EKOLOGIK MONITORINGDA GAZ XROMATOGRAFIYASIDAN FOYDALANISH: TUPROQDAGI POLIXLORBIFENILLARNI TAHLIL QILISH

N.A. Toshkuvatova
Zarmed Universiteti, Samarqand, O'zbekiston
E-mail: nodira.toshkuvatova@gmail.com
N.K. Bobojonov
Sh. Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Biokimyo instituti, Samarqand, O'zbekiston

Annotatsiya. Mazkur tadqiqotda standart eritmalar va tuproq ekstrakt eritmalarida polixlorlangan bifenillar (PXB) izlarini tezkor aniqlash uchun elektroximiyaviy va gaz xromatografik usullardan foydalanish imkoniyatlari ilk bor o'rganildi. Optimal tahlil sharoitlari tanlab olinib, gaz xromatografiyasi uchun tashuvchi gaz sifatida inert geliy (He) ishlatildi va oqim tezligi **0,5 ml/min** etib belgilandi. Tahlil jarayonida **0,1 mm** diametrli va **10 m** uzunlikdagi kapillyar kolonkalardan foydalanildi. PXB signaliga matritsaning ta'sirini baholashda **qo'shish usuli** va **kalibrlash egri chizig'i** qo'llanildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, **100 µg/ml**, **200 µg/ml** va **300 µg/ml** konsentratsiyadagi PXB eritmalarining qo'shilishi kuzatilayotgan signalga sezilarli ta'sir ko'rsatmagan. **Isooktanga asoslangan eritmalarda** 7 xil PXB kongenerlari uchun kalibrlash egri chiziqlari qurildi. Tadqiqot ob'ektlari sifatida **Samarqand viloyati Elektr ta'minoti hududi** va **Toshkent viloyati Chirchiq transformator zavodi** atrofidagi tuproq namunalari tanlab olindi. Tuproq namunalarida PXB miqdorini aniqlashda **gaz xromatografiyasi-ECD** va **L2000DX analizatori** dan foydalanildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, tuproq namunalari uchun PXB aniqlash chegarasi **0,06 µg/kg** etib belgilandi. Tuproq tarkibidagi mikroelementlar (Ca, Na, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Cd, Fe, Mn, Cl^-) miqdori atom-absorbsiya va atom-ionizatsiya usullari yordamida o'rganildi. Metall ifloslanish darajasi past bo'lib, PXB va metall konsentratsiyalari o'rtasida sezilarli bog'liqlik aniqlanmadi. Olingan natijalar PXB va metallarning asosiy manbalari antropogen ekanligini ko'rsatdi. Mazkur tadqiqot natijalari atrof-muhit monitoringida PXB va metall ifloslanish darajasini baholashda muhim ahamiyatga ega.

Kalit so'zlar: ekologik monitoring, gaz xromatografiyasi, polixlorbifenillar (pxb), tuproq ifloslanishi, kimyoviy analiz, atrof-muhit nazorati, organik ifloslantiruvchilar, xromatografik tahlil, tahlil usullari, ekotoksikologiya

Аннотация. В данном исследовании впервые были изучены возможности использования электрохимических и газохроматографических методов для быстрого обнаружения следов полихлорированных бифенилов (ПХБ) в

ISSN 3030-3907

стандартных растворах и растворах почвенных экстрактов. Были выбраны оптимальные условия анализа с использованием инертного гелия (he) в качестве газа-носителя для газовой хроматографии и определена скорость потока 0,5 мл/мин. В процессе анализа использовались капиллярные колонки диаметром 0,1 мм и длиной 10 м. Метод сложения и калибровочная кривая использовались при оценке влияния Матрицы на сигнал печатной платы. Исследование показало, что добавление растворов ПХБ в концентрациях 100 мкг / мл, 200 мкг / мл и 300 мкг / мл не оказало значительного влияния на наблюдаемый сигнал. Были построены калибровочные кривые для 7 различных конгенеров печатных плат в растворах на основе изооктана. В качестве объектов исследования были отобраны образцы почвы в районе электроснабжения Самаркандской области и вокруг Чирчикского трансформаторного завода Ташкентской области. Газовая хроматография-ECD и анализатор L2000DX использовались для количественного определения ПХД в образцах почвы. Согласно исследованию, предел обнаружения ПХБ для образцов почвы был установлен на уровне 0,06 мкг/кг. Количество микроэлементов (Ca, Na, cu, Ni, PB, ZN, Co, CD, Fe, Mn, CL^{-}) в почве изучалось методами атомной абсорбции и атомной ионизации. Уровень металлического загрязнения был низким, и не было обнаружено значительной связи между концентрациями ПХД и металла. Результаты показали, что основные источники ПХБ и металлов являются антропогенными. Результаты этого исследования важны для оценки уровней загрязнения ПХД и металла в мониторинге окружающей среды.

Ключевые слова: экологический мониторинг, газовая хроматография, полихлорбифенилы (ПХБ), загрязнение почвы, химический анализ, экологический контроль, органические загрязнители, хроматографический анализ, методы анализа, экотоксикология

Annotation. In this study, the possibilities of using electrochemical and gas chromatographic methods for the rapid detection of traces of polychlorinated biphenyls (PXBS) in standard solutions and soil extract solutions were first studied. Optimal analysis conditions were selected and inert helium (He) was used as the carrier gas for gas chromatography and the flow rate was set at 0.5 ml/min. In the analysis process, capillary columns with a diameter of 0.1 mm and a length of 10 m were used. The addition method and calibration curve were applied to the PXB signal when evaluating the effect of the Matrix. The study found that the addition of PXB solutions at concentrations of 100 µg/ml, 200 µg/ml, and 300 µg/ml had no significant effect on the observed signal. Calibration curves have been constructed for 7 different PXB congeners in isooctane-based solutions. Samples

ISSN 3030-3907

of soil around the Samarkand region power supply area and the Chirchik transformer plant of Tashkent region were selected as research objects. Gas chromatography-ECD and l2000dx analyzer were used to quantify PXB in soil samples. According to the results of the study, the PXB detection limit for soil samples was set at 0.06 µg/kg. The content of trace elements (Ca, Na, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Cd, Fe, Mn, Cl^-) in the soil was studied using atom-absorption and atom-ionization methods. Metal contamination levels were low, and no significant correlation was found between PXB and metal concentrations. The results obtained showed that the main sources of PXB and metals are anthropogenic. The results of this study are important in assessing the level of PXB and metal contamination in environmental monitoring.

Keywords: environmental monitoring, gas chromatography, polychlorobiphenyls (pxb), soil pollution, chemical analysis, environmental control, organic pollutants, chromatographic analysis, analysis methods, ecotoxicology

Kirish

Biosferada mavjud bo‘lgan tirik organizmlar hayot faoliyati uchun atrof-muhitning ekologik holati muhim ahamiyat kasb etadi. Atrof-muhitga ta’sir ko‘rsatuvchi tabiiy (abiotik) va tirik (biotik) omillar miqdorining keskin o‘zgarishi tirik organizmlarning salomatligiga salbiy ta’sir ko‘rsatishi mumkin. Bu omillar orasida atmosferadagi havo asosiy o‘rinni egallaydi. Bugungi kunda sanoat tarmoqlarining kengayishi va texnologik jarayonlarning faollashuvi atmosferaning tabiiy tarkibiga salbiy ta’sir ko‘rsatmoqda. Atmosfera havosiga chiqayotgan zararli moddalardan biri sifatida chang va aerozollar ko‘rsatib o‘tiladi. XIX asrda sanoatlashuv jarayonlari natijasida atmosfera havosiga turli xildagi mayda zarrachalarning, xususan, aerozollarning chiqarilishi ortdi. O‘sha davrda aerozollar moddani tashkil qiluvchi eng mayda elementlardan biri sifatida ilmiy doiralarda katta e’tibor qozongan edi. Biroq keyinchalik kvant mexanikasi rivojlanib, radioaktivlik hodisasi ochilishi bilan olimlar yanada kichik zarrachalarni o‘rganishga o‘tib, aerozollarga qiziqish pasaydi. Shunga qaramay, Ikkinchi jahon urushidan so‘ng aerozollar bilan bog‘liq masalalar yana ilmiy tadqiqotchilarning diqqat markaziga tushdi. Bugungi kunda atmosferaga tushayotgan ko‘plab ifloslantiruvchi moddalarning ko‘rinishi aynan aerozol holatidadir yoki ular keyinchalik aerozollarga aylanadi. Polixlorbifenillar (PXB) o‘zining fizik va kimyoviy xossalari bilan ajralib turuvchi murakkab organik birikmalardir. Ular yuqori dielektriklik ko‘rsatkichiga ega bo‘lishi, issiqlik, kislota va ishqorlarga nisbatan barqarorligi, kimyoviy inertligi bilan tavsiflanadi. Mazkur xususiyatlar tufayli PXBlar elektr jihozlarida — transformatorlar va kondensatorlarda izolyatsion suyuqlik sifatida, sovutish va moylash vositalarida, shuningdek,

ISSN 3030-3907

gidravlik tizimlar uchun texnik suyuqlik sifatida keng qo‘llanilgan. Organik xlorli moddalarning yo‘q qilinishi ko‘pincha yoqib yuborish usuli orqali amalga oshiriladi, ammo bu usul katta energiya sarfini talab etadi va natijada yuqori toksik moddalardan biri bo‘lgan polixlorli dibenzodioksinlar hamda dibenzofuranlar hosil bo‘ladi. Shu boisdan, PXB va boshqa xlorli birikmalarni utilizatsiya qilish uchun samarali va ekologik xavfsiz texnologiyalarni ishlab chiqish dolzarb ilmiy-amaliy masalaga aylangan [1–17]. Shu munosabat bilan, O‘zbekiston Respublikasining “Turg’un xlororganik ifloslantiruvchi moddalar to‘g‘risidagi Stokgolm konvensiyasi”ni (Stokgolm, 2001-yil 22-may) ratifikatsiya qilgani (№ZRU-535, 08.05.2019) ekologik xavfsizlikni ta’minlash va atrof-muhitni himoya qilish borasida davlat tomonidan ko‘rilayotgan muhim choralardan biri hisoblanadi. Konvensiyaning asosiy vazifalaridan biri — qattiq saqlanuvchi organik ifloslantiruvchi moddalar inson salomatligiga va tabiatga ko‘rsatadigan zararli ta’sirini kamaytirishdan iborat. O‘zbekiston Respublikasining ushbu xalqaro hujjatga qo‘shilishi mamlakat hududida ekologik holatni yaxshilash, aholi salomatligi hamda flora va faunaning himoyasini ta’minlashga xizmat qiladi. Polixlorbifenillar — tarkibida xlor tutuvchi va uzoq saqlanuvchi organik ifloslantiruvchi moddalar toifasiga kiruvchi kimyoviy birikmalardan biridir. Bugungi kunda PXBlar O‘zbekiston Respublikasi Davlat ro‘yxatiga kiritilgan bo‘lib, ular Stokgolm va Roterdam konvensiyalarida xavfli moddalar sifatida belgilangan [2–4]. Mazkur ilmiy ishning asosiy maqsadi — Chirchiq transformator zavodi va Samarqand viloyatidagi elektr ta’minoti hududi atrofida polixlorbifenil (PXB) ifloslanishini o‘rganishdan iborat. Tadqiqot doirasida Samarqand viloyati va Chirchiq shahri Davlat ekologik nazorat organlari vakillari bilan hamkorlikda namunalarni olish ishlari tashkil etildi. Samarqand viloyatidagi Davlat ekologiya qo‘mitasi vakillari va Chirchiq transformator zavodining ekolog muhandisi ishtirokida zavod atrofi — ya’ni Chirchiq shahri (Toshkent viloyati) hududidan tuproq, suv cho‘kindilari va oziq-ovqat mahsulotlaridan namuna olish jarayonlari amalga oshirildi. Bundan tashqari, Samarqand viloyati markazidagi elektr ta’minoti ob’ekti atrofidagi to‘rtta yo‘nalish — janub, shimol, sharq va g‘arbiy tumanlar hududlaridan tuproq namunalari yig‘ib olindi. Shu bilan birga, Toshkent viloyatida joylashgan Chirchiq transformator zavodi atrofidan ham turli nuqtalardan tuproq namunalari olingan.

EKSPERIMENTAL QISM

1-rasmda ko‘rsatilgan gaz xromatografi qurilmasi 10 mKi 63Ni GC-ECD model 86/30 elektron tutib qoluvchi detektor bilan jihozlangan bo‘lib, ilgari [3,13] manbalarda tasvirlab o‘tilgan. Gaz xromatografi quyidagi qismlardan iborat: namunani kiritish bo‘limi, tashuvchi gaz ta’minoti, haroratni boshqarish tizimi,

ISSN 3030-3907

kapillyar kolonka, deteksiya (aniqlash) bo‘limi. Tajribalarda ishlatilgan kapillyar kolonkaning tavsifi quyidagicha: DN5, uzunligi — 10 metr, ichki diametri — 0,15 mm, qoplama (film) qalinligi — 0,1 mkm. Tajriba davomida qo‘llanilgan optimal shartlar quyidagicha: in’eksiya (namuna kiritish) nuqtasi harorati: 50°C; harorat ko‘tarilish tezligi: 6000°C/min; harorat 3200°C da 2 daqiqa ushlab turiladi; pechning harorat dasturi: 1200°C dan boshlanadi, 35°C/min tezlikda 2000°C ga yetkaziladi, so‘ng 30°C/min tezlikda 3000°C ga ko‘tariladi va 2 daqiqa shu haroratda ushlab turiladi; detektor harorati: 3200°C; tashuvchi gaz sifatida geliy (He) — azot aralashmasi ishlatilgan, oqim tezligi: 0,5 ml/min.



1-rasm Gaz xromatografi "MASTER"ning umumiy ko‘rinishi

Umumiy hisobda, o‘n xil joydan jami 36 ta kompozit tuproq namunasi yig‘ildi. Har bir hududda janubiy, shimoliy, g‘arbiy va sharqiy yo‘nalishlardan namunalar olindi. Har bir namunadan 0–10 sm, 10–20 sm va 20–30 sm chuqurliklarda tuproq olindi. Har bir kompozit namunani og‘irligi 400–500 g atrofida bo‘ldi. Namuna tayyorlash jarayonlari 2- va 3-rasmlarda ko‘rsatilgan. Namunalar belgilangan plastik paketlarga joylashtirildi. Katta bo‘laklar maydalandi va 1–1,5 mm o‘lchamdagi elakdan o‘tkazildi. Namlik miqdori nam tuproqda aniqlanadi. Tahlil uchun 50 g havo quritilgan tuproq maydalab tayyorlandi. Tuproq namunasi xlorofor bilan (hajmiy nisbatda 1:1) 4 soat davomida aralashtirildi. Tuproqdan xlorofor yordamida uch marta, har safar 50 ml dan ekstraksiya qilindi, har bir ekstraksiya jarayonida kolbani 10–15 daqiqa davomida silkitildi va keyin dam olishga qo‘yildi. Olingan ekstraktlar suvsiz natriy sulfat orqali distillatsiya kolbasiga quyildi. Suvli ekstraktlar ehtiyotkorlik bilan uzun huni orqali quyildi, har safar 30–50 ml dan uch marta qo‘shildi, va 5–10 ml dan silindrga aralashtirildi. Xloroforli ekstraktlar natriy sulfat orqali eritish kolbasiga quyildi. Distillatsiya 10–15 mm Hg bosim ostida, vannadagi harorat 40°C dan oshmasligi sharti bilan amalga oshirildi, erituvchi hajmi 2 ml gacha kamaytirildi.

ISSN 3030-3907

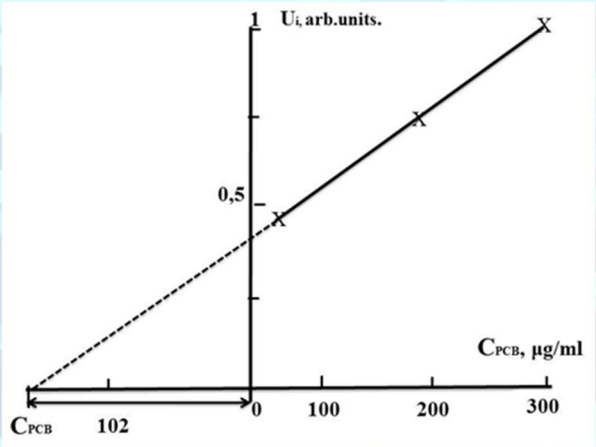


2-rasm Tuproq namunalari



3-rasm Tuproq namunalarini maydalash

Natijalar va muhokama. Umumiy aniqlash vaqti 10,2 daqiqani tashkil etdi. Standart PXB (polixlorbifenillar) tarkibini aniqlashda ushlanish vaqti quyidagicha bo‘ldi (C = 1 mg/l): 2.4.4' — 3,683 daqiqa; 2.2', 5.5' — 3,963 daqiqa; 2,2', 3,4,4', 5,5' — 4,697 daqiqa; PCB 2,2,3,4,5,5' — 5,237 daqiqa; 2,3'4'4' 5,5 — 5,427 daqiqa; 2.2' 4.4' 5.5' — 5,67 daqiqa. PXB birikmalarining 7 xil kongeneri (izomeri) uchun kalibrlash chiziqlari (kalibrovka grafigi) tuzildi va aniqlash chegaralari (deteksiya limitlari) baholandi. Olingan natijalar 2- va 3-jadvalda keltirilgan. Tajriba uchun 7 xil PXB konjenentining 1 ml ampulada, izooktan erituvchisidagi 100 mkg/ml konsentratsiyali standart eritmalari tayyorlandi



2-rasm Noma’lum polixlorbifenillar (PXB) kontsentratsiyasi Cx ni qo‘shimcha (additiv) usuli yordamida aniqlash

Xulosa

Polixlorbifenillarni (PXB) aniqlashda elektron ushlovchi detektor bilan jihozlangan gaz xromatografik usuldan foydalanildi. PXB izomerlarining turi bilan ularning ushlanish vaqti orasidagi bog‘liqlik tajriba asosida aniqlandi. Bu esa ekologik muammoning asosiy sabablarini tahlil qilish, ustuvor yo‘nalishlarni

ISSN 3030-3907

belgilash va shunga asoslangan holda milliy, mintaqaviy yoki global miqyosda qattiq saqlanuvchi organik ifloslantiruvchi moddalar chiqindilarini nazorat qilish, kamaytirish yoki yo‘q qilish choralarini ishlab chiqishga imkon beradi. Tadqiqot davomida **"Master" gaz xromatografi** yordamida standart eritmalarda PXBlarni aniqlash amalga oshirildi. 7 ta turdosh izomerlarni aniqlash va kalibrlash grafigini olish uchun C = 1 mg/l va 10 mg/l konsentratsiyadagi PXB standart eritmalari izooktanda tayyorlandi. Nazariy jihatdan 209 ta turdosh PXB izomeri mavjud bo‘lishi mumkin. Ularning ushlanish vaqti izomer turiga bog‘liqligi tajriba asosida isbotlandi. Gaz xromatografik tahlil yordamida PXBlarni standart eritmalarda va tuproq ekstraktlarida aniqlash imkoniyati o‘rganildi. Tuproq ekstraktlarida PXB aniqlash chegarasi **0,06 mkg/kg** ni tashkil etdi. Parallel aniqlash natijalarining o‘zaro yaqinligi nisbiy standart og‘ish bilan (Sr = 5÷8%) ifodalandi. Chirchiq transformator zavodi hududida jami **36 ta tuproq namunasi** tanlab olindi. 7 xil PXB konjenentini aniqlash uchun standart eritmalar va tuproq ekstraktlari bo‘yicha tajribalar o‘tkazildi. Namunalardagi PXB konjenentlari PXB standartlaridagi ushlanish vaqtlariga solishtirish orqali identifikatsiya qilindi. Tuproq namunalarida PXB izomerlarini aniqlashda **gaz xromatografiyasi–ECD** va **Analyzer L2000DX** asboblaridan foydalanildi. Elektron ushlovchi detektorli kapillyar gaz xromatografiyasi ekologik namunalarda alohida PXB izomerlarini aniqlash uchun kuchli usul hisoblanadi. PXBning 7 xil konjenenti uchun kalibrlash grafigi tuzildi, bu grafiklar konsentratsiyaga nisbatan 1–2 tartibli darajada chiziqli bo‘lib, aniqlash chegaralari baholandi. Tuproq tahlillari Chirchiq transformator zavodi atrofida PXBning past konsentratsiyada mavjudligini ko‘rsatdi. Bu Chirchiq shahri tabiiy ob’ektlari uchun xavf tug‘dirmaydi.

REFERENCES

1. R.Ben-Zur, H.Hake, S.Hassoon, V.Bulatov et al. Optical analytical methods for detection of pesticides // Rev Anal Chem, 2011, №.30, pp. 123–139 .
2. A.T.Khalmanov, A. Nasimov, N.Toshkuvatova. ISJ Theoretical & Applied Science., Vol.05, No109, 2022, pp.50-59. doi.org/10.15863/TAS.2022.05.109.4
3. K.Sadykov, Persistent organic pollutants: Asia Uzbekistan // Popular Science Ecological Journal. TERRA-Zher-Ana. Special issue. 2002. P. 2-4.
4. Z.Suleymanova, Problems with obsolete pesticides in the Republic of Uzbekistan. Ecological Bulletin. 2005. No. 4. P.26-27. [in Russian].
5. M.D.Ericson, Analytical chemistry of PCBs // Boston, London, Butterworth publishers.1997.P.508.

ISSN 3030-3907

6. E.S.Brodskii, A.A.Shelepchikov, G.A.Kalinkevich, E.Y.Mir-Kadyrova On the determination of polychlorinated biphenyls in electrical insulating liquids // Factory laboratory. Material diagnostics. 2017. Vol.83. No. 11. P.15-20.
7. Vu N., Novikov V.F. Chromatographic methods for the study of organic extractants of transformer oil // Izvestia of higher educational institutions. Energy problems. 2020. Vol. 22. No. 6. P.202-210.
8. M.G.Pervova, K.A.Plotnikova, T.V.Shatunova, V.I.Saloutin Study of sorption-gas chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in oils // Sorption and chromatographic processes, Vol.18, No. 3, 2018, P.287-296.
9. M.Kraft, K.Rauchfuss1, H.Fromme, L.Grün and et al. // Inhalation Exposure to PCB from Contaminated Indoor Air—How Much Is Absorbed into the Blood?. Pollutants. .№1, 2021. pp.181–193.
10. N.A.Klyuev, E.S.Brodsky Determination of polychlorinated biphenyls in the environment and biota. polychlorinated biphenyls. Supertoxicants of the XXI century // Inf. issue of VINITI. 2000. No. 5. P.31-63. [in Russian].
11. K.A.Kuliev, N.A.Verdizadeh Spectrophotometric determination of heavy metals in soils // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2019. Vol. 85. №.5. P. 18-27. [In Russian].
12. Q.Zhao, Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments/soils of different wetlands along 100-year coastal reclamation chronosequence in the Pearl River Estuary, China / Q. Zhao [et al.], Environmental pollution, V. 213– 2016, pp. 860 – 869. 448.
13. L.Zhu, Degradation mechanism of biphenyl and 4,4'-dichlorobiphenyl cisdihydroxylation by non-heme 2,3 dioxygenases BphA: A QM/MM approach / L. Zhu [et al.] // Chemosphere, V. 247, 2020, Article125844.
14. Y.Wang, The engineered biphenyl dioxygenases enhanced the metabolism of dibenzofuran / Y. Wang [et al.] // International Biodeterioration and Biodegradation, V. 161, 2021, Article 105228 pp.419.
15. Y.Wang, Measuring the bioavailability of polychlorinated biphenyls to earthworms in soil enriched with biochar or activated carbon using trioleinembedded cellulose acetate membrane. / Y. Wang [et al.] //J. Soils Sediments, № 16, 2016, pp.527–536.
16. A.V.B.Reddy, Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. / A.V.B. Reddy, M. Moniruzzaman, T.M. Aminabhavi // Chemical Engineering Journal, V. 358, 2019, pp.1186–1207. doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.205
17. D.Negret-Bolagay, Persistent organic pollutants: the trade-off between potential risks and sustainable remediation methods. / D. Negret-Bolagay [et al.] //

ISSN 3030-3907

Journal of environmental Management, V. 300, 2021, Article 113737. doi.org/10.1016/j.jenvman.

ISSN 3030-3907