

Министерство рыбного хозяйства СССР

АЗОВО-ЧЕРНОМОРСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МОРСКОГО РЫБНОГО ХОЗЯЙСТВА И ОКЕАНОГРАФИИ (АЗЧЕРНИРО)

УДК 664.951.019:639.28

№ гос. регистрации

01826016552

Инвентарный №

"Для служебного пользования"

экз. № 4



УТВЕРЖДАЮ:

В. Д. Спиридонов

20 декабря 1982 г.

1982 г.

О Т Ч Е Т

о научно-исследовательской работе

Изучение содержания тяжелых металлов и пестицидов в криле

МАТЕРИАЛЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ УРОВНЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
И ПЕСТИЦИДОВ В КРИЛЕ

(промежуточный этап)

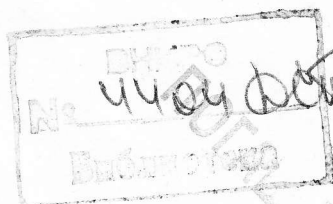
Зам. директора по научной
работе, к. т. н.

О. И. Саковец

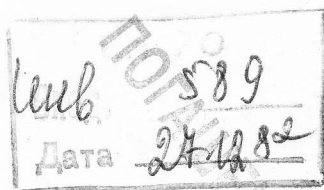
Руководитель темы,
ст. инженер

15.12.82

В. Н. Гефт



Керчь, 1982



СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

1. Старший инженер *ГЕФТ* ГЕФТ В.Н. (научное руководст-
15.12.822 во, раздел I, 3)
2. Инженер *АВДЕЕВА* АВДЕЕВА Т.М. (определение содер-
15.12.824 жания ртути, железа,
разд. 2, 3)
3. Нормоконтроль БЕЛОЗЕРОВА Н.М.

РЕФЕРАТ

Отчет: 24 стр., 9 табл., 1 рис., 7 источников.

Антарктический криль, ртуть, железо, кадмий, пестициды, уровень содержания тяжелых металлов.

Объектом исследования явился криль, выловленный в районе моря Содружества в январе 1982 г.

Цель работы - определение уровня содержания тяжелых металлов и пестицидов в криле.

Были использованы дитизионовый, колориметрический методы определения ртути, железа, кадмия с применением спектрофотометра СФ-16, метод ТСХ определения пестицидов. Определено содержание ртути и железа в криле, проверены методики с целью рекомендации их в промышленности.

Уровень содержания тяжелых металлов устанавливался для определения максимально допустимой концентрации.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	<u>5</u>
1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА	<u>7</u>
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	<u>10</u>
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	<u>23</u>
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	<u>24</u>

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом промышленного и сельскохозяйственного производства в моря и океаны попадает огромное количество нефтепродуктов, тяжелых металлов, пестицидов, детергентов и других загрязняющих веществ. Загрязнение морей и океанов и их биологических ресурсов стало одной из острейших международных проблем.

Попавшие в море токсиканты перераспределяются в толще воды в результате физико-химического транспорта и биологического переноса в морской экосистеме. При этом живые организмы активно влияют на процессы накопления, переноса и трансформации токсикантов в морской среде (1).

В связи с проблемой загрязнения среды в настоящее время все большее внимание уделяется изучению токсического действия металлов и пестицидов на гидробионты.

В некоторых районах, подверженных антропогенному воздействию, возникла опасность существенного нарушения природного фона и соотношений металлов и пестицидов в окружающей среде, особенно водной.

Одним из основных загрязнителей морских вод являются хлорорганические пестициды, среди которых особое место занимает ДДТ. Многолетние применения в различных странах мира стойких хлорорганических пестицидов, особенно ДДТ и ГХЦГ, привело практически к повсеместному распространению и накоплению их в различных природных объектах - в почве, воде, донных отложениях и водных организмах. Кумуляция стойких пестицидов в органах гидробионтов и передача их по трофическим цепям являются дополнительными факторами, усугубляющими опасность загрязнения вод пестицидами как для воспроизводства биологических ресурсов водоемов, так и для здоровья человека, потребляющего в пищу рыбу (2).

Сведения о содержании и распределении микроэлементов в органах и тканях водных организмов интересны как с биохимической точки зрения (для понимания закономерностей биологической аккумуляции и переноса химических элементов в водной среде), так и с точки зрения изучения физиологических функций и роли металлов в процессах жизнедеятельности гидробионтов разных систематических групп.

Эти сведения могут служить также для дополнительной характеристики пищевой ценности промысловых организмов, обусловленной наличием в них жизненно важных для человека микроэлементов. Контроль уровней содержания ряда металлов в гидробионтах необходим в связи с усиливающимся загрязнением водной среды.

Содержание и распределение пестицидов и микроэлементов в промысловых объектах Мирового океана было предметом многочисленных исследований в нашей стране и за рубежом (3, 4, 5, 6, 7), что обусловлено большим промышленным значением ихтиофауны.

В настоящее время слабо изучено содержание пестицидов и микроэлементного состава пелагических планктонных ракообразных, особенно криля - *Euphasia superda*, который в последнее время приобретает возрастающее промышленное значение (6).

Целью исследований являлось определение содержания пестицидов (ДДТ и его метаболитов) и тяжелых металлов в криле для выяснения причин, обуславливающих наличие этих веществ в нем, и для установления соответствующих нормативов допустимого содержания в нем токсичных веществ.

В период с января по ноябрь 1982 года проводилось определение содержания тяжелых металлов (ртути, железа, кадмия) и пестицидов в криле, выловленном в районе моря Содружества. Проводились проверки методик по содержанию тяжелых металлов в других пищевых объектах (мороженой рыбе, моллюсках, консервах) с целью рекомендации этих методик в промышленности.

Материалы исследований передаются во ВНИРО для обобщений.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Объектом исследований явился криль, выловленный в р-не моря Содружества в январе 1982 г. Для унификации и проверки методик определения ртути, железа, кадмия в пищевых объектах использовались: рыба мороженая, соленая, консервы рыбные, мясо мидий. При определении содержания ртути и кадмия дитизоновым и колориметрическим методами применялся метод мокрого озоления, для железа - сухого озоления.

При мокром озолении навеску измельченного образца в 30 г помещают в колбу Кьельдаля с обратным холодильником, добавляют 10 мл 10% раствора персульфата калия, 30 мл смеси концентрированных азотной и серной кислот (1:1). Массу нагревают в течение 2 часов. После охлаждения содержимое колбы разбавляют до 200 мл дистиллированной водой и фильтруют через бумажный фильтр. Полученный минерализат используют для определения содержания ртути и кадмия.

При сухом озолении навеску измельченного образца в 1 г помещают в кварцевый тигель, подсушивают при нагревании, затем обугливают и озоляют в муфельной печи при температуре 450°C в течение 48 часов. После получения бурой золы ее смачивают разбавленной азотной кислотой (1:1). Полученный образец подсушивают и далее снова озоляют в муфельной печи до получения белой массы. Белую золу растворяют в 50 мл 1% раствора азотной кислоты и используют для дальнейших анализов. Дитизоновый метод определения содержания ртути основан на способности дитизона образовывать с ионами двухвалентной ртути комплекс, растворимый в хлороформе и других органических растворителях, раствор при этом окрашивается в желто-оранжевый цвет.

Раствор, полученный путем мокрого озоления помещают в делительную воронку, содержащую 50 мл раствора соленой кислоты (0,25 моль/литр), добавляем 5 мл 20% раствора гидроксиламина гидрохлорида, 10 мл раствора дитизона (5,5 мг дитизона растворяют в 1000 мл хлороформа, добавляют 10 мл этилового спирта), энергично встряхиваем в течение 1 мин. После расслоения жидкости хлороформную фазу переносят во вторую делительную воронку, содержащую 50 мл раствора соленой кислоты. Оставшийся в первой делительной воронке раствор еще раз экстрагируют 10 мл раство-

ра дитизона. Хлороформную фазу сливают во вторую воронку. Соединенные хлороформные экстракты промывают раствором соляной кислоты и количественно переносят в третью воронку, содержащую 50 мл раствора соляной кислоты, добавляют 5 мл 40% раствора бромида калия, в котором удалены следы металлов, встряхивают в течение 1 мин. для полного перевода ртути в водную фазу. После расслоения жидкости сливают хлороформный слой, водный слой промывают 10 мл хлороформа. В водную фазу добавляют 10 мл буферной смеси (Na_2HPO_4 , K_2CO_3), очищенной от следов металлов, приливают 10 мл раствора дитизона, встряхивают в течение 1 мин., хлороформный слой фотометрируют при длине волны 490 нм на спектрофотометре СФ-16. Количество ртути, соответствующее определенной оптической плотности, находят по градуировочному графику. Градуировочный график строят по показаниям оптической плотности определенных количеств стандартного раствора двуххлористой ртути и раствора дитизона.

Общее содержание ртути C (мг/кг) определяют по формуле

$$C = \frac{M_2 - M_1}{M}, \quad \text{где}$$

M_2 - содержание ртути в исследуемом растворе, соответствующее определенной оптической плотности, мкг;

M_1 - содержание ртути в контрольной пробе, мкг;

M - навеска образца, г.

Колориметрическое определение ртути основано на осаждении ртути иодидом меди из минерализата и последующем определении в виде тетра-иодомеркурата меди путем сравнения со стандартной шкалой.

В минерализат, полученный путем мокрого озоления, добавляют 10 мл 2,5 Н раствора серни^{сто}кислого натрия, затем для осаждения ртути - 10 мл взвеси иодида меди. Через 1 час полученный осадок переносят на увлажненный фильтр, промывают сначала 1% раствором серни^{сто}кислого натрия, затем 50 мл смеси ацетона с 1% раствором серни^{сто}кислого натрия, и, наконец 1% раствором серни^{сто}кислого натрия до pH не менее 5. Затем осадок на фильтре обрабатывают определенным объемом 0,35% раствора иода.

К аликватной части полученного фильтрата в пробирке добавляют 3 мл свежеприготовленного составного раствора (1 объем 10% раствора серни^{сто}кислой меди и 5 объемов 2,5 Н раствора сер-

нистокислого натрия), закрывают пробками и перемешивают. Количественное определение ртути производят через 15 мин. путем визуального сравнения цвета осадка в пробирке пробы со стандартной шкалой. Для этого жидкость осторожно переносят на пробку, а цвет осадка на дне пробирки сравнивают с цветом осадка стандартов.

Стандартную шкалу готовят следующим образом: в пробирки вносят точное количество стандартного раствора ртути, приготовленного из хлористой ртути, затем добавляют 0,25% раствор иода до определенного объема и 3 мл свежеприготовленного составного раствора, тщательно перемешивают.

Содержание ртути C (мг/кг) определяют по формуле

$$C = \frac{A \cdot V}{V_1 \cdot M}, \text{ где}$$

- A - количество ртути в анализируемом образце, определенное по стандартной шкале, мкг;
 V - объем 0,35% раствора иода, использованного для обработки осадка на фильтре, мл;
 V_1 - объем аликвотной части анализируемой пробы, взятой для колориметрирования, мл;
 M - навеска образца, г.

Колориметрический метод определения содержания железа основан на образовании комплексного соединения красного цвета при взаимодействии двухвалентного железа с о-фенантролином.

В аликвотную часть минерализата, полученного путем сухого озоления добавляют 10 мл раствора солянокислого гидроксилamina (10 г солянокислого гидроксилamina в 300 мл дистиллированной воды), 1 мл 0,25% раствора о-фенантролина, 10 мл 18% раствора уксуснокислого аммония, оставляют на 15 мин., далее раствор колориметрируют при длине волны 508 нм на спектрофотометре СФ-16.

Градуировочный график готовят на стандартных растворах железа, полученных из соли Мора.

Содержание железа C (мг/кг) определяют по формуле):

$$C = \frac{A \cdot V \cdot 1000}{V_1 \cdot M \cdot 1000}, \text{ где}$$

- A - содержание железа в аликвотной пробе, найденное по градуировочному графику, мкг;

- V – общее количество минерализата, мл;
 V_1 – количество минерализата, взятое на анализ, мл;
 M – масса продукта, г.

Хроматографирование пестицидов было проведено на пластинке "Silufol" ИV -254, подвижный растворитель – 1% раствор ацетона в гексане. После хроматографирования пластинку орошают проявляющим реактивом (0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, добавляют 7 мл гидроокиси аммония, доводят объем до 100 мл ацетоном) и подвергают действию $УФ$ – света (лампа ПРК-4). Пестициды из криля экстрагируют так: 5 г криля перемешивают с 20 г безводного сернокислого натрия до получения рассыпчатой массы, затем заливают 50 мл смеси гексан-ацетон (1:1) и встряхивают в течение часа. После этого смесь отфильтровывают, растворитель упаривают в вакууме, сухой остаток растворяют в 20 мл гексана и вносят на колонку с силикагелем для извлечения пестицидов из липидов (в стеклянную колонку 450 x 20 мм помещают 500 мг обезжиренной ваты и засыпают 70 см³ силикагеля ЛСД 254). Пестициды элюируют 100 мл смеси бензола с гексаном в соотношении 3:8. Элюат концентрируют до минимального объема и наносят на пластинку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами выполнена работа по определению содержания ртути дитизионовым, колориметрическим методами, кадмия-дитизионовым, железа-колориметрическим методом.

Прежде всего стояла задача проверки методик дитизионового и колориметрического методов, разработанных ВНИРО – Всесоюзный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии, институтом питания АМН СССР, ВНИИ В и В "Магарач" с целью уточнения и рекомендации их промышленности для массовых анализов.

Проверка дитизионового метода определения ртути была проведена на пищевых объектах: мидии Керченского пролива, консервы рыбные в томатном соусе, рыба мороженая. На каждом объекте проводилось 9 определений. Среднее содержание ртути в мясе мидий составляет $(0,1194 \pm 0,0419)$ мг/кг. Из 9 определений только 6 дали результаты, в трех случаях произошло обесцвечивание раствора дитизона.

Таблица 3.1

Результаты определения содержания ртути дитизионовым методом

Объект: мидии Керченского пролива

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность (%) ($\frac{t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$)
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Ртуть	0,0951	0,1194	0,0243	0,00059049	0,0125	2,571	$\pm 0,0419$	0,1194 \pm $\pm 0,0419$	35,09
		0,1276		0,0082	0,00006724					
		0,1280		0,0086	0,00007396					
		0,1198		0,0004	0,00000016					
		0,1398		0,0204	0,00041616					
		0,1061		0,0133	0,00017689					

Погрешность этих определений составляет 35,09%.

Результаты определения содержания ртути в консервах можно разделить на 2 группы. В первую группу вошли определения с большими значениями содержания ртути, в среднем составляющие 0,2226 мг/кг, во вторую группу - с меньшими значениями, составляющими в среднем 0,1137 мг/кг.

Среднее содержание ртути в криле дитизионовым методом составляет $(0,2187 \pm 0,0479)$ мг/кг.

В данной серии анализов проводились определения содержания ртути с добавлением известных ее количеств в пробу криля. В пробу добавлено по 4 мкг ртути, обнаружено 10 мкг и 10,75 мкг ртути, добавлено 5 мкг ртути, обнаружено 14 мкг ртути. Следовательно в данных пробах криля содержится в среднем 7 мкг ртути, или 0,210 мг/кг.

При определении содержания ртути в рыбе мороженой дитизионовым методом происходило обесцвечивание дитизона.

Необходимо отметить, что определению кадмия дитизионовым методом предшествует огромная работа по очистке и подготовке реактивов. Однако сам метод обладает настолько низкой чувствительностью, что даже не было получено каких-либо результатов для построения градуировочного графика.

Следует отметить низкую чувствительность дитизионовых методов определения ртути и кадмия, а, следовательно, большой разброс результатов определений и трудоемкость этих методов.

Колориметрическим методом была определена ртуть в рыбе соленой, консервах рыбных, криле. Среднее содержание ртути в хеке соленом составляет $(0,0952 \pm 0,0212)$ мг/кг, в ставриде соленой $(0,0578 \pm 0,0153)$ мг/кг, в консервах рыбных в томатном соусе $(0,0714 \pm 0,0228)$ мг/кг, в криле - $(0,0762 \pm 0,0168)$ мг/кг.

Колориметрический метод определения ртути отличается простотой выполнения анализов, единственный субъективный фактор - это визуальное сравнение исследуемых проб со стандартной шкалой, кроме того, необходимо подчеркнуть, что стандартную шкалу необходимо готовить непосредственно перед определением содержания ртути в образцах.

Среднее содержание железа колориметрическим методом в хеке мороженом составляет $(44,05 \pm 2,75)$ мг/кг, в криле - $(30,09 \pm 3,07)$ мг/кг.

Таблица 3.2

Результаты определения содержания ртути дитизионовым методом

Объект: консервы в томатном соусе

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность $\frac{t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
I гр.	Ртуть	0,2849	0,2226	0,0623	0,0038812	0,0635	3,182	$\pm 0,2021$	$0,2226 \pm$	90,79	
		0,2214		0,0012	0,000000144						$\pm 0,2021$
		0,1880		0,0346	0,0011971						
		0,1961		0,0265	0,0007022						
II гр.		0,0896	0,1137	0,0241	0,0005808	0,04397	2,776	$\pm 0,1221$	$0,1137 \pm$	54,83	
		0,1278		0,0141	0,0001988						$\pm 0,1221$
		0,1136		0,0001	0,00000001						
		0,0979		0,0157	0,0002464						
		0,1396		0,0259	0,0006708						

Таблица 3.3

Результаты определения содержания ртути дитизионовым методом

Объект: криль

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность ($\frac{\% t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$)
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	Ртуть	0,2410 0,2072 0,2434 0,2660 0,2073 0,1889 0,1905 0,2188 0,2056	0,2187	0,0223 0,0115 0,0247 0,0473 0,0114 0,0298 0,0282 0,0001 0,0131	0,00049729 0,00013225 0,00061009 0,00022373 0,00012996 0,00088804 0,00079524 0,00000001 0,00017161	0,02076	2,306	$\pm 0,0479$	0,2187 \pm $\pm 0,0479$	21,90

Таблица 3.4

Результаты определения содержания ртути колориметрическим методом

Объект: хек соленый

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность % $\frac{t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Ртуть	0,0963 0,0937 0,1084 0,0941 0,1055 0,0821 0,0824 0,0924 0,1020	0,0952	0,0011 0,0015 0,0132 0,0011 0,0103 0,0131 0,0128 0,0028 0,0068	0,00000121 0,00000225 0,00017424 0,00000121 0,00010609 0,00017161 0,00016384 0,00000784 0,00004524	0,009182	2,306	$\pm 0,0212$	0,0952 \pm $\pm 0,0212$	22,27

Таблица 3.5

Результаты определения содержания ртути колориметрическим методом

Объект: ставрида соленая

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность % ($\frac{t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$)
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	Ртуть	0,0530	0,0578	0,0048	0,00002304	0,006635	2,306	$\pm 0,0153$	0,0578 \pm $\pm 0,0153$	26,47
		0,0550		0,0028	0,00007840					
		0,0658		0,0080	0,00006400					
		0,0636		0,0058	0,00003364					
		0,0559		0,0019	0,00003610					
		0,0613		0,0035	0,00001225					
		0,0532		0,0046	0,00002116					
		0,0527		0,0051	0,00002601					
		0,0602		0,0024	0,00005760					

Таблица 3.6

Результаты определения содержания ртути колориметрическим методом

Объект: консервы рыбные в томате

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность % $\frac{t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	Ртуть	0,0864 0,0638 0,0823 0,0639 0,0836 0,0655 0,0677 0,0629 0,0665	0,0714	0,0150 0,0076 0,0109 0,0075 0,0122 0,0059 0,0037 0,0085 0,0049	0,000225 0,00005776 0,00011881 0,00005625 0,00014884 0,00003481 0,00001369 0,00007225 0,00002401	0,009691	2,306	$\pm 0,0223$	0,0714 \pm $\pm 0,0223$	31,23

Таблица 3.7

Результаты определения содержания ртути колориметрическим методом

Объект: криль

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность % ($\frac{t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$)
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	Ртуть	0,0827 0,0720 0,0836 0,0649 0,0834 0,0782 0,0657 0,0768 0,0787	0,0762	0,0065 0,0042 0,0074 0,0071 0,0114 0,0062 0,0063 0,0048 0,0057	0,00004225 0,00001764 0,00005476 0,00005041 0,00012996 0,00003844 0,00003969 0,00002304 0,00003249	0,007314	2,306	$\pm 0,0168$	0,0762 \pm $\pm 0,0168$	22,04

Колориметрический метод определения железа очень прост в выполнении анализов, обладает высокой чувствительностью, имеет небольшую погрешность определений.

Нами была выполнена работа по хроматографии экстрактов пестицидов из криля в тонком слое. На пластинке после хроматографирования и облучения УФ-светом проявляется 6 пятен. Мы не преследовали цели идентифицировать все пятна, перед нами стояла задача экстрагировать пестициды из криля, очистить их методом колоночной хроматографии и проверить их наличие в криле. Чтобы подтвердить наличие пестицидов на хроматографической пластинке, нами были выбраны 2 свидетеля: с наименьшим $R_f = 0$ - это ГХЦГ (1, 2, 3, 4, 5, 6 - гексахлорциклогексан) и наибольшим $R_f = 0,74$ - ДДТ (4,4' - дихлордифенилтрихлорметилметан).

Качественный анализ методом ТСХ показал, что в крилевом экстракте на старте остается пятно - это ГХЦГ, далее следуют еще 4 пятна, и пятно, соответствующее ДДТ имеет $R_f = 0,74$.

Таблица 3.8

Результаты определения содержания железа колориметрическим методом

Объект: хек мороженный

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность $\left(\frac{t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}} \right)$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
I	Железо	41,58	44,05	2,47	6,1009		2,306	$\pm 2,75$	44,05 $\pm 2,75$	6,24
		44,00		0,05	0,0025	1,1924				
		45,00		0,95	0,9025					
		43,56		0,49	0,2401					
		45,63		1,58	2,4964					
		43,56		0,49	0,2401					
		45,00		0,95	0,9025					
		44,55		0,50	0,2500					
		43,56		0,49	0,2401					

Таблица 3.9

Результаты определения содержания железа колориметрическим методом

Объект: криль

№ пробы	Определяемый элемент	Количество определений в пробе (n) и их значение (мг/кг)	Среднее арифметическое значение (\bar{x})	Стандартное отклонение (S)	Дисперсия (S^2)	Ошибка стандартного отклонения ($S_{\bar{x}}$)	Параметр (t)	Точность опыта ($\pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Доверительный интервал ($\bar{x} \pm t_p \cdot S_{\bar{x}}$)	Погрешность ($\frac{t_p \cdot S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$)
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	Железо	28,71	30,09	1,38	1,9044	1,3338	2,306	3,07	30,09 \pm 3,07	10,20
		28,43		1,66	2,7556					
		30,09		0	0					
		30,09		0	0					
		31,68		0,59	2,5281					
		28,71		1,38	1,9044					
		29,80		0,29	0,0841					
		31,68		1,59	2,5281					
		31,68		1,59	2,5281					



1

2

3

Хроматограмма пестицидов, выделенных из криля.

1 - ГХЦГ

2 - экстракт пестицидов из криля

3 - ДДТ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена работа по проверке дитизиновых и колориметрических методов определения ртути, железа, кадмия. Колориметрический метод определения железа обладает высокой чувствительностью, дает небольшую погрешность, метод может быть рекомендован для массовых анализов в промышленности. Дитизиновым методом ртуть определить можно не во всех пищевых объектах, в некоторых случаях происходит обесцвечивание дитизона, кроме того, дитизиновый метод дает завышенное содержание ртути. В отличие от дитизинового колориметрический метод работает на всех пищевых объектах и, несмотря на невысокую точность определения, может быть рекомендован для массовых анализов.

Определены содержания ртути и железа в криле. Среднее содержание ртути в криле дитизиновым методом составляет $(0,2187 \pm 0,0479)$ мг/кг, колориметрическим - $(0,0762 \pm 0,0168)$ мг/кг, среднее содержание железа колориметрическим методом - $(30,09 \pm 3,07)$ мг/кг.

Была проведена подготовка проб для определения пестицидов методом газовой хроматографии, методом тонкослойной хроматографии показано наличие в криле хлорорганических пестицидов. Для установления максимально допустимого уровня токсичных тяжелых металлов и пестицидов дитизиновые, колориметрические методы определения тяжелых металлов и метод тонкослойной хроматографии для пестицидов не обладают достаточной точностью, поэтому работы необходимо продолжать атомно-адсорбционным методом и методом газовой хроматографии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Патин С.А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана.- Изд. Пищевая промышленность, М., 1979, с.304.

2. Теоретические вопросы водной токсикологии.- Изд. "Наука", Ленинградское отделение, Л., 1981, с.216.

3. Рябинин А.И., Романов А.С., Мирошниченко М.М. Определение ртути в морской воде в экспедиционных условиях, ЖАХ.- том XXXI, вып.2, 1976, с. 21-24

4. Виткун Р.А., Полуэктов Н.С., Зелюкова Ю.В. Аскорбиновая кислота как восстановитель при бесплатном атомно-абсорбционном определении ртути. ЖАХ.- т. XXIX, вып.4, 1974, с. 14-15

5. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. - Изд. Колос, М., 1977, с.188

6. Патин С.А., Морозов Н.П. Микроэлементы в морских организмах и экосистемах.- Изд. Легкая и пищевая промышленность, М., 1981, с.153.

7. *Kenneth T. Rosewell and Brull E. Baker,
A method for confirming organochlorine
pesticide residues in wildlife.
Bull. Environm. Contam. Toxicol, 21, 1979,
p. 470-477.*