов. Введение последних в пробу до экстракции ПХДД/ПХДФ помогает объяснить их потери в процессе экстракции и очистки экстрактов, а также способствует идентификации изомеров и их количественному определению.

Для доказательства идентификации изомеров ПХДД/ПХДФ необходимо [101]: установить изомерную специфичность и подтверждать ее ежедневно, при этом времена удерживания определяемых изомеров ПХДД и ПХДФ и изотопно меченых стандартов должны быть в пределах 3 с; отношение сигнал/шум должно быть не менее 2,5:1, хлорный кластер (относительное изотопное содержание) должен составлять $\pm 10\%$ от теоретических величин, а точные фрагменты, например, ионы $(M-Cl)^+$, должны совпадать с точными хлорными кластерами.

Несмотря на использование достаточно эффективных методов очистки экстрактов нередко приходится сталкиваться с наличием в экстрактах примесей других полихлорорганических соединений, мешающих анализу. К ним относятся в основном неорто-замещенные ПХБ, ПХН, ПХБФ, полихлорированные терфенилы (ПХТ), дифениловые эфиры

Таблица 3

Ионы (m/z), используемые для мониторинга ПХДД и ПХДФ в пробах объектов окружающей среды [101]

Ионы для мониторинга	Тетра-	Пента-	Гекса-	Гепта-	Окта-
ПХДД					
ИЭУ M^+	320	354	388	422	—
$(M+2)^+$	322	356	390	424	458
$(M+4)^+$	—	—	—	—	460
ОХИ M^+	(320)	354	—	—	—
$(M+2)^+$	(322)	356	—	—	—
$(M-Cl)^-$	—	—	353	387	—
$(M+2-Cl)^-$	—	—	355	389	423
$(M+4-Cl)^-$	—	—	—	—	425
ПХДФ					
ИЭУ M^+	304	338	372	406	—
$(M+2)^{+a}$	306	340	374	408	442
$(M+4)^{+a}$	—	—	—	—	444
ОХИ M^+	304	338	372	406	—
$(M+2)^{+a}$	306	340	374	408	442
$(M+4)^{+a}$	—	—	—	—	444

^a Мало мешают ПХН и ПХТ, но возможны помехи от ПХДФЭ.

Таблица 4

Молекулярные ионы ПХДД и ПХДФ [101]

Молекулярные ионы (m/z , M^+ , M^+) (хлорирование)	Соединения					
	ПХДД	¹² C ₁₂ -ПХДД	³⁷ Cl-ПХДД	ПХДФ	¹² C ₁₂ -ПХДФ	³⁷ Cl-ПХДФ
Моно-	218	230	220	202	214	204
Ди-	252	264	256	236	248	240
Три-	286	298	292	270	282	276
Тетра-	320	332	328	304	316	312
Пента-	354	366	364	338	350	348
Гекса-	388	400	400	372	384	384
Гепта-	422	434	436	406	418	420
Окта-	456	468	472	440	452	456

Таблица 5

Молекулярные ионы полихлорированных соединений, присутствующие в пробах окружающей среды и, возможно, мешающие в масс-спектральном анализе ПХДД и ПХДФ [101]

Молекулярные ионы (m/z , M^+ , M^+) (хлорирование)	Соединения					
	ПХБФ	ПХБ	ПХН	ПХТ	ПХДФЭ	ПХП
Моно-	186	188	162	265	204	236
Ди-	220	222	196	298	238	270
Три-	254	256	230	332	272	304
Тетра-	288	290	264	366	306	338
Пента-	322	324	298	400	340	372
Гекса-	356	358	332	434	374	406
Гепта-	390	392	366	468	408	440
Окта-	424	426	400	502	442	474
Нона-	—	460	—	536	476	508
Дека-	—	494	—	570	510	542

(ПХДФЭ), пирены (ПХП) (табл. 4 и 5), а также иногда полихлорированные антрацены, фенантрены и флуорены. Эти соединения, однако, легко распознаются обычно по их интенсивным ионам M^+ или M^- и числу атомов хлора, вычитаемых из этих ионных кластеров. В редких случаях наблюдаются полихлорированные бензолы, бензофураны и стиролы, но они не мешают анализу [101].

За последние годы методы анализа следовых количеств ПХДД/ПХДФ заметно усовершенствовались, что позволило значительно снизить их пределы обнаружения. Они составляют, например, (в зависимости от изомеров) для проб: воздуха 0,01–0,05 [105] и 0,1–1 пг/м^3 [103], донных осадков (для ТХДД) 0,1 нг/кг [126], питьевой воды 1 пг/л [109], плазмы крови 0,003–0,02 [144] и 1,25 пг/л (для ТХДД) [119], жировой ткани 2–10 нг/кг [139], молока 0,1–0,5 [147] и 0,2–0,4 нг/л [145].

6. Техника безопасности при проведении анализа

Вследствие чрезвычайной токсичности многих изомеров ПХДД и ПХДФ необходимо принимать особые меры безопасности при проведении анализов, начиная от отбора проб и кончая обеззараживанием сточных вод после проведения анализов [164].

При отборе проб объектов окружающей среды меры предосторожности сильно зависят от предполагаемых в них концентраций ПХДД/ПХДФ. В случае сильно загрязненных мест отбора и самих проб принимаются особые меры безопасности, связанные с организацией обеззараживающей площадки, специальной одежды и т. д. В незагрязненных местах пробы на ПХДД/ПХДФ отбирают с теми же предосторожностями, что и при отборе проб для анализа других сильно токсичных ксенобиотиков.

Отобранные пробы тщательно запаковывают и переводят в стационарную лабораторию. Каждую пробу почвы и донных осадков в стеклянных банках с завинчивающимися тефлоновыми крышками помещают в пластиковый ящик, а последний — в металлическую банку с инфузорной землей. Биопробы, завернутые 2–3 раза в алюминиевую фольгу, перевозят в замороженном состоянии в пенопластовых контейнерах. Пробы воды в стеклянных бутылках сначала помещают в пластиковый ящик с инфузорной землей, а последний — в металлический ящик с инфузорной землей.

В стационарной лаборатории все работы следует проводить в вытяжном шкафу. Жидкие сточные воды необходимо смешать с метанолом или этанолом и облучать УФ светом при длине волны >290 нм в течение нескольких суток. Остатки проб, выходящих из хроматографа и насосов прибора ГХ/МС, должны проходить через колонку с активированным древесным углем или барботироваться через ловушку с маслом или высоко кипящими спиртами.

Для определения чистоты рабочих поверхностей и оборудования в стационарной лаборатории их периодически обтирают куском фильтровальной бумаги. При содержании в обтирочной пробе 1 мкг 2,3,7,8-ТХДД чистота рабочих мест считается удовлетворительной, при >1 мкг места следует очистить, а при >10 мкг появляется угроза отравления и поэтому рабочие места следует очистить незамедлительно.

Проблемы, возникшие после накопления в природе большого числа высокотоксичных хлорсодержащих ксенобиотиков, вынудили человечество решить одну из сложнейших аналитических задач — разработать методы качественного и количественного определения на уровне ppt полициклических смесей в различных объектах природной среды. Для этого потребовались высокочистые, а часто и ультрочистые органические растворители, неорганические кислоты, адсорбенты и другие химические реактивы, дорогостоящие высокочистые стандарты определяемых соединений и изомеров, хроматографы с капиллярными колонками и хроматомасс-спектрометры высокого (6000–10 000) разрешения с современными системами обработки полученных результатов. Для надежного определения сложных смесей диоксинов и фуранов потребовались

исключительная чистота лабораторных помещений — на уровне проведения работ в генной инженерии, очень жесткие требования к технике безопасности и высокая квалификация научного и обслуживающего персонала. Совокупность этих необходимых условий сильно влияет на стоимость анализа 1-ой пробы — от нескольких десятков для определения инсектицидов до 3000 американских долларов для изомерно специфического определения диоксинов и фуранов в биологических объектах.

Тем не менее большие материальные затраты развитых стран на массовый анализ полихлорированных соединений, особенно наиболее токсичных изомеров диоксинов, фуранов и бифенилов в объектах окружающей среды, и, что очень важно, в женском молоке, жировой ткани и плазме крови человека, считается необходимым, так как эти ксенобиотики явились одной из основных причин прогрессирующего иммунодефицита высших организмов, по своему характеру подобного иммунодефициту, вызываемому вирусом СПИДа.

В последнем пятилетии промышленно развитые страны сочли необходимым повысить чувствительность методов аналитического определения до уровня 1 ppq (пг/кг) для 2,3,7,8-ТХДД. Только в этом случае представляется возможным оценить допустимые уровни этих ксенобиотиков для развивающегося плода и новорожденных и решить многие практически важные задачи, в том числе и по контролю чистоты детского питания. Несомненно, что решение этой задачи приведет к принципиально новым технологиям в ультрамикрoанализе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические указания по определению токсичных загрязняющих веществ в морской воде на фоновом уровне № 45. М.: Гимиз, 1982. С. 17.
2. Методические указания по химическому анализу распределенных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей № 46. М.: Гимиз, 1984. С. 44.
3. Mohnke M., Rohde K. H., Bruggmann L., Franz P. // J. Chromatogr. 1986. V. 364. P. 327.
4. Reich A. R., Perkins J. L., Cutter G. // Envir. Toxic. Chem. 1986. V. 5. P. 725.
5. Martin D. B., Hartman W. A. // J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1985. V. 68. P. 712.
6. Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях № 43. М.: Гимиз, 1979. С. 6.
7. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. М.: Гимиз, 1983. С. 8.
8. Kaushik C. P., Pillai M. K. K., Raman A., Agarwal H. C. // Water Air Soil Pollut. 1987. V. 32. P. 63.
9. Bidleman T. F., Wideqvist U., Jansson B., Soderlund R. // Atmos. Envir. 1987. V. 21. P. 641.
10. Saiki M. K., Schmitt C. J. // Arch. Envir. Contam. Toxicol. 1986. V. 15. P. 357.
11. LeBel G. L., Williams D. T. // J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1986. V. 69. P. 451.
12. Stickel W. H., Stickel L. F., Dyrland R. A., Hughes D. L. // Envir. Monit. Assessm. 1984. V. 4. P. 113.
13. Havera S. P., Duzan R. E. // Bull. Envir. Contam. Toxic. 1986. V. 36. P. 23.
14. Price H. A., Welch R. L., Scheel R. H., Warren L. A. // Ibid. 1986. V. 37. P. 1.
15. Williams D. T., LeBel G. L., Junkins E. // J. Toxic. Envir. Health. 1984. V. 13. P. 19.
16. Dommarco R., Di Muccio A., Camoni I., Gigli B. // Bull. Envir. Contam. Toxic. 1987. V. 39. P. 919.
17. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М.: Колос, 1983. С. 5.
18. Zubillaga H. V., Sericano J. L., Pucci A. E. // Water Air Soil Pollut. 1987. V. 32. P. 43.
19. Mangani F., Crescentini G., Palma P., Bruner F. // J. Chromat. 1988. V. 452. P. 527.
20. Junk G. A., Richard J. J. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 451.
21. Nozoozian E., Maris F. A., Nielsen M. W. F. et al. // J. High Res. Chrom. Commun. 1987. V. 10. P. 17.
22. Suzuki M., Morimoto M. // Ibid. 1986. V. 9. P. 692.
23. Steinwandter H. // Fres. Z. Anal. Chem. 1987. V. 327. P. 309.
24. Ambrus A., Their H. P. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 1035.
25. Ahmad N., Marold R. S. // J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1986. V. 69. P. 581.
26. Schmidt C. J., Zajicek J. L., Ribick M. A. // Arch. Envir. Contam. Toxic. 1985. V. 14. P. 225.
27. Di Mussio A., Rizrica M., Ausili A. et al. // J. Chromatogr. 1988. V. 456. P. 143.
28. Fooker C., Butte F. // Chemosphere. 1987. V. 16. P. 1301.
29. Seymour M. P., Jefferies T. M., Floyd A. J., Natariani L. J. // Analyst. 1987. V. 112. P. 427.
30. Методы определения микроколичеств пестицидов. М.: Медицина, 1984. С. 129.
31. De Voogt P., Klammer J. C., Govers H. // J. Chromatogr. 1986. V. 363. P. 407.
32. Mes J., Davies D. J., Turton D. // Bull. Envir. Contam. Toxic. 1982. V. 28. P. 97.
33. Gillespie A. M., Walters S. M. // J. Liquid Chrom. 1986. V. 9. P. 2111.

34. Gretch F. M., Rosen J. D.//J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1987. V. 70. P. 109.
35. Roos A. H., Van Munsteren A. J., Nab F. M., Tuinstra L. G. M. Th.//Anal. Chim. Acta. 1987. V. 196. P. 95.
36. Prinsloo S. M., De Beer P. R.//J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1987. V. 70. P. 878.
37. Thome J. P., Vandaele Y.//Intern. J. Envir. Anal. Chem. 1987. V. 29. P. 95.
38. Petrick G., Schulz D. E., Duinker J. C.//J. Chromatogr. 1988. V. 435. P. 241.
39. Bush B., Shane L. A., Wahlen M., Brown M. P.//Chemosphere. 1987. V. 16. P. 733.
40. Maris F. A., Noroozian E., Otten R. R. et al.//J. High Res. Chrom. Chrom. Commun. 1988. V. 11. P. 197.
41. Masse R., Martineau D., Tremblay L., Beland P.//Arch. Envir. Contam. Toxic. 1986. V. 15. P. 567.
42. Tanabe S., Subramanian A., Hidaka H., Tatsukawa R.//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 343.
43. Tanabe S., Tatsukawa R., Phillips D. J. H.//Envir. Poll. 1987. V. 47. P. 41.
44. Tanabe S., Kannan N., Wakimoto T., Tatsukawa R.//Intern. J. Envir. Anal. Chem. 1987. V. 29. P. 199.
45. Fernandes P., Porte C., Barcelo D. et al.//J. Chromatogr. 1988. V. 456. P. 155.
46. Maack L., Sonzogni W. C.//Arch. Envir. Contam. Toxic. 1988. V. 17. P. 711.
47. Schwartz T. R., Stalling D. L., Rice C. L.//Envir. Sci. Technol. 1987. V. 21. V. 72.
48. El Nabashi A., Heinzow B., Kruse H.//Arch. Envir. Contam. Toxic. 1987. V. 16. P. 689.
49. De Boer J.//Chemosphere. 1988. V. 17. P. 1803.
50. De Boer J.//Ibid. 1988. V. 17. P. 1811.
51. Neidmann W. A.//Ibid. 1986. V. 22. P. 363.
52. Mes J., Turton D. et al.//Intern. J. Envir. Anal. Chem. 1987. V. 28. P. 197.
53. Mes J.//Envir. Res. 1987. V. 44. P. 213.
54. Eduljee G., Badsha K., Price L.//Chemosphere. 1985. V. 14. P. 1371.
55. Swackhamer D. L., Armstrong D. E.//Envir. Sci. Technol. 1986. V. 20. P. 879.
56. Cleaser C. S., Fernandes A. R.//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 499.
57. Alford-Stevens A. L., Budde W. L., Bellar T. A.//Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 2452.
58. Brownawell B. J., Farrington J. W.//Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V. 50. P. 157.
59. Alford-Stevens A. L.//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2014.
60. Ballschmiter K., Zell M.//Fres. Z. Anal. Chem. 1980. V. 302. P. 20.
61. Pellizzari E. D., Moseley M. A., Cooper S. D.//J. Chromatogr. 1985. V. 334. P. 277.
62. Ballschmiter K., Schafer W., Buchert H.//Fres. Z. Anal. Chem. 1987. V. 326. P. 253.
63. Slivon L. E., Gebhart J. E., Hayes T. L. et al.//Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 2464.
64. Alford-Stevens A. L., Bellar T. A.//Ibid. 1986. V. 58. P. 2022.
65. Voyksner R. D., Bursey J. T., Pack T. W., Porch R. L.//Ibid. 1986. V. 58. P. 621.
66. Mullin M. D., Pochini C. M. et al.//Envir. Sci. Technol. 1984. V. 18. P. 468.
67. Duinker J. C., Schulz D. E., Petrick G.//Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 478.
68. Duinker J. C., Schulz D. E., Petrick G.//Mar. Poll. Bull. 1988. V. 19. P. 19.
69. Schomburg G.//J. High Res. Chrom. Chrom. Commun. 1985. V. 8. P. 395.
70. Onuska F. I., Terry K. A.//Ibid. 1986. V. 9. P. 671.
71. Safe S., Safe L., Mullin M.//J. Agric. Food Chem. 1985. V. 33. P. 24.
72. Mes J., Turton D., Davies D. et al.//Intern. J. Envir. Anal. Chem. 1987. V. 28. P. 197.
73. Leece B., Denomme M. A., Towner R. et al.//Toxic. Envir. Health. 1985. V. 16. P. 379.
74. Hemann R., Ketrup A.//Chemosphere. 1987. V. 16. P. 527.
75. Cessna A. J., Grover R.//J. Agric. Food. Chem. 1985. V. 33. P. 504.
76. Lee H. B.//J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1986. V. 69. P. 557.
77. Lee H. B., Chau A. S. Y.//Ibid. 1983. V. 66. P. 1023.
78. Gurka D. F., Shore F. L., Pan S. T.//Ibid. 1987. V. 70. P. 889.
79. Bertrand M. J., Ahmed A. W.//Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 1302.
80. Gurka D. F.//J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1986. V. 69. P. 970.
81. Abrahamsson K., Xie T. M.//J. Chromatogr. 1983. V. 279. P. 199.
82. Xie T. M., Abrahamsson K.//Envir. Sci. Technol. 1986. V. 20. P. 457.
83. Paasivirta J., Knuutinen J., Knuutila M. et al.//Chemosphere. 1988. V. 17. P. 147.
84. Sithole B. B.//J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1986. V. 69. P. 466.
85. Paasivirta J., Knuutinen J., Maatela P. et al.//Chemosphere. 1988. V. 17. P. 137.
86. Lee H. B.//J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1987. V. 70. P. 1003.
87. Remberger M., Hynning P. A., Neilson A. H.//Envir. Toxic. Chem. 1988. V. 7. P. 795.
88. Paasivirta J., Klein P., Knuutila M. et al.//Chemosphere. 1987. V. 16. P. 1231.
89. Folke J., Birklund J.//Ibid. 1986. V. 15. P. 895.
90. Hajtova J., Kocourek V., Zemanova I. et al.//J. Chromatogr. 1988. V. 439. P. 307.
91. Masi O. H., Gulick W. M.//J. High Res. Chrom. Chrom. Commun. 1987. V. 10. P. 647.
92. Lee H. B., Chau A. S. Y.//J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1983. V. 66. P. 1029.
93. Lee H. B., Weng L. D., Chau A. S. Y.//Ibid. 1984. V. 67. P. 1086.
94. Bertrand M. J., Stefanidis S.//J. Chromatogr. 1986. V. 354. P. 331.
95. Trippel P., Maasfeld W., Ketrup A.//Intern. J. Envir. Anal. Chem. 1985. V. 23. P. 97.
96. Borra C., Di Corcia A., Marchetti M., Samperi R.//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2048.
97. Malissa H., Szolgyenyi C., Winsauer K.//Fres. Z. Anal. Chem. 1985. V. 321. P. 17.
98. Ballschmiter K., Buchert H., Niemczyk R. et al.//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 901.
99. Kociba R. J.//Solving Hazardous Waste Problems/Ed. J. H. Exsner. Washington: Amer. Chem. Soc., 1987. P. 54.
100. Rappe C.//Envir. Sci. Technol. 1984. V. 18. P. 78A.
101. Rappe C., Nygren M., Buser H. R.//Application of New Mass Spectrometry Technique in Pesticide Chemistry/Ed. J. Rosen. N. Y.: Wiley, 1987. P. 60.
102. Clement R. E., Tosine H. M.//Mass Spectrometry Rev. 1988. V. 7. P. 593.

103. Oehme M., Mano S., Mikalsen A., Kirschmer P.//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 607.
104. Smith R. M., O'Keefe P. W.//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2414.
105. Reppe C., Kijeller L. O.//Chemosphere. 1988. V. 17. P. 3.
106. Scheide K., Kuna R. P., Wurst F.//Ibid. 1985. V. 14. P. 913.
107. Haile C. L., Blair R. B., Stanley J. S. et al.//Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Total Environment 11/Eds. L. H. Keith et al. Boston: Butterworth Publ., 1985. P. 439.
108. Fairless B. J., Bates D. I., Hudson J. et al.//Envir. Sci. Technol. 1987. V. 21. P. 550.
109. LeBel G. L., Williams D. T., Ryan J. J., Lau B. P. Y.//Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective/Eds. Rappe C. et al. Michigan: Lewis Publ., 1986. P. 329.
110. O'Keefe P., Meyer C., Smith R. et al.//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 1127.
111. Anderson J. W., Herman G. H.//Ibid. 1985. V. 14. P. 1115.
112. Heida H., Olie K.//Ibid. 1985. V. 14. P. 919.
113. Harless R. L., Oswald E. O., Lewis R. G. et al.//Ibid. 1982. V. 11. P. 193.
114. Kuehl D. W., Durham E.//Envir. Internat. 1984. V. 10. P. 45.
115. Kaczmar S. W., Zabik M. J., D'Itri F. M.//In [107]. P. 103.
116. Oehme M., Furst P., Kruger C. et al.//Chemosphere. 1988. V. 17. P. 1291.
117. Albro P. W., Crummett W. B., Dupuy A. E. et al.//Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 2717.
118. Ono M., Wakimoto T., Tatsukawa R., Masuda Y.//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 1629.
119. Patterson D. G., Hampton L., Lapeza C. R. et al.//Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2000.
120. Facchetti S., Leoni A.//Application of Mass Spectrometry to Trace Analysis/Ed. S. Facchetti. N. Y.: Elsevier, 1982. P. 215.
121. O'Keefe P., Hilker D., Meyer C. et al.//Chemosphere. 1984. V. 13. P. 849.
122. Smith R. M., O'Keefe P. W. et al.//Envir. Sci. Technol. 1983. V. 17. P. 6.
123. Smith L. M., Stalling D. L., Johnson J. L.//Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 1830.
124. Thielen D. R., Olsen G.//Ibid. 1988. V. 60. P. 1332.
125. Stanley J. S.//Biomed. Envir. Mass Spectrom. 1988. V. 17. P. 27.
126. Evers E. H. G., Ree K. C. M., Olie K.//Chemosphere. 1988. V. 17. P. 2271.
127. Niemann R. A., Brumley W. C.//Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 1497.
128. Korfmacher W. A., Moler G. F. et al.//Chemosphere. 1984. V. 13. P. 669.
129. Ryan J. J.//J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1983. V. 66. P. 700.
130. Heath R. G., Harless R. L., Gross M. L. et al.//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 463.
131. Lawrence J., Onuska F.//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 1085.
132. Tondeur Y., Albro P. W., Hass J. R. et al.//Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 1344.
133. O'Keefe P., Meyer C., Hilker D. et al.//Chemosphere. 1983. V. 12. P. 325.
134. Patterson D. G., Holler J. S., Lapeza C. R. et al.//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 705.
135. Kuehl D. W.//Chemosphere. 1987. V. 16. P. 657.
136. Van den Berg M.//Ibid. 1986. V. 15. P. 693.
137. Beck H., Eckart K. et al.//Biomed. Envir. Mass. Spectrom. 1988. V. 16. P. 161.
138. Norstrom R. J.//Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1986. V. 23. P. 267.
139. Ryan J. J., Schecter A., Sun W. F., Lizotte R.//In [109]. P. 3.
140. Kuehl D. W., Cook P. M., Batterman A. R. et al.//Chemosphere. 1987. V. 16. P. 667.
141. Umbreit T. H., Hesse E. J., Gallo M. A.//Science. 1986. V. 232. P. 231.
142. Afghan B. K., Carron J., Goulden P. D. et al.//Canad. J. Chem. 1987. V. 65. P. 1086.
143. Stanley J. S., Boggess K. E., Onstot J. et al.//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 1605.
144. Nigren M., Hansson M., Sjostrom M. et al.//Ibid. 1988. V. 17. P. 1663.
145. Lindstrom G., Rappe C.//Ibid. 1988. V. 17. P. 921.
146. Lamparski L. L., Nestrik T. J.//Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 2045.
147. Beck H., Eckart K., Kellert M. et al.//Chemosphere. 1987. V. 16. P. 1977.
148. Sakuma T., Gurprasad N., Tanner S. D. et al.//In [107]. P. 139.
149. Ryan J. J., Williams D. T., Lau B. P. Y.//Ibid. P. 205.
150. Tondeur Y., Niederhut W. N., Campana J. E., Missler S. R.//Biomed. Envir. Mass Spectrom. 1987. V. 14. P. 449.
151. Buser H. R., Rappe C., Bergqvist P. A.//Envir. Health Persp. 1985. V. 60. P. 293.
152. Buser H. R., Rappe C.//Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 442.
153. Mazer T., Hileman F. D., Noble R. W., Brooks J. J.//Ibid. 1983. V. 55. P. 104.
154. Waddell D. S., et al.//Biomed. Envir. Mass Spectrom. 1987. V. 14. P. 457.
155. Swerev M., Ballschmiter K.//Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2536.
156. Riehle U., Ehmann J.//Fres. Z. Anal. Chem. 1983. V. 331. P. 821.
157. Hale M. D., Hileman F. D., Mazer T. et al.//Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 640.
158. Kuroki H., Haraguchi K., Masuda Y.//Chemosphere. 1984. V. 13. P. 561.
159. Oehme M., Kirschmer P.//Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 2754.
160. Onuska F. L.//J. High Res. Chrom. Chrom. Commun. 1988. V. 11. P. 9.
161. Schmidt P., Muller M. D.//Ibid. 1987. V. 10. P. 548.
162. Mahle N. H., Shadoff L. A.//Biomed. Envir. Mass Spectrom. 1982. V. 9. P. 45.
163. Webster G. R. B., Olie K., Hutzinger O.//Mass Spectrometry in Environmental Sciences/Eds. F. W. Karasek et al. N. Y.: Plenum Press, 1985. P. 257.
164. Elly C.//In [107]. P. 311.