

NAJCZĘSTSZE ŹRÓDŁA BŁĘDÓW  
W OZNACZANIACH WĘGLOWODORÓW CHLOROWANYCH  
W PŁYNACH USTROJOWYCH

BOHDAN SZUCKI, MARYLA PODOLAK

Instytut Medycyny Pracy i Higieny Wsi im. W. Chodźki w Lublinie

Węglowodory chlorowane, wprowadzone do organizmu ciepłokrwistych ulegają częściowo przemianom, zostają wydalone jak również są kumulowane w tkankach. Stosunki ilościowe i jakościowe tych przemian w znacznej mierze zależą od wielkości dawki, czasu ekspozycji, drogi wchłaniania, wrażliwości osobniczej, diety, obecności innych związków w preparacie, a szczególnie rozpuszczalników, czy jak w przypadku HCH różnych izomerów.

W badaniach nad toksycznością preparatów użytkowych, sprawę tę komplikuje jeszcze fakt stosowania najczęściej mieszanin kilku związków technicznych, które zawierają prócz substancji czynnych zanieczyszczenia uwarunkowane procesami technologicznymi. Dla potrzeb badawczych i praktycznych z zakresu higieny pracy, śledzenie zawartości substancji toksycznych w środowisku pracy, jak również dynamiki wchłaniania, kumulacji i wydalania z organizmu tych ciał — ma zasadnicze znaczenie.

Mechanizm przemian, jakim ulegają węglowodory chlorowane w organizmie ciepłokrwistych — nie jest dostatecznie poznany, a w wielu wypadkach nie znane są nawet główne produkty tych przemian. W normalnych warunkach związki tego typu w organizmie nie występują. Z tych względów, dla potrzeb określania narażenia na wchłanianie węglowodorów chlorowanych, słuszniejsze jest oznaczanie globalnej zawartości chlorowcozwiązków w płynach ustrojowych, niż szukanie poszczególnych połączeń, bowiem nie wiemy jak wymienione wyżej parametry wpływają na metabolizm tych związków. Wiemy natomiast na podstawie dotychczasowych badań, że metabolitami są również węglowodory chlorowane.

Dlatego, metody oparte na oznaczaniu chlorowców pozwalające na określenie globalnej zawartości węglowodorów chlorowanych, a więc na oznaczenie wszystkich ciał tego typu znajdujących się w organizmie, wydają

się najodpowiedniejsze. Poza nielicznymi metodami fizyko-chemicznymi, najczęściej trudno dostępnymi ze względów technicznych, w innych metodach istnieje konieczność wyodrębnienia interesujących substancji, następnie przeprowadzenie chloru z połączeń organicznych w postać jonową lub chlor wolny i w końcu oznaczenie jonów chlorkowych, ewentualnie chloru.

Czynności związane z wyodrębnieniem zazwyczaj mikrogramowych ilości chlorowcozwiązków, są największym źródłem błędów w tego rodzaju analizach.

W moczu ludzi znajduje się przeciętnie w litrze 5 g jonów chlorkowych (8). Natomiast zawartość węglowodorów chlorowanych w moczu ludzi narażonych na wchłanianie tych związków waha się od 0 do kilkuset mikrogramów w litrze. Jeżeli doda się do tego fakt, że badacz ma zazwyczaj do dyspozycji ograniczoną ilość próbki, rozdzielenie organicznych połączeń chloru od związków nieorganicznych chloru staje się operacją trudną i w znacznej mierze wpływającą na ostateczny wynik oznaczenia.

Powszechnie stosowanym sposobem rozdzielania węglowodorów chlorowanych od jonów chlorkowych jest ekstrakcja tych związków eterem etylowym (3, 4, 7). Teoretyczną podstawą tego postępowania jest fakt, że w bezwodnym eterze etylowym chlorki metali alkalicznych, które są głównym źródłem jonów chlorkowych w moczu) są praktycznie nierozpuszczalne (9). Jednak w czasie ekstrakcji eter jest nasycony wodą, co jest powodem przechodzenia pewnej ilości jonów chlorkowych do warstwy eterowej.

Według naszych spostrzeżeń w czasie ekstrakcji 100 ml moczu 100 ml eteru (w 3 porcjach) do ekstraktu przechodzi około 1 mg jonów chlorkowych.

Stosowanie więc bezpośredniej ekstrakcji eterem etylowym w oznaczeniach mikrogramowych ilości węglowodorów chlorowanych w obecności jonów chlorkowych, wydaje się niewłaściwe. Smith i Stohlman zaproponowali metodę ekstrakcji kilkoma rozpuszczalnikami uzyskując zadowalające rezultaty, jednak dla próbek zawierających nie mniej niż 10 mg oznaczanej substancji.

Zagadnienie ekstrakcji małych ilości węglowodorów chlorowanych w moczu można naszym zdaniem rozwiązać przez dobór odpowiedniego rozpuszczalnika lub przez odwodnienie ekstraktu eterowego, co doprowadza do zmniejszenia rozpuszczalności chlorków. Rozpuszczalnik użyty w tym celu powinien spełniać następujące warunki: 1) nie mieszać się z wodą, 2) w stanie uwodnionym nie rozpuszczać chlorków metali alkalicznych, 3) rozpuszczać węglowodory chlorowane, 4) posiadać niską temperaturę wrzenia.

Rozpuszczalników spełniających te warunki nie znaleziono.

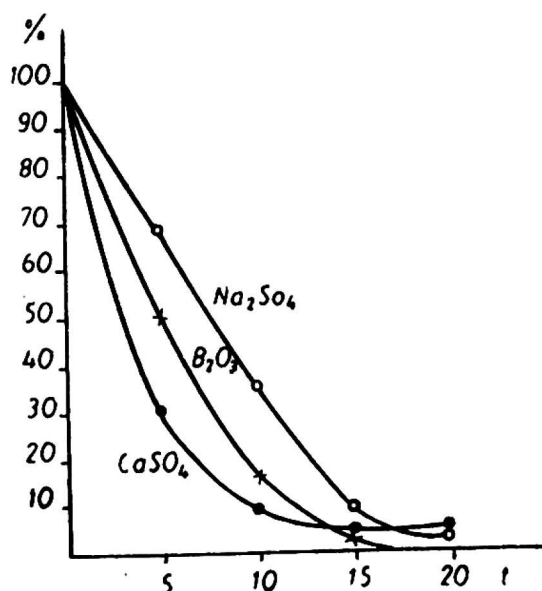
Preparaty odwadniające eter na drodze chemicznego wiązania wody winny posiadać następujące własności: 1) nie zawierać jonów chlorkowych, 2) nie powinny być alkaliczne, 3) nie mogą rozpuszczać się ani reagować z eterem, 4) nie powinny adsorbować węglowodorów chlorowanych, 5) powinny posiadać dużą zdolność szybkiego pochłaniania wody.

Biorąc powyższe pod uwagę, przebadano następujące związki odwadniające: (1, 5, 6) siarczanu sodu, siarczan miedzi, siarczan wapnia, oraz tlenek boru. Tlenek boru sporządzono przez wyprażenie kwasu borowego w temperaturze 650—800° C.

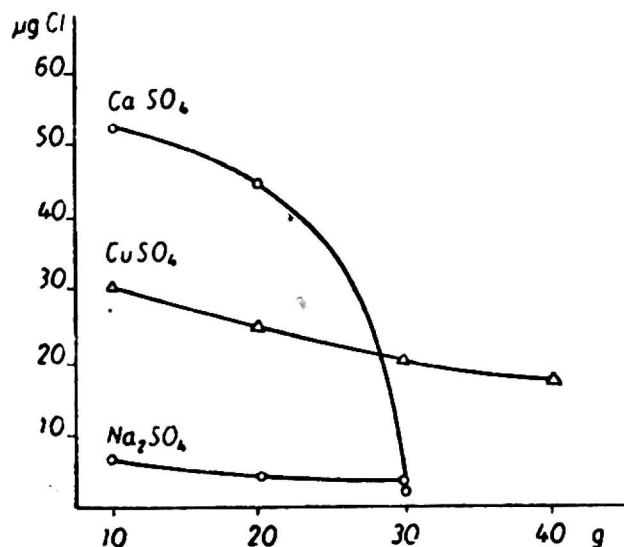
Wychodząc z założenia, że przechodzenie jonów chlorkowych do warstwy eterowej jest uwarunkowane obecnością wody w eterze, przyjęto jako wskaźnik stopnia odwodnienia zmiany stężenia chlorków w ekstrakcie eterowym.

Celem ustalenia optymalnych warunków odwodnienia ekstraktów eterowych przy pomocy wybranych substancji suszących, wykonano ekstrakcję nasyconych wodnych roztworów NaCl. Ekstrakcję przeprowadzano następująco: 100 ml roztworu wodnego NaCl ekstrahowano trzema porcjami eteru (40 + 30 + 30 ml). Ekstrakty eterowe zlewano do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem, dodawano odpowiednie ilości środka odwadniającego i umieszczano w lodówce (około +1° C).

Prowadzenie procesów odwadniania w niskiej temperaturze ma na celu zmniejszenie rozpuszczalności wody w eterze, zwiększenie efektu odwodnienia na skutek obniżenia prężności pary wodnej nad solą uwodnioną, oraz przyspieszenie procesu, bowiem reakcje tego typu mają charakter egzotermiczny (6, 10).



Wykres 1. Obniżenie zawartości Cl' w ekstraktach eterowych w zależności od czasu odwadniania

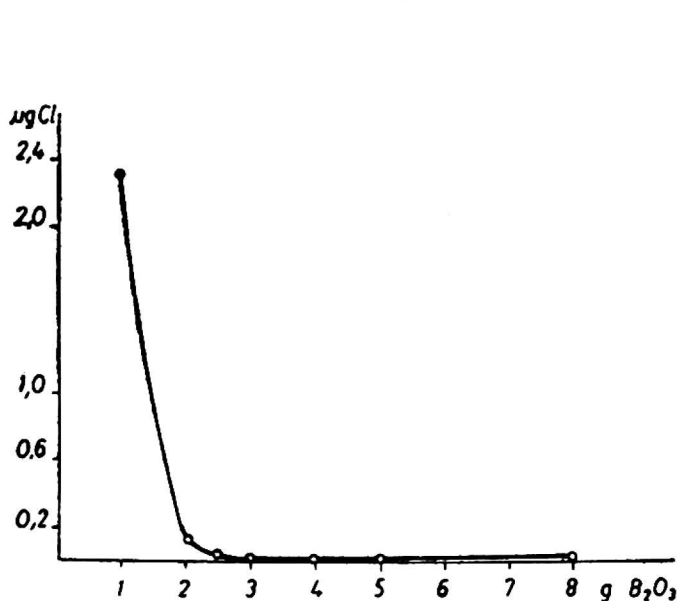


Wykres 2. Wpływ ilości preparatów odwadniających na zawartość Cl' w ekstraktach eterowych (czas odwodnienia — 20 godzin)

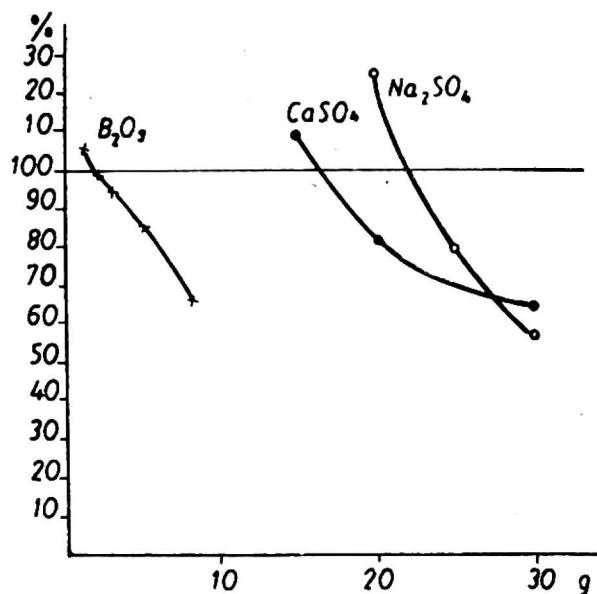
Po zakończeniu procesu odwadniania, eter przesączano przez sącdek z waty, kolbkę przemywano dokładnie trzema porcjami eteru, które łączone z ekstraktem odparowywano do sucha na łaźni wodnej w temperaturze 45—50° C. W suchej pozostałości oznaczano zawartość chloru.

Posługując się tak ustalonym postępowaniem przebadano wpływ czasu na efekt suszenia, oraz wpływ ilości preparatów odwadniających.

Jak wynika z wykresu 1 i 2 siarczan miedzi nie spełnia zadania jako środek odwadniający w wymaganym zakresie. Natomiast przy susze-



Wykres 3. Wpływ różnych ilości B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na zawartość Cl' w ekstraktach eterowych (czas odwadniania — 20 godz.)



Wykres 4. Wpływ różnych ilości preparatów odwadniających na wyniki oznaczeń HCH

niu pozostałymi preparatami, tylko niewielkie ilości chloru pochodzenia nieorganicznego pozostają w ekstrakcie eterowym, przy czym najlepsze wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu tlenku boru. Ten sam efekt odwadniający uzyskuje się przy użyciu 1 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 g CaSO<sub>4</sub> i 30 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Dla sprawdzenia, czy na przebieg odwadniania nie mają wpływu związki organiczne zawarte w moczu, wykonano próby z moczem ludzi nie stykających się z węglowodorami chlorowanymi.

Otrzymane wyniki nie różniły się od rezultatów uzyskanych przy oznaczeniach ekstraktów roztworów wodnych.

### Ekstrakcja węglowodorów chlorowanych z moczu

Do 100 ml moczu dodawano określone ilości roztworu wzorcowego sześćchlorocykloheksanu (od 5—70 μg) dokładnie mieszano i ekstrahowano trzema porcjami eteru (40+30+30 ml). Następnie dodawano różne ilości preparatów odwadniających: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po 20 godzi-

nach przechowywania w temperaturze  $+1^{\circ}\text{C}$  oznaczano zawartość HCH. Wpływ substancji suszących na wyniki oznaczeń HCH ilustruje wykres 4.

W podobny sposób przebadano szereg innych preparatów. Otrzymane rezultaty nie różniły się znacząco od danych uzyskanych dla sześciochlorocykloheksanu.

Porównując wyniki oznaczeń węglowodorów chlorowanych uzyskane w badaniach masowych w moczu ludzi narażonych na ich wchłanianie przy zastosowaniu przedstawionej tu metody ekstrakcji z wynikami innych badaczy uzyskaliśmy wartości kilkrotnie niższe (2, 3, 4).

Różny typ narażenia nie tłumaczy tak dużych rozbieżności. Różnice te naszym zdaniem spowodowane zostały w głównej mierze różnymi sposobami ekstrakcji chlorowcozwiązków.

#### LITERATURA

1. Berlin A. — Technika laboratornej raboty w org. chemii — Goschimizdat, Moskwa 1952.
2. Brzozowski J., Czajka J., i inni — Med. Pracy V., 89, 1954.
3. Czajka J., Brzozowski J. — Med. Pracy V, 343, 1954.
4. Fiserova-Bergerova V. — Pracovni Lek. VIII, 254, 1956.
5. Hückel W. — Anorganische Chemie Wyd. VI, Leipzig 1955.
6. Kirk R., Othmer D. — Encykl. of Chem. Technology T. 2, N. York 1948.
7. Krauze S., Przybylski E., Tworek R. — Roczniki PZH. I, 3, 1950.
8. Pawelski S., Zawadzki Z. — Normy i stany prawidłowe w medycynie wewnętrznej. — PZWL Warszawa 1958.
9. Seidel A. — Solubilities. — I, Van Nostrand 1953.
10. Trzebiatowski W. — Chemia nieorganiczna. — PWN. Warszawa 1953.