



Бехтерев В.Н., Мищенко И.В., Комарова Н.С.

## Экспресс-определение хлорорганических пестицидов в воде методом экстракционного вымораживания в комбинации с газовой хроматографией

Сочинский филиал ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Краснодарском крае», 354000, Сочи, Россия

### РЕЗЮМЕ

**Введение.** Контроль чистоты водных ресурсов уделяется особое внимание. Загрязнение водной среды хлорорганическими пестицидами (ХОП), их метаболитами до сих пор остаётся серьёзной проблемой. Определение токсикантов в воде, особенно загрязнённой бытовыми, промышленными стоками, осложнено необходимостью дополнительной предварительной подготовки пробы к этапу физико-химического исследования.

**Цель исследования** – разработка быстрого метода определения ХОП с использованием инновационной технологии выделения органических соединений.

**Материалы и методы.** Объекты экспериментального изучения – модельные водные растворы ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ и реальные объекты. Определение токсикантов в питьевой, морской и канализационной бытовой воде вели методом экстракционного вымораживания (ЭВ) в этоксизтан в комбинации с газовой хроматографией.

**Результаты.** Изучена и подтверждена эффективность извлечения ХОП методом ЭВ из воды на этапе подготовки пробы к газохроматографическому исследованию. Получены результаты, подтверждающие точность и низкую погрешность определения токсикантов.

**Ограничения исследования.** Диапазон pH исследованных водных смесей составлял от 3,0 до 7,0. Предварительно установлено, что в щелочной среде происходит снижение концентрации ряда аналитов во времени, что требует дополнительного изучения.

**Заключение.** Создана методика с предварительным выделением аналитов экстракционным вымораживанием для последующего газохроматографического определения. Областью применения разработки является санитарно-гигиенический контроль качества воды. Метод обеспечивает определение ХОП в объёме пробы 10 мл на уровне ниже установленных ПДК с относительной погрешностью, не превышающей 20%. Пробоподготовка осуществляется в одну стадию при отрицательных температурах, что благоприятно для улучшения условий труда и техники безопасности, поскольку значительно уменьшается летучесть растворителей и компонентов исследуемого образца. Процедура проста, не предполагает дополнительных требований к квалификации оператора, обладает низкой стоимостью, расходом реактивов, материалов. Продолжительность этапа подготовки пробы не превышает 30 мин.

**Ключевые слова:** вода; питьевая; морская; сточная; контроль; ДДТ; ДДД; ДДЭ; ГХБ; изомеры ГХЦГ; экстракционное вымораживание; криоэкстрактор; хроматография

**Соблюдение этических стандартов.** Исследование не требует заключения комитета по биомедицинской этике и иных документов.

**Для цитирования:** Бехтерев В.Н., Мищенко И.В., Комарова Н.С. Экспресс-определение хлорорганических пестицидов в воде методом экстракционного вымораживания в комбинации с газовой хроматографией. *Гигиена и санитария*. 2024; 103(5): 489–495. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-5-489-495> <https://elibrary.ru/mgyfla>

**Для корреспонденции:** Бехтерев Виктор Николаевич, доктор хим. наук, Сочинский филиал ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Краснодарском крае», 354000, Сочи. E-mail: vic-bekhterev@yandex.ru

**Участие авторов:** Бехтерев В.Н. – концепция и дизайн исследования, планирование и проведение экспериментальных исследований, статистическая обработка массива результатов, анализ данных литературы, обсуждение результатов, написание и утверждение окончательного варианта текста статьи; Мищенко И.В. – обсуждение результатов, редактирование, утверждение окончательного варианта текста; Комарова Н.С. – утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

**Конфликт интересов.** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

**Финансирование.** Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 18.03.2024 / Принята к печати: 09.04.2024 / Опубликовано: 17.06.2024

Viktor N. Bekhterev, Irina V. Mishchenko, Natalia S. Komarova

## Express-determination of organochlorine pesticides in water by method of extractive freezing-out in combination with gas chromatography

Sochi Branch of the Center for Hygiene and Epidemiology in the Krasnodar Territory, Sochi, 354000, Russian Federation

### ABSTRACT

**Introduction.** Special attention is paid to the control of the purity of water resources. Pollution by the aquatic medium with organochlorine pesticides (OChPs) and their metabolites still remains a serious problem. The determination of toxicants in water, and even more so, contaminated with household and industrial wastewater, is complicated by the need for additional preliminary sample preparation for the stage of physical-chemical research.

**The purpose of the research** is to develop a rapid method for determining OChPs using innovative technology for the isolation of organic compounds.

**Materials and methods.** The objects of experimental study were model aqueous solutions of dichlorodiphenyltrichlorethan (DDT), dichlorodiphenyldihloromethylmethane (DDD), dichlorodiphenyldihlorethylene (DDE), hexachlorobenzene (HCB), and hexachlorocyclohexane (HCCH) isomers and real objects. The determination of toxicants in drinking, marine, and sewage household water was carried out by extractive freezing-out (EF) into ethoxyethane in combination with gas chromatography.

**Results.** The efficiency of extraction of OChPs by the EF method from water at the stage of sample preparation for gas chromatographic examination has been studied and confirmed. The results confirming the accuracy and low error in the determination of toxicants were obtained.

**Limitations.** The pH range of the studied aqueous mixtures was from 3 to 7. It was previously established that in an alkaline medium there is a noticeable concentration decrease of some analytes over time, which requires additional study.

**Conclusion.** A technique of the preliminary isolation of analytes by extractive freezing-out with subsequent gas chromatographic determination has been developed. The application field of the development is sanitary and hygienic control of the water quality. The method provides the determination of OChPs in a sample

volume of 10 ml at a level below the established MPC with a relative error not exceeding 20%. Sample preparation is carried out in one step without any additional manipulations with the sample at subzero temperatures, which is favourable for improving working conditions and safety, since the volatility of solvents and components of the test sample is significantly reduced. The procedure is simple, there are no additional requirements for the qualification of an operator. It has a low cost, consumption of reagents and materials. The duration of the sample preparation stage does not exceed 30 minutes.

**Keywords:** water; drinking water; marine; wastewater; control; DDT; DDD; DDE; HCB; HCCH isomers; extractive freezing-out; cryoextractor; chromatography

**Compliance with ethical standards.** The study does not require the conclusion of the biomedical ethics committee and other documents.

**For citation:** Bekhterev V.N., Mishchenko I.V., Komarova N.S. Express-determination of organochlorine pesticides in water method of extractive freezing-out in combination with gas chromatography. *Gigiena i Sanitariya / Hygiene and Sanitation, Russian journal.* 2024; 103(5): 489–495. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-5-489-495> <https://elibrary.ru/mgyfla> (In Russ.)

**For correspondence:** Viktor N. Bekhterev, DSci. (chemistry), Sochi Branch of the Center for Hygiene and Epidemiology in the Krasnodar Territory, Sochi, 354000, Russian Federation. E-mail: vic-bekhterev@yandex.ru

**Contribution:** Bekhterev V.N. – concept and design of the study, planning and implementation of experimental studies, statistical processing of the array of results, analysis of literary data, discussion of the results and writing the manuscript of the article, approval of the final version of the text; Mishchenko I.V. – discussion of the results, editing, approval of the final version of the text; Komarova N.S. – approval of the final version of the manuscript of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: March 18, 2024 / Accepted: April 9, 2024 / Published: June 17, 2024

## Введение

Вода является одним из главных ресурсов государства. Трудно переоценить значение воды для жизнедеятельности человека, поэтому качество воды водных объектов, в том числе используемых для питьевых целей, в «Стратегии экологической безопасности Российской Федерации до 2025 года» уделено особое внимание. Загрязнение хлорорганическими пестицидами (ХОП) и их метаболитами, относящимися к группе стойких и очень токсичных органических ксенобиотиков, до сих пор остаётся серьёзной проблемой, так как их присутствие отмечено не только в объектах окружающей среды, но и в продуктах питания, выявлена их миграция по пищевым цепям [1–4]. Кроме того, так называемое залповое попадание токсикантов в водные объекты в результате аварий, подтоплений и иных чрезвычайных ситуаций требует от учреждений, осуществляющих контроль качества среды, проведения работ в режиме быстрого мониторинга. Не менее важно иметь такие возможности и в регионах, в рекреационной системе которых водные ресурсы играют ведущую роль [5]. Вместе с тем процедура анализа воды, в особенности загрязнённой бытовыми и промышленными стоками, связана с необходимостью дополнительной предварительной подготовки пробы к этапу физико-химического определения загрязнителя. В связи с этим актуален поиск малозатратных по времени и по стоимости методов пробоподготовки, обеспечивающих необходимую оперативность контроля без снижения предела обнаружения и точности.

Аналізу имеющегося арсенала методов экстракции и пробоподготовки для определения органических веществ в воде, в том числе ХОП, посвящено достаточное количество последних обзоров [6–13]. Используемые в настоящее время в Российской Федерации официальные методики определения ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХБ и ГХЦГ<sup>1,2</sup> в воде базируются на предварительном концентрировании с помощью жидкостной экстракции [14].

Цель настоящей исследования – разработка быстрого метода определения ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ в воде – питьевой, морской, а также сложной для химического анализа сточной воде бытовой канализации. Для детекции перечисленных токсикантов использовали газовую хроматографию с электронозахватным детектированием. Газовая хроматография широко представлена

в аналитических центрах Роспотребнадзора, поскольку обладает достаточной надёжностью, высокой селективностью и чувствительностью определения, в том числе хлорорганических соединений [15]. На этапе пробоподготовки применяли способ экстракционного вымораживания в режиме центрифугирования (ЭВЦ) образца, характеризующийся экспрессностью, простотой выполнения процедуры и высокой эффективностью извлечения целевых органических веществ из водных сред [16–18].

## Материалы и методы

**Реагенты.** Использовали стандартные образцы пестицидов в чистом виде с содержанием действующего вещества не ниже 99% («ОПТИМУМ», Россия). Использовали этоксиэтан марки х. ч., ТУ 2600-001-43852015-10 (ООО «Кузбассоргхим», Россия). Все реактивы были аналитической чистоты.

**Аппаратура.** Приготовление модельных и стандартных растворов аналитов, определение массы получаемого экстракта выполняли с использованием аналитических весов Mettler Toledo XS 205DU. Исследовали получаемые экстракты и стандартные смеси на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (Россия) с электронозахватным детектором (ГХ-ЭЗД) и капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм; стационарная фаза ZB-5, толщина плёнки 0,5 мкм (Phenomenex).

На этапе изолирования аналитов из водной матрицы применяли ЭВЦ. К настоящему времени метод ЭВЦ положен в основу работы серийно выпускаемого криоэкстрактора «ЭВЦ-2» (ООО НПФ «Метахром» / ООО «Химбиомед», Россия) [<https://www.meta-chrom.ru/catalog/samplers/extractor/>].

**Методика эксперимента.** Технология экстракционного вымораживания в условиях центрифугирования описана в работах [18–21]. Исследуемые образцы модельных водных растворов аналитов готовили добавлением к объёму воды (пресной, морской или канализационной) в стеклянной вialsе необходимого количества стандартного раствора аналита в ацетонитриле или этоксиэтаноле, используемом в качестве экстрагента. При необходимости регулировали pH добавлением водного раствора серной кислоты (1 : 1) или гидроксида натрия (2 моль/л). Флакон герметично закрывали завинчивающейся пробкой. Интенсивно перемешивали, встряхивая в течение 1 мин, и помещали в ротор криоэкстрактора «ЭВЦ-2» для кристаллизации водной части образца и получения экстракта в виде незамерзающей его части. Условия проведения процедуры ЭВЦ: температура – минус 29 ± 2 °С, скорость вращения ротора 2000 об./мин (центробежное ускорение порядка 400 g), время проведения процедуры 20 мин. После этапа ЭВЦ верхний жидкий органический слой (эфирный экстракт) отделяли декантацией,

<sup>1</sup> ГОСТ 31858–2012. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией. М.: Стандартинформ; 2014. 12 с.

<sup>2</sup> Методические указания по определению хлорорганических пестицидов (гамма-изомера ГХЦГ, альфа-изомера ГХЦГ, гептахлора, альдрина, кельтана, ДДЭ, ДДД, ДДТ) при совместном присутствии в воде хроматографическими методами. Утверждены Минздравом СССР 01.07.1986 г. № 4120–86.

Таблица 1 / Table 1

## Степень извлечения пестицидов из воды в результате однократной процедуры ЭВЦ, R %

Recovery of pesticides from water as a result of a single EFC procedure, R %

Определяемые пестициды Detectable pesticides	Вода / Water			Среднее значение R, % Average R, %
	водопроводная tap	морская marine	сточная household waste	
Альфа-гексахлорциклогексан / Alpha-hexachlorocyclohexane	72 ± 6.9	74 ± 4.3	76 ± 9.3	74
Бета-гексахлорциклогексан / Beta-hexachlorocyclohexane	90 ± 17	90 ± 13	90 ± 18	90
Гамма-гексахлорциклогексан / Gamma-hexachlorocyclohexane	61 ± 8.9	64 ± 9.2	60 ± 11	62
Гексахлорбензол / Hexachlorobenzene	100 ± 19	61 ± 9.9	60 ± 10	74
Дихлордифенилтрихлорэтан / Dichlorodiphenyltrichloroethane	100 ± 13	100 ± 11	100 ± 11	100
Дихлордифенилдихлорметилметан / Dichlorodiphenyldichloromethylmethane	80 ± 12	80 ± 12	80 ± 15	80
Дихлордифенилдихлорэтилен / Dichlorodiphenyldichloroethylene	70 ± 11	80 ± 10	80 ± 10	77

Примечание. Число параллельных определений  $n = 7$ , доверительная вероятность  $p = 0,95$ . Объём воды – 10 мл, этоксиэтана – 1,5 мл. Длительность ЭВЦ процедуры 20 мин при скорости вращения ротора 2000 об./мин и температуре минус  $29 \pm 2$  °С.

Note: The number of parallel determinations is  $n = 7$ , the level of confidence is  $p = 0.95$ . The volume of water is 10 ml, ethoxyethane is 1.5 ml. The duration of the in centrifugation mode (EFC) procedure is 20 min at a rotor rotation speed of 2000 rpm. and the temperature is – (minus)  $29 \pm 2$  °C.

упаривали досуха и растворяли в 0,2 мл гексана. После этого осуществляли ГХ-анализ полученного экстракта.

Оптимизацию этапа пробоподготовки проводили с использованием многоразовых стеклянных виал ёмкостью 12 мл диаметром 18,5 мм высотой 66 мм типа LLG-Screw Neck Vials for Storage Purposes / ND15 (National Scientific, кат. № 7.616 655) с плоским дном. В них выполняли процедуру ЭВЦ. В настоящем исследовании применяли ротор с посадочными отверстиями под указанные виалы. Вместе с тем криоэкстрактор «ЭВЦ-2» комплектуется также ротором, позволяющим применять стеклянные пенициллиновые флаконы ёмкостью 15 мл. Смена ротора и переход от использования виал к применению пенициллиновых флаконов не отразились на эффективности экстракции изучаемых аналитов. В отличие от указанных выше виал, имеющих практически одинаковую массу (разница не превышает 0,2 г), пенициллиновые флаконы значительно различаются по весу. В связи с этим работа с ними дополнительно требует обязательного весового контроля и уравнивания противоположно помещаемых проб в гнезда ротора криоэкстрактора добавлением экстрагента.

## Результаты

Официальный метод<sup>1</sup> [14] с использованием жидкостной экстракции (ЖЭ), на наш взгляд, имеет ряд недостатков. Это не только многоэтапная предварительная подготовка пробы, включающая трёхкратное последовательное экстрагирование гексаном, очистка объединённого экстракта концентрированной серной кислотой, обезвоживание сульфатом натрия и упаривание на вакуумно-ротационном испарителе, но и значительный расход воды (для исследования только одной пробы требуется 1 л), а также экстрагента гексана ( $\approx 80$  мл). В случае необходимости проведения большого количества анализов в чрезвычайных ситуациях лаборатория будет испытывать серьёзную нагрузку. С учётом всех перечисленных выше обстоятельств и наличия опыта применения ЭВЦ в качестве этапа предварительной подготовки пробы при определении органических кислот [19, 21] и оснований [18] в настоящей работе предложен новый метод определения ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХБ, альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ в воде.

При оптимизации стадии экстракционного вымораживания низкомолекулярных фенолов в условиях воздействия поля центробежных сил было установлено, что замена ацетонитрила этоксиэтаном сопровождается резким ростом эффективности извлечения аналитов. В итоге это позволило разработать экспресс-метод определения фенолов в воде при объёме пробы 10 мл, обеспечивающем контроль их содержания на уровне 0,5 ПДК [22]. В условиях ЭВЦ эфир-

ный экстракт по сравнению с ацетонитрильным содержит меньше растворённой воды, которая негативно влияет на работоспособность газохроматографической колонки. Аналогичные результаты были получены в данной работе и на примере изучаемых ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ. А неудобство работы с эфирными экстрактами по причине их лёгкой испаряемости было устранено с помощью намеренного упаривания растворителя на воздухе с последующим растворением остатка в заданном количестве гексана.

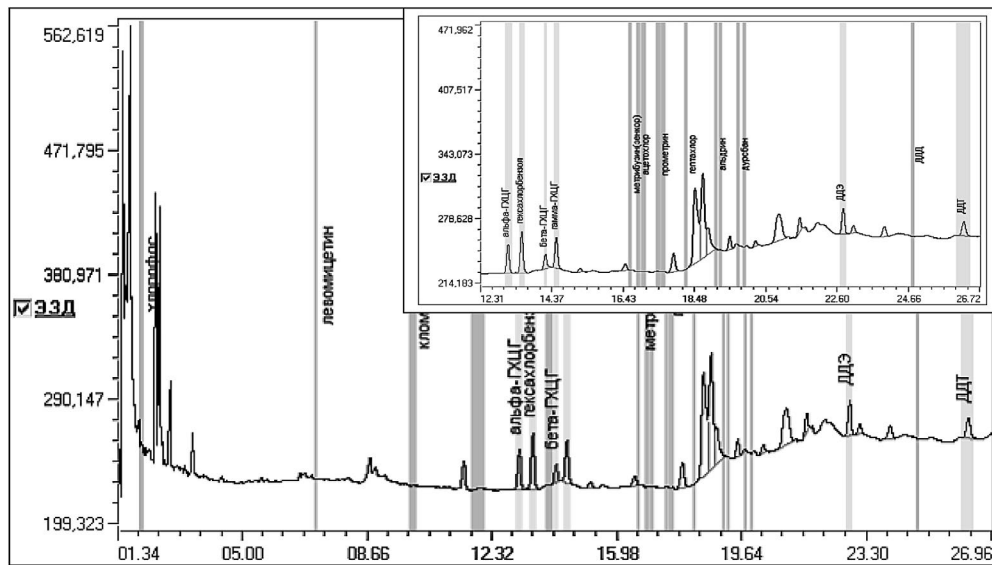
В настоящем исследовании, а ранее отдельно на примере линдана [18], было также установлено, что эффективность извлечения ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ из воды методом экстракционного вымораживания практически одинакова как из нейтральной, так и из кислой среды. Этот факт имеет большое практическое значение, поскольку в данном случае при определении фенолов в воде, требующем их извлечения из кислой среды, возможно и одновременное определение в экстракте указанных ХОП. Таким образом, после этапа газохроматографического с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД) определения фенолов полученный путём ЭВЦ экстракт можно сразу дополнительно анализировать с помощью ГХ-ЭЗД для определения присутствия ХОП.

В эксперименте нами предварительно установлено существенное и довольно быстрое снижение концентрации аналитов в щелочной среде при рН более 8,0, что требует дополнительного изучения. Вместе с тем сведения о неустойчивости к действию щелочей гексахлорана (ГХЦГ) в литературе имеются [4].

Официально применяемая в Российской Федерации методика определения хлорорганических пестицидов<sup>1</sup> [14] не адаптирована к анализу загрязнённых дисперсиями проб воды, например, сточных бытовых или промышленных. Предварительное удаление дисперсий фильтрованием или центрифугированием перед стадией жидкостной экстракции приводит не только к потере времени, но и может вызвать погрешности анализа, поскольку определяемые компоненты сорбируются на поверхностях дисперсных частиц. Во время процедуры ЭВЦ экстрагент сразу напрямую вносится непосредственно в анализируемый водный объект. После тщательного перемешивания смесь помещается в криоэкстрактор, в котором в процессе ЭВЦ одновременно с замерзанием водной части осаждаются дисперсные частицы и осуществляется экстракция целевых компонентов в добавленный незамерзающий растворитель. Степень извлечения изучаемых компонентов определялась методом «внесено – найдено» добавкой в пробу изучаемых пестицидов при содержании каждого 1 мкг/л в анализируемом образце. В результате однократного ЭВЦ-извлечения степень извлечения находилась в диапазоне от 60 до 100 (табл. 1).

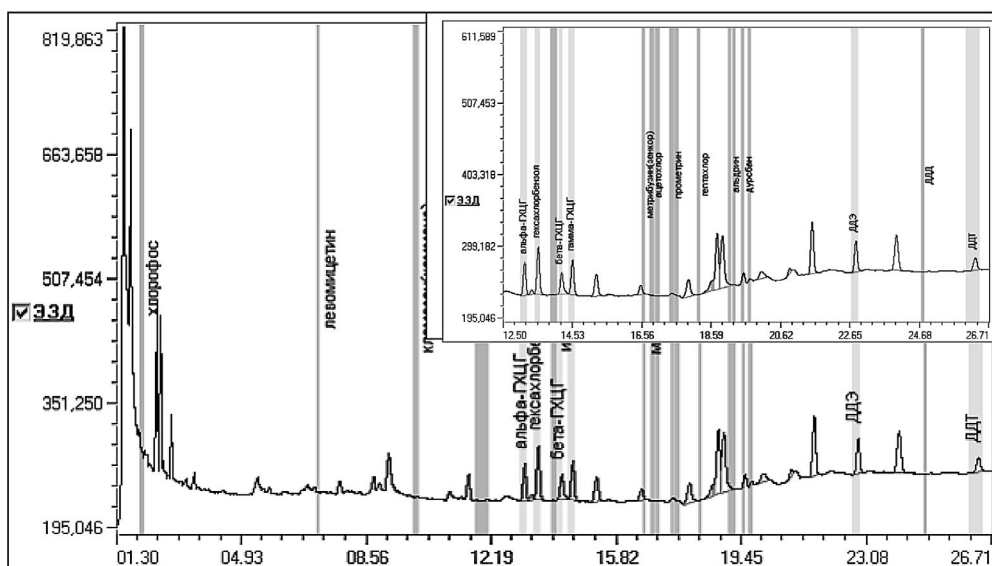
**Рис. 1.** Хроматограмма экстракта водопроводной воды, полученного однократной процедурой ЭВЦ, с добавлением ДДТ, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ (содержание 1 мкг/л каждого). Условия пробоподготовки: объём пробы – 10 мл, экстрагента – 1,5 мл, длительность 20 мин при скорости вращения ротора 2000 об./мин и температуре минус  $29 \pm 2$  °С.

**Fig. 1.** Chromatogram of tap, water extract, obtained by a single EFC procedure with the addition of DDT, DDE, HCB, and HCH isomers (content of 1 µg/L each). Sample preparation conditions: sample volume 10 ml, extractant 1.5 ml, duration 20 min at a rotor speed of 2000 rpm and temperature – (minus)  $29 \pm 2$  °С.



**Рис. 2.** Хроматограмма экстракта морской воды, полученного однократной процедурой ЭВЦ, с добавлением ДДТ, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ (содержание 1 мкг/л каждого). Условия пробоподготовки: объём пробы – 10 мл, экстрагента – 1,5 мл, длительность 20 мин при скорости вращения ротора 2000 об./мин и температуре минус  $29 \pm 2$  °С.

**Fig. 2.** Chromatogram of marine water extract, obtained by a single EFC procedure with the addition of DDT, DDE, HCB and HCH isomers (content of 1 mcg/l each). Sample preparation conditions: sample volume 10 ml, extractant 1.5 ml, duration 20 min at a rotor speed of 2000 rpm and temperature – (minus)  $29 \pm 2$  °С.



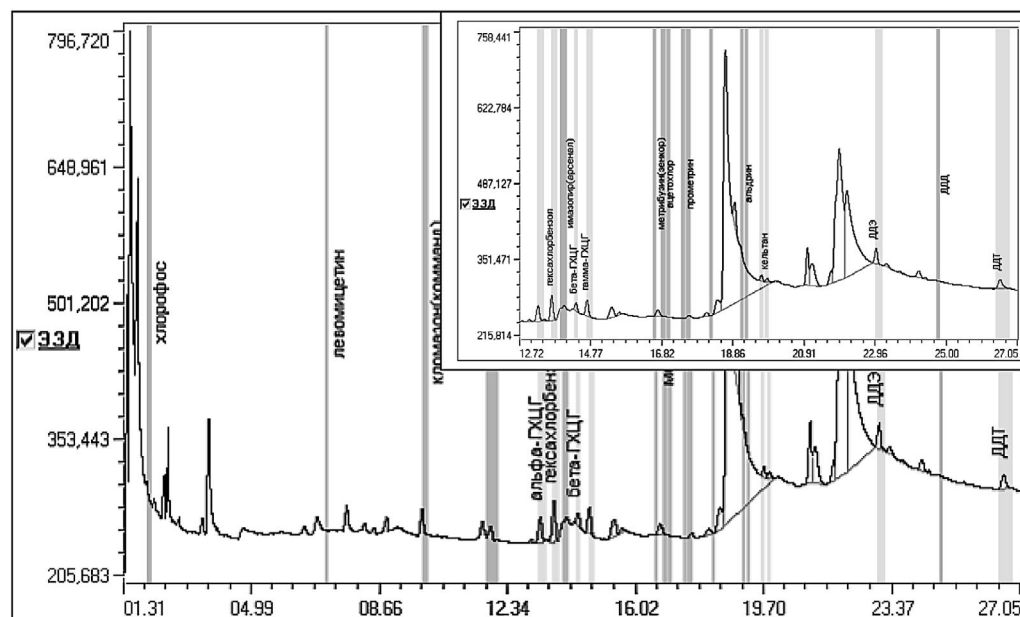
Предложенный метод обеспечивает предел обнаружения ДДТ, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ на уровне 0,1 мкг/л в пробе воды объёмом 10 мл. При необходимости он может быть снижен путём объединения экстрактов параллельно экстрагируемых образцов одной и той же пробы, а также дополнительным концентрированием экстракта перед этапом хроматографического исследования. Представленные хроматограммы экстрактов (рис. 1–3) свидетельствуют о том, что условия хроматографирования гарантируют селективное определение указанных ХОП.

Из табл. 1 видно также, что предложенный способ пробоподготовки обладает более низкой погрешностью по сравнению с применяемым в настоящее время методом<sup>1</sup>. Относительная погрешность результатов в параллельных определениях не превышает 20%, так как предлагаемая предварительная подготовка пробы воды состоит лишь из одной стадии – этапа ЭВЦ. Процедура выполняется в одной ёмкости (виале или пенициллиновом флаконе), отсутствуют дополнительные манипуляции с пробой (переливание, фильтрование, обезвоживание экстракта и пр.). Сходимость результатов анализа в данном случае определяется в основном этапом отделения (декантации) экстракта с поверхности льда и прежде всего различием в его поликристалличности в параллельных определениях:

в микротрещинах теряется некоторая доля экстракта за счёт втягивания под действием капиллярных сил. Вместе с тем эксперимент показал, что объёмы получаемых экстрактов в параллельных определениях относительно стабильны. Масса эфирного экстракта в опыте (10 мл пробы и 1,5 мл экстрагента этоксиэтана), получаемая при исследовании водопроводной воды, составляла  $0,39 \pm 0,03$  г, морской –  $0,34 \pm 0,04$  г, сточной –  $0,27 \pm 0,04$  г. Таким образом, относительная погрешность в объёме получаемого экстракта не превышает 15%. Следует добавить, что в указанную погрешность результатов анализа входит также сходимость данных хроматографического определения токсикантов, поэтому, на наш взгляд, вполне допустимо на этапе пробоподготовки ограничиться однократной процедурой ЭВЦ.

Следует отметить, что разработанный метод протестирован участием лаборатории в программах межлабораторных сравнительных испытаний в 2022 и 2023 гг. Результаты приведены в табл. 2.

Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что разработанный метод определения ХОП в воде удовлетворительно отвечает требованиям точности. Используемый в программах критерий качества выполненных измерений Z-индекс не превысил 1, что позволяет рекомендовать предлагаемую методику к внедрению в лабораторную практику.



**Рис. 3.** Хроматограмма экстракта воды локальной очистной системы частной гостиницы, полученного однократной процедурой ЭВЦ, с добавлением ДДТ, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ (содержание 1 мкг/л каждого). Условия пробоподготовки: объём пробы – 10 мл, экстрагента – 1,5 мл, длительность 20 мин при скорости вращения ротора 2000 об./мин и температуре минус  $29 \pm 2^\circ\text{C}$ .

**Fig. 3.** Chromatogram of the extract household waste water of the local treatment system of a private hotel, obtained by a single EFC procedure with the addition of DDT, DDE, HCB and HCH isomers (content of 1 µg/L each). Sample preparation conditions: sample volume 10 ml, extractant 1.5 ml, duration 20 min at a rotor speed of 2000 rpm and temperature – (minus)  $29 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Таблица 2 / Table 2

**Результаты межлабораторных сравнительных испытаний определения ХОП в питьевой воде**

**The results of interlaboratory comparative tests for the determination of OChPs in drinking water**

Провайдер программы Program Provider	Аналит Analyte	Найдено, мкг/л Was determined, µg/L	Приписанное значение, мкг/л Assigned value, µg/L	Z-индекс Z-index
ЗАО «РОСА», 2022 г. CJSC ROSA, 2022	Дихлордифенилтрихлорэтан, сумма изомеров Dichlorodiphenyltrichlorethan, isomers sum	2.20 ± 0.66	2.00 ± 0.06	0.51
	Гексахлорбензол / Hexachlorobenzene	2.03 ± 0.61	2.50 ± 0.06	0.99
ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора, 2023 г. Federal Service for Supervision in Protection of the Rights of Consumer and Man Wellbeing (Rospotrebnadzor), 2023	Дихлордифенилтрихлорэтан Dichlorodiphenyltrichlorethan	0.20 ± 0.06	0.20 ± 0.06	0

В зависимости от типа исследуемого объекта разработанная методика определения указанных пестицидов в воде состоит из следующих процедур:

- для проведения ЭВЦ в две стеклянные виалы с герметично завинчивающимися крышками предварительно помещают  $0,2 \pm 0,02$  г хлорида натрия (в случае анализа морской или сточной воды NaCl не добавляют);
- в первую виалу помещают 10 мл дистиллированной воды (холостая проба), во вторую – аликвоту объёмом 10 мл из анализируемой пробы воды, тщательно перемешивают;
- герметично закрывают виалы завинчивающимися крышками, содержимое тщательно перемешивают до полного растворения соли (в случае анализа морской или сточной воды этого не требуется);
- в виалы добавляют по 1,5 мл этоксиэтана, герметично закрывают завинчивающимися крышками, вновь интенсивно встряхивают в течение 1 мин до образования мелкодисперсной эмульсии;
- убедившись, что массы виал различаются не более чем на 0,5 г, пробы помещают в диаметрально противоположные посадочные места ротора криоэкстрактора и проводят процедуру ЭВЦ при температуре минус  $29 \pm 2^\circ\text{C}$  со скоростью вращения ротора 2000 об./мин в течение 20 мин;
- по окончании образующиеся на поверхности льда эфирные экстракты полностью сливают в две другие виалы с крышками или пенициллиновые флаконы с полиэтиленовыми пробками, отмечая «холостую» и анализируемую пробы;

- осторожно упаривают растворитель досуха спринцовкой или воздухом от компрессора (например, применяемого для аэрации воды в аквариуме), не допуская разбрызгивания;
- сухие остатки растворяют в 0,2 мл гексана (для снижения предела обнаружения ХОП можно растворить в меньшем объёме растворителя) и проводят их исследование с помощью ГХ-ЭЗД;
- расчёт содержания каждого из обнаруженных пестицидов в пробе анализируемой воды  $X$ , мкг/л, с использованием калибровочных зависимостей выполняют по формуле, вычитая, если есть, площадь хроматографического максимума пика, совпадающего со временем выхода определяемого ХОП в «холостой» пробе (поправка на чистоту реактива):

$$X_{пр} = \frac{A_{пр} \cdot V_1 \cdot 100}{(V_2 \cdot V_3 \cdot R)}$$

где  $A_{пр}$  – масса найденного пестицида во введённой в инжектор хроматографа пробе, установленная по калибровочному графику, мкг;  $V_1$  – объём экстракта пробы перед этапом хроматографирования (0,0002), л;  $V_2$  – объём аликвоты (дозы) экстракта пробы, введённый в инжектор хроматографа, л;  $V_3$  – объём анализируемой пробы (0,01 л), взятой на ЭВЦ, л;  $R$  – степень извлечения пестицида, указанная в табл. 1, %.



## Заключение

Авторами разработана методика быстрого количественного определения хлорорганических пестицидов и их метаболитов в воде, в том числе питьевой, морской и сточной бытовой. Этап предварительной подготовки проб к газохроматографическому исследованию основан на способе экстракционного вымораживания в условиях центрифугирования образца. За счёт простоты и скорости пробоподготовки общее время анализа одной пробы не превышает одного часа, в том числе этап подготовки пробы – менее 0,5 ч. Метод отвечает требованиям санитарно-гигиенического контроля по пределу обнаружения, обеспечивая определение ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХБ и изомеров ГХЦГ ниже установленных ПДК. Обладает относительно высокой сходимостью в параллельных определениях. Перспективы применения разработанной методики анализа связаны с расширением перечня определяемых токсикантов.

К преимуществам предложенной методики можно отнести следующие:

- пробоподготовка осуществляется в одну стадию, без каких-либо дополнительных манипуляций с пробой и экстрактом, в том числе без фильтрования, обезвоживания и пр.;
- процедура проста, отсутствуют дополнительные требования к квалификации специалиста;
- обладает универсальностью, так как последовательность действий процедуры анализа практически аналогична для питьевой, морской и сточной бытовой воды;
- невысокая стоимость расходных материалов, химической посуды и реактивов (отсутствие осушителей, фильтров, дополнительных материалов);
- отвечает требованиям «зелёной химии», поскольку отсутствует необходимость специальной утилизации материалов и отходов (полимерных и иных) в отличие, например, от твердофазной экстракции, минимален объём экстрагента;
- пробоподготовка к стадии ГХ-ЭЗД исследования проводится при отрицательных температурах, что способствует улучшению условий труда и соблюдению техники безопасности, так как значительно уменьшается летучесть растворителей и компонентов исследуемой пробы.

## Литература

(п.п. 6–13, 17, 18, 20–22 см. References)

1. Кузьмин С.В., Добрева Н.И., Федорова Н.Е. Безопасность пищевой продукции, предназначенной для детей: остаточные количества пестицидов (Обзор литературы). *Гигиена и санитария*. 2021; 100(9): 985–90. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-985-990> <https://elibrary.ru/xthywo>
2. Рахманян Ю.А., Онищенко Г.Г. Гигиеническая оценка питьевого водоснабжения населения Российской Федерации: проблемы и пути рационального их решения. *Гигиена и санитария*. 2022; 101(10): 1158–66. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-10-1158-1166> <https://elibrary.ru/hkiarc>
3. Ежегодник «Мониторинг пестицидов в объектах природной среды Российской Федерации в 2010 году». Обнинск: Тайфун; 2011.
4. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия; 1987.
5. Лаврик Е.П., Трухина Г.М., Кравченко А.Г., Высотин С.А., Высотина А.Т., Дмитриева Н.А. Санитарно-эпидемиологические особенности рекреационного водопользования Туапсинского района Краснодарского края. *Гигиена и санитария*. 2021; 100(9): 910–6. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-910-916> <https://elibrary.ru/casufe>
14. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. Том 1. М.: Колос; 1992: 11–25.
15. Руденко Б.А., ред. 100-лет хроматографии. М.: Наука; 2003.
16. Бекхтерев В.Н. Способ извлечения органических веществ из водных сред экстракционным вымораживанием в поле центробежных сил. Патент РФ № 2564999; 2015.
19. Бекхтерев В.Н. Экстракционное вымораживание карбоновых кислот из водного раствора в ацетонитрил в условиях действия поля центробежных сил. Сорбционные и хроматографические процессы. 2015; 15(5): 683–92. <https://elibrary.ru/uqexub>

## References

1. Kuz'min S.V., Dobreva N.I., Fedorova N.E. Safety of food products intended for children: residual amounts of pesticides (literature review). *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2021; 100(9): 985–90. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-985-990> <https://elibrary.ru/xthywo> (in Russian)
2. Rakhmanin Yu.A., Onishchenko G.G. Hygienic assessment of drinking water supply of the population of the Russian Federation: problems and the way their rational decision. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2022; 101(10): 1158–66. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2022-101-10-1158-1166> <https://elibrary.ru/hkiarc> (in Russian)
3. Yearbook «Monitoring of Pesticides in the Natural Environment of the Russian Federation in 2010» [Ezhegodnik «Monitoring pestitsidov v ob'ekтах prirodnoi sredy Rossiiskoi Federatsii v 2010 godu»]. Obninsk: Taifun; 2011. (in Russian)
4. Mel'nikov N.N. Pesticides. Chemistry, Technology and Application [Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya i primeneniye]. Moscow: Khimiya; 1987. (in Russian)
5. Lavrik E.P., Trukhina G.M., Kravchenko A.G., Vysotin S.A., Vysotina A.T., Dmitrieva N.A. Sanitary and epidemiological features of recreational water use of the Tuapse district of the Krasnodar region. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2021; 100(9): 910–6. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-910-916> <https://elibrary.ru/casufe> (in Russian)
6. Koning S., Janssen H.G., Brinkman U.A.Th. Modern methods of sample preparation for GC analysis. *Chromatographia*. 2009; 69(1): 33–78. <https://doi.org/10.1365/s10337-008-0937-3>
7. Matkovich C.E., Christian G.E. Salting-out of acetone from water-basis of a new solvent extraction system. *J. Anal. Chem.* 1973; 45(11): 1915–21. <https://doi.org/10.1021/ac60333a023>
8. Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Gorbunova M.V., Tolmacheva V.V., Zolotov Yu.A. Homogeneous liquid microextraction of organic compounds. *J. Anal. Chem.* 2020; 75(11): 1371–83. <https://doi.org/10.1134/s1061934820110052>
9. Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V. Liquid extraction of organic compounds into a drop. Review of reviews. *J. Anal. Chem.* 2021; 76(8): 907–19. <https://doi.org/10.1134/s1061934821080049>
10. Raynie D.E. Modern extraction techniques. *J. Anal. Chem.* 2010; 82(12): 4911–6. <https://doi.org/10.1021/ac101223c>
11. Ballesteros-Gomez A., Rubio S. Recent advances in environmental analysis. *J. Anal. Chem.* 2011; 83(12): 4579–613. <https://doi.org/10.1021/ac200921j>
12. Tsiuz G.I. Development of methods of concentration of microcomponents in Russia (1991–2010). *J. Anal. Chem.* 2011; 66(11): 1020–8. <https://doi.org/10.1134/s1061934811110141>
13. Fedotov P.S., Malofeeva G.I., Savonina E.Yu., Spivakov B.Ya. Solid-phase extraction of organic substances: non-traditional methods and approaches. *J. Anal. Chem.* 2019; 74(3): 205–12. <https://doi.org/10.1134/s1061934819030043>
14. Klisenko M.A., Kalinina A.A., Novikova K.F., Khokhol'kova G.A. Methods for Determining Trace Amounts of Pesticides in Food, Feed and the Environment: Handbook. Volume 1 [Metody opredeleniya mikrokolichestv pestitsidov v produktakh pitaniya, kormakh i vnesheinei srede: Spravochnik. Tom 1]. Moscow: Kolos; 1992: 11–25. (in Russian)
15. Rudenko B.A., ed. 100 Years of Chromatography [100-let khromatografii]. Moscow: Nauka; 2003. (in Russian)
16. Bekhterev V.N. Method of extracting organic substances from aqueous media by extractive freezing-out in the field of centrifugal forces. Patent RF №2564999; 2015. (in Russian)
17. Bekhterev V.N. A method of recovery of organic substances from aqueous media by freeze-out extraction under the action of centrifugal force. Patent EPO No. 3357873; 2019.
18. Bekhterev V.N. Extractive freezing-out with centrifugation is a new technology of sample preparation in chemical analysis using the example of organic bases. *J. Anal. Chem.* 2021; 76(9): 1106–10. <https://doi.org/10.1134/s1061934821090021>
19. Bekhterev V.N. Extractive freezing-out of carbonic acids from aqueous solution into acetonitrile under conditions of action of a field of centrifugal forces. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 683–92. <https://elibrary.ru/uqexub> (in Russian)
20. Bekhterev V.N. Extractive freezing-out of caffeine from aqueous solutions under the action of a field of centrifugal forces. *J. Anal. Chem.* 2020; 75(9): 1103–7. <https://doi.org/10.1134/s1061934820090051>
21. Bekhterev V.N. Freeze-out extraction of monocarboxylic acids from water into acetonitrile under the action of centrifugal forces. *Russian J. Physical Chem. A*. 2016; 90(10): 2055–9. <https://doi.org/10.1134/s0036024416100046>
22. Bekhterev V.N. Express gas chromatographic determination of phenol and cresols in water by extractive freezing-out. *J. Anal. Chem.* 2023; 78(6): 776–82. <https://doi.org/10.1134/s1061934823040056>

Original article

### Информация об авторах

**Бехтерев Виктор Николаевич**, доктор хим. наук, врач-лаборант, Сочинский филиал Центра гигиены и эпидемиологии в Краснодарском крае, 354000, Сочи, Россия. E-mail: vic-bekhterev@yandex.ru

**Мищенко Ирина Витальевна**, зав. отд., Сочинский филиал Центра гигиены и эпидемиологии в Краснодарском крае, 354000, Сочи, Россия. E-mail: sochi\_fguz\_lab@mail.ru

**Комарова Наталья Сергеевна**, главный врач, Сочинский филиал Центра гигиены и эпидемиологии в Краснодарском крае, 354000, Сочи, Россия. E-mail: sochi\_fguz\_lab@mail.ru

### Information about the authors

**Viktor N. Bekhterev**, DSci. (chemistry), Laboratory Physician, Sochi Branch of the Center for Hygiene and Epidemiology in Krasnodar Territory, Sochi, 354000, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-5816-9624> E-mail: vic-bekhterev@yandex.ru

**Irina V. Mishchenko**, Head of the Laboratory, Sochi Branch of the Center for Hygiene and Epidemiology in the Krasnodar Territory, Sochi, 354000, Russian Federation E-mail: sochi\_fguz\_lab@mail.ru

**Natalia S. Komarova**, Chief Physician, Sochi Branch of the Center for Hygiene and Epidemiology in the Krasnodar Territory, Sochi, 354000, Russian Federation E-mail: sochi\_fguz@mail.ru