

ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГОРБАНЬ МАКСИМ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК [543.54+543.51:547.993]504.064.3:574.064

ДИСЕРТАЦІЯ

**МОНІТОРИНГ ТА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ОРГАНІЧНИХ
ЕКОТОКСИКАНТІВ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ**

21.06.01 – екологічна безпека

хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М.В. Горбань

Науковий керівник Мілюкін Михайло Васильович, доктор хімічних наук,
заступник директора з наукової роботи

Київ – 2018

АНОТАЦІЇ

Горбань М.В. Моніторинг та дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у природній воді. – Рукопис. – Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – Київ, 2018.

В дисертації наведено результати моніторингу та встановлення дисперсно-фазового розподілу індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів, а саме хлорорганічних пестицидів (ХОП), поліхлорованих біфенілів (ПХБ), поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), у природній (поверхневій) воді р. Дніпро. Сполуки цих класів характеризуються високою токсичністю, стійкістю в навколишньому середовищі та здатністю до накопичення в жировій тканині тварин і рослин та належать до групи стійких органічних забруднюючих речовин (СОЗ). В роботі детально проаналізовано основні фізико-хімічні властивості даних сполук, зокрема наведено значення розчинності у воді, логарифму константи розподілу в системі октанол/вода $\log K_{o/w}$ (коефіцієнту гідрофобності), тиску насиченої пари над твердим тілом, константи адсорбції Генрі. Показано, що ХОП, ПХБ і ПАВ характеризуються високим коефіцієнтом гідрофобності, низькою розчинністю у воді та обмеженою леткістю.

Фізико-хімічні властивості органічних ксенобіотиків обумовлюють їх поведінку у навколишньому середовищі. Так, у природній воді вони можуть знаходитися в різних фізичних формах: в розчинному стані; в зв'язаному стані із суспендованими частинками; в сорбованому або солюбілізованому станах з органічними сполуками, зокрема гуміновими та фульвокислотами (ГФК) та поверхнево-активними речовинами (ПАР). Оскільки фізичні форми СОЗ відрізняються за ступенем біодоступності, для оцінки екологічної загрози важливо встановити, окрім інтегральної концентрації токсиканта у воді, його дисперсно-фазовий розподіл. В дисертації наведено та проаналізовано дані

світової літератури щодо дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ в природних водних системах і показано, що у більшості випадків $\geq 50\%$ сполук даних класів знаходиться у зв'язаному стані із суспендованими частинками. При цьому існує обернено пропорційна залежність водорозчинної частки індивідуальних СОЗ від коефіцієнту їх гідрофобності.

Оскільки СОЗ знаходяться у природних водних системах в низьких концентраціях, хроматографічні і хромато-мас-спектрометричні методи аналізу не дозволяють проводити ідентифікацію та визначення органічних екотоксикантів безпосередньо у воді, внаслідок чого виникає необхідність їх попереднього виділення та концентрування. Пріоритетним способом концентрування є твердофазна екстракція (ТФЕ) на пористих полімерних сорбентах (ППС). Природна вода р. Дніпро характеризується підвищеним вмістом ГФК та ПАР, які можуть негативно впливати на процес проведення ТФЕ. Тому на першому етапі роботи було проведено підбір оптимальних параметрів концентрування органічних екотоксикантів із водних розчинів, які вміщують високі концентрації ГФК і ПАР. Показано, що амберліти XAD, сорбенти полісорб-1 та Rogos C₁₈ є придатними для концентрування мікродомішок СОЗ із природних вод. Проте оптимальними властивостями (високою сорбційною ємністю і середньою швидкістю протікання процесу сорбції) володіють сорбенти XAD-2, XAD-7 і XAD-16. Тому саме вони були використані в подальших експериментах по визначенню концентрацій та дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро.

Для визначення рівнів вмісту та дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ХОП, ПХБ і ПАВ була розроблена і застосована схема дослідження, що складалася із наступних стадій: (1) фільтрування води послідовно через грубий (розмір пор 16–24 мкм) і тонкий (0,45 мкм) фільтри; (2) ТФЕ на ППС (XAD-2, XAD-7, XAD-16); (3) екстракція органічних сполук із грубого та тонкого фільтрів в апараті Сокслета сумішшю ацетон : гексан; (4) елюювання органічних сполук із сорбентів XAD-2, XAD-7, XAD-16 послідовно ацетоном і гексаном; (5) очистка та випарювання отриманих екстрактів (у

випадку аналізу ХОП і ПХБ проводили обробку концентратів H_2SO_4 (конц.) і (або) олеумом); (б) ідентифікація та визначення аналітів в очищених концентратах природної води методом газової хроматографії при мас-селективному детектуванні (ГХ/МС) і/або газової хроматографії при електронозахоплюючому детектуванні (ГХ/ЕЗД) у випадку аналізу ХОП і ПХБ, та методом високоефективної рідинної хроматографії при флуоресцентному детектуванні (ВЕРХ/ФД) у випадку аналізу ПАВ.

В дисертації детально проаналізовано результати моніторингу індивідуальних ХОП, ПХБ і ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва, який було проведено протягом 2011–2017 рр. Сумарна концентрація ХОП (α -гексахлорциклогексан (ГХЦГ), β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, гексахлорбензол (ГХБ), гептахлор, альдрин, 4,4'-дихлордифенілдихлоретилен (ДДЕ), 4,4'-дихлордифенілдихлоретан (ДДД), 4,4'-дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ)) знаходилась в інтервалі 1,4–17,1 нг/дм³. У більшості точок моніторингу превалювали сполуки груп ГХЦГ і ДДТ. Їх концентрації становили відповідно 0–6,43 та 1,26–15,76 нг/дм³. Концентрації гептахлору та ГХБ виявилися незначними. У більшості зразків вони становили < 1 нг/дм³. Альдрин був ідентифікований лише в одному зразку води. Показано, що протягом 2011–2017 рр. загальний вміст ХОП у воді р. Дніпро суттєво не змінився і становив, в середньому, близько 10 нг/дм³.

Загальна концентрація ПХБ (29 конгенерів) складала 2,8–57,2 нг/дм³. При цьому переважали конгенери з числом атомів хлору від чотирьох до шести. Так, на частки тетра-, пента- і гекса-ПХБ, в середньому, припало 38, 20 та 29, % мас. від загальної концентрації. Середні частки ди-, три- і гепта-ПХБ виявилися незначними і нараховували відповідно 3, 8 та 2, % мас. Високі сумарні концентрації ПХБ (≥ 40 нг/дм³) зафіксовані у 2013 р. У зразках води, відібраних у 2011 і 2016 рр., сумарний вміст ПХБ не перевищував 10 нг/дм³. У 2012, 2017 рр. спостерігалися проміжні значення, а саме 27,8 і 18,9 нг/дм³.

Загальна концентрація пріоритетних ПАВ (нафталін, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пірен, бенз(а)антрацен,

хризен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пірен, індено(1,2,3-cd)пірен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен) становила 7,5–378,6 нг/дм³. При цьому сумарні концентрації легких (двох-, трьох- і чотирьохциклічних) та важких (п'яти- і шестициклічних) ПАВ склали відповідно 5,5–287,4 і 1,9–91,2 нг/дм³. Серед легких ПАВ переважали нафталін, фенантрен та флуорантен, а концентрації аценафтилену, аценафтену, флуорену виявилися низькими (< 2 нг/дм³). Серед важких ПАВ переважав бенз(g,h,i)перилен, концентрація якого знаходилася в межах від 0,1 до 87,6 нг/дм³. Рівні вмісту інших важких ПАВ не перевищували 5 нг/дм³. Високі концентрації ПАВ (≥ 200 нг/дм³) були зафіксовані в 2012, 2013 та 2017 рр. Низькі рівні вмісту (≤ 15 нг/дм³) спостерігалися в 2011 та 2014 рр.

Наведені концентрації ХОП, ПХБ і ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро було порівняно із літературними даними щодо рівнів вмісту цих сполук в інших водних системах світу. Показано, що у воді річок Азії, зокрема Китаю та Індії, концентрації сполук даних класів є набагато вищими. В цілому, встановлені рівні вмісту ХОП, ПХБ і ПАВ є середніми в світовому масштабі.

Також було досліджено та проаналізовано дисперсно-фазовий розподіл ХОП, ПХБ і ПАВ між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок > 0,45 і < 16–24 мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок (> 16–24 мкм) у воді р. Дніпро. Показано, що більша частина сполук даних класів знаходилася у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Так, частки ХОП на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка склали в середньому відповідно 45, 22 і 33, % мас. Серед індивідуальних ХОП лише α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ та ГХБ знаходилися переважно у водорозчинному стані.

Водорозчинна частка ПХБ виявилася дещо вищою і складала в середньому 49, % мас. Середні частки ПХБ на грубій і тонкій фракціях становили відповідно 26 і 25, % мас. При цьому конгенери з числом атомів хлору два або три знаходилися переважно у водорозчинному стані. Тетра-, пента- і гекса-ПХБ розподілялися між водною та суспендованою фазами

приблизно порівну, а гепта-ПХБ були практично повністю зв'язані із суспендованими частинками.

Частки ПАВ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок і у водній фазі становили в середньому відповідно 22, 40 і 38, % мас. Середні водорозчинні частки легких і важких ПАВ склали відповідно 42 та 24, % мас. Серед індивідуальних ПАВ лише нафталін знаходився переважно у водній фазі. Водорозчинні частки інших ПАВ не перевищували 35, % мас.

Встановлено антибатну кореляцію між водорозчинною часткою індивідуальних органічних екотоксикантів та коефіцієнтом їх гідрофобності ($\log K_{o/w}$). Дані кореляції для ХОП, ПХБ і ПАВ в дисертації представлені у вигляді графіків. Для них показана загальна тенденція зменшення водорозчинної частки індивідуальних сполук при збільшенні коефіцієнту гідрофобності. Для ПХБ і ПАВ встановлені чіткі обернено пропорційні залежності водорозчинної частки індивідуальних сполук від $\log K_{o/w}$, які є значимими. Коефіцієнт кореляції (r) і критерій ймовірності (p) даної залежності для ПХБ і ПАВ дорівнює відповідно $-0,843$; $0,00001 < 0,05$ і $-0,714$; $0,006 < 0,05$. Таким чином, знаючи коефіцієнт гідрофобності індивідуальної сполуки, можна приблизно передбачити її дисперсно-фазовий розподіл.

Отримані дані щодо моніторингу та дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ, ПАВ можуть бути корисними для оцінки біодоступності цих сполук та екологічної небезпеки, яку вони створюють. Також їх можна застосувати при розробці ефективних систем водоочистки. Оскільки більша частина даних забруднюючих речовин перебуває у природній воді у зв'язаному стані із суспендованими частинками, то на етапі водопідготовки за умови правильного вибору коагулянтів та флокулянтів разом із суспендованими частинками із води можна видалити значну частку даних органічних екотоксикантів і, таким чином, знизити їх концентрацію у воді в декілька разів.

Ключові слова: органічні екотоксиканти, СОЗ, ХОП, ПХБ, ПАВ, моніторинг, дисперсно-фазовий розподіл, коефіцієнт гідрофобності, ТФЕ, амберліти ХАД, природна вода, р. Дніпро, ГХ/МС, ГХ/ЕЗД, ВЕРХ/ФД.

Gorban M.V. Monitoring and disperse-phase distribution of the organic ecotoxicants in natural water. – Manuscript.

Thesis obtaining the scientific degree of Candidate of Sciences in chemistry in speciality 21.06.01 – Ecological safety. – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

In the dissertation results of the monitoring and establishing of the disperse-phase distribution of the individual compounds of three classes of the organic ecotoxicants (organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)) in natural (surface) water of the Dnipro River are shown. Compounds of these classes are characterized by high toxicity, stability in the environment and ability to accumulate in lipid tissue of animals and plants. Therefore they should be classified as persistent organic pollutants (POPs). In the dissertation physico-chemical properties of these compounds (water solubility, octanol-water partition constant $\log K_{o/w}$ (coefficient of hydrophobicity), vapor pressure, Henry's Law Constant) are presented in detail. It was shown that OCPs, PCBs and PAHs are characterized by high coefficient of hydrophobicity, low water solubility and limited volatility.

Physico-chemical properties of organic xenobiotics affect their behavior in the environment. Thus, in natural water they may exist in different physical forms: in water-soluble state, in associated state with suspended particles, in sorbed and solubilized state with organic compounds, including humic and fulvic acids and surfactants. Owing to the fact that physical forms of POPs are different in a level of bioavailability it is important to establish the disperse-phase distribution of toxicants. In the dissertation literary data on the disperse-phase distribution of OCPs, PCBs and PAHs in natural water systems were analysed and it was concluded that in most cases compounds of these classes are predominantly associated with suspended particles. Meanwhile, there is an inverse dependence of water-soluble parts of individual POPs on their hydrophobicity.

Because concentrations of POPs in natural water systems are low,

chromatographic and chromato-mass-spectrometry methods do not permit identification and quantification of organic ecotoxicants directly in water. Owing to the fact there is a need to preliminarily isolate and concentrate these compounds. Solid-phase extraction (SPE) on porous polymer sorbents is a priority method for concentrating. Natural water of the Dnipro River is characterized by elevated levels of humic and fulvic acids and surfactants that may negatively influence on process of SPE. Thus, in the first stage of the work selection of the optimal conditions of concentrating of organic ecotoxicants from water solutions with elevated concentration of humic and fulvic acids and surfactants was carried out. It was shown that amberlites XAD, sorbents polysorb-1 and Poros C₁₈ are usable for concentrating of trace contaminants of POPs from natural water. Meanwhile, sorbents XAD-2, XAD-7 and XAD-16 are characterized by optimal properties including high sorption capacity and medium kinetics of process. Therefore they were used in next experiments to establish concentrations and disperse-phase distribution of OCPs, PCBs and PAHs in surface water of the Dnipro River.

For determination of concentrations and disperse-phase distribution of individual OCPs, PCBs and PAHs scheme of investigation was developed and applied. This scheme consists of a number of stages: (1) filtration of water subsequently through rough (pore size 16–24 μm) and fine (0,45 μm) filters; (2) SFE on sorbents (XAD-2, XAD-7, XAD-16); (3) extraction of organic compounds from rough and fine filters in Soxhlet apparatus by mixture of organic solvents acetone : hexane; (4) elution of organic compounds from sorbents XAD-2, XAD-7, XAD-16 subsequently by acetone and hexane; (5) cleaning up and and evaporation of obtained extracts; (6) identification and quantification of analytes in treated extracts of natural water by methods of Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC/MS) and/or Gas Chromatography – Electron Capture Detection (GC/ECD) in cases of analysis of OCPs and PCBs and High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection (HPLC/FD) in case of analysis of PAHs.

In the dissertation the results of monitoring of individual OCPs, PCBs and PAHs in surface water of the Dnipro River in Kyiv region are examined in detail.

This monitoring was carried out during 2011–2017 years. Sum of OCPs (α -hexachlorocyclohexane (HCH), β -HCH, γ -HCH, hexachlorobenzene (HCB), heptachlor, aldrin, 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE), 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethane (DDD), 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) accounted for 1,4–17,1 ng/dm³. In the majority of monitoring points compounds of HCH and DDT groups were prevailed. Their concentrations accounted for 0–6,43 and 1,26–15,76 ng/dm³, respectively. Levels of heptachlor and HCB were not significant (< 1 ng/dm³). Aldrin was identified only in one water sample. It was shown that during 2011–2017 years total level of OCPs in natural water did not change significantly and amounted to approximately 10 ng/dm³.

Total concentration of PCBs (29 congeners) accounted for 1,4–17,1 ng/dm³. Meanwhile, congeners with number of chlorine atoms 4–6 were prevailed. Thus, shares of tetra-, penta- and hexa-PCBs accounted for, on average, 38, 20 та 29, % mass from the total level. Shares of PCBs with number of chlorine atoms two, three and seven were not significant. High total levels of PCBs (≥ 40 ng/dm³) were recorded in 2013. In water samples collected in 2011 and 2016 total levels of PCBs did not exceed 10 ng/dm³.

Total levels of priority PAHs (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, anthracene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, dybenzo(a,h)anthracene) accounted for 7,5–378,6 ng/dm³. Sum of light (two-, three- and four-cyclic) and heavy (five- and six-cyclic) PAHs accounted for 5,5–287,4 and 1,9–91,2 ng/dm³, respectively. Among the light PAHs the highest levels were established for naphthalene, phenanthrene and fluoranthene. Concentrations of acenaphthylene, acenaphthene, fluorene did not exceed 2 ng/dm³. Among the heavy PAHs benzo(g,h,i)perylene was prevailed. Its concentration was numbered 0,1–87,6 ng/dm³. Levels of other heavy PAHs did not exceed 5 ng/dm³. High levels of PAHs (≥ 2000 ng/dm³) were recorded in 2012, 2013 and 2017. Low concentrations (≤ 15 ng/dm³) were observed in 2011 and 2014.

Presented levels of organic ecotoxicants in surface water of the Dnipro River

were compared with literary data on monitoring of these compounds in other world water systems. It was shown that in natural waters of Asia, including China and India, concentrations of POPs are much higher. In general, indicated concentrations of OCPs, PCBs and PAHs are medium-sized on a global scale.

Also the disperse-phase distribution of OCPs, PCBs and PAHs between water phase, fine (particle size 16–24 μm) and rough ($> 16\text{--}24 \mu\text{m}$) fractions of suspended particles was established in surface water of the Dnipro River. It was recorded that in surface water of the Dnipro River $> 50 \%$ of these compounds were associated with suspended particles. Thus, average parts of OCPs on the rough and fine fractions of suspended particles and water-soluble part accounted for 45, 22 and 33, % mass, respectively. Among individual OCPs only α -HCH, γ -HCH and HCB are found predominantly in water-soluble state.

Water-soluble part of PCBs was slightly higher and accounted for, on average, 49, % mass. Average parts of PCBs on rough and fine fractions were numbered 26 and 25, % mass, respectively. Meanwhile, congeners with number of chlorine atoms two or three was found predominantly in water phase. Tetra-, penta- and hexa-PCBs were distributed approximately equally between water and suspended phase. Hepta-PCBs were almost entirely associated with suspended particles.

Parts of PAHs on the rough and fine fractions of suspended particles and water-soluble part accounted for, on average, 22, 40 and 38, % mass, respectively. Average water-soluble parts of light and heavy PAHs were accounted 42 and 24, % mass, respectively. Among individual PAHs only naphthalene are found predominantly in water phase. Water-soluble parts of other PAHs did not exceed 35, % mass.

Antibate correlations between water-soluble parts of individual organic ecotoxicants and coefficient of hydrophobicity were recorded. These correlations are presented as plots. In all cases of OCPs, PCBs and PAHs general trend of a reduction of water-soluble parts with an increase coefficient of hydrophobicity were established. For PCBs and PAHs exact inverse dependences of water-soluble parts of individual compounds on $\log K_{o/w}$ were carried out. These dependences are

significant. Coefficient of correlation (r) and criterion of probability (p) of these dependences for PCBs and PAHs amounts to $-0,843$; $0,00001 < 0,05$ and $-0,714$; $0,006 < 0,05$, respectively. Thus, taking into account coefficient of hydrophobicity of compound, it may approximately evaluate its disperse-phase distribution.

Obtained data on monitoring and disperse-phase distribution of OCPs, PCBs and PAHs may be useful for evaluation of their bioavailability and ecological danger which they pose. Also they may be applied in developing of effective wastewater systems. Considering that in natural water great part of these contaminants are found in associated state with suspended particles, it is possible to remove large portion of organic ecotoxicants at the stage of water treatment under condition of right choice of coagulants and flocculants.

Keywords: organic ecotoxicants, OCPs, PCBs, PAHs, monitoring, disperse-phase distribution, coefficient of hydrophobicity, amberlite XAD, natural water, Dnipro River, GC/MS, GC/ECD, HPLC/FD.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Милюкин М. Концентрирование хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислотах из водных растворов пористыми полимерными сорбентами / М. Милюкин, М. Скринник, **М. Горбань** // Науковий вісник Східноєвропейського університету імені Лесі Українки. – 2014. – № 20 (297). – С. 14–25.

2. Милюкин М.В. Определение параметров сорбции органических токсикантов, солюбилизированных TRITON X-100, при их концентрировании пористыми полимерными сорбентами из водных растворов / М.В. Милюкин, М.М. Скринник, **М.В. Горбань** // Методы и объекты химического анализа. – 2015. – Т. 10, № 4. – С. 189–194.

3. Милюкин М.В. Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение хлорорганических пестицидов в природной воде / М.В. Милюкин, **М.В. Горбань** // Методы и объекты химического анализа. – 2016. – Т. 11, № 1. –

С. 25–30.

4. Милюкин М.В. Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение полихлорированных бифенилов в природной воде / М.В. Милюкин, **М.В. Горбань**, М.М. Скринник // Методы и объекты химического анализа. – 2016. – Т. 11, № 2. – С. 99–105.

5. Милюкин М.В. Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение легких полициклических ароматических углеводородов в природной воде / М.В. Милюкин, **М.В. Горбань** // Журнал хроматографічного товариства. – 2016. – Т. 16, № 1–4. – С. 5–13.

6. **Горбань М.В.** Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение тяжелых полициклических ароматических углеводородов в природной воде / **М.В. Горбань**, М.В. Милюкин // Методы и объекты химического анализа. – 2017. – Т. 12, № 3. – С. 145–151.

[1–6] Пошук та аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, участь в обробці отриманих результатів та написанні статей.

7. Милюкин М.В. Определение физических форм распределения органических экотоксикантов в природных водах Украины / М. В. Милюкин, М.М. Скринник, **М.В. Горбань** // Збірник праць та повідомлень III міжнародної конференції «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення» (Київ, Україна, 19–22 травня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 15.

8. **Горбань М.В.** Определение проскока хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислотах при концентрировании из водных растворов пористыми полимерными сорбентами / **М.В. Горбань**, Скринник М.М., Милюкин М.В. // Збірка тез доповідей XVI міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 20–22 травня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 81, С. 108.

9. Мілюкін М. Визначення сорбційної ємності сорбентів при концентруванні із водних розчинів органічних токсикантів на носії Triton X-100 / М. Милюкин, М. Скринник, **М. Горбань** // Збірник наукових праць XV

наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, Україна, 24–27 травня 2015 р.). – Львів, 2015. – С. 313.

10. Милукин М.В. Концентрирование органических экотоксикантов на носителе TRITON X-100 из водных растворов пористыми полимерными сорбентами / М.В. Милукин, **М.В. Горбань**, М.М. Скринник // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії. Сучасні тенденції 2015 (Київ, Україна, 7–9 жовтня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 34.

11. **Горбань М.В.** Определение и изучение дисперсно-фазного распределения хлорорганических пестицидов в природной воде р. Днепр / **М.В. Горбань**, М.В. Милукин // 82nd International scientific conference of young scientist and students «Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution». Part 2 (Kyiv, NUFT, Ukraine, April 10–13, 2016). – Kyiv, 2016. – P. 479.

12. **Горбань М.В.** Определение и изучение дисперсно-фазного распределения конгенов полихлорированных бифенилов в природной воде р. Днепр / **М.В. Горбань**, М.В. Милукин // Збірка тез доповідей XVII міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 18–20 травня 2016 р.). – Київ, 2016. – С. 73.

13. **Gorban M.** Monitoring and disperse-phase distribution of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in natural water from Dnieper river / **M. Gorban**, M. Milyukin // 8th Central European Congress on Food 2016 – Food Science for Well-being (CEFood 2016): Book of Abstracts. – 23–26 May 2016. – K.: NUFT, 2016. – P. 30.

14. **Горбань М.В.** Определение концентраций и установление форм распределения легких полициклических ароматических углеводородов в природной воде / **М.В. Горбань**, М.В. Милукин // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії. Сучасні тенденції 2016 (Київ, Україна, 18–22 жовтня 2016 р.). – Київ, 2016. – С. 42.

15. Милукин М. Химический мониторинг и дисперсно-фазовое распределение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов

и полициклических ароматических углеводов в природной воде р. Днепр / М. Милюкин, **Горбань М.**, Скринник М. // Матеріали ІІ Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, Україна, 21–23 листопада 2016 р.). – Київ, 2016. – С. 20–21.

16. **Горбань М.** Концентрація і дисперсно-фазове розподілення поліциклических ароматичних вуглеводнів у природній воді / **М. Горбань**, М. Милюкін // Збірник наукових праць ХVІ наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, Україна, 28–31 травня 2017 р.). – Львів, 2017. – А20.

17. **Горбань М.В.** Дисперсно-фазовое распределение органических суперэкоотоксикантов в природной воде / **М.В. Горбань**, М.В. Милюкин // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії. Сучасні тенденції 2017 (Київ, Україна, 18–21 жовтня 2017 р.). – Київ, 2017. – С. 100.

18. **Горбань М.В.** Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение органических хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и полициклических ароматических углеводов в природной воде / **М.В. Горбань**, М.В. Милюкин // Тези доповідей ІІІ Міжнародної науково-практичної конференції «Якість і безпека харчових продуктів» (Національний університет харчових технологій, Міністерство освіти і науки України, 16–17 листопада 2017 р.). – К.: НУХТ, 2017. – С. 223–224.

[7–18]Участь у проведенні експериментів, в узагальненні отриманих результатів та оформленні тез доповідей.

ЗМІСТ	15
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИВЧЕННЯ ДИСПЕРСНО- ФАЗОВОГО РОЗПОДІЛУ ОРГАНІЧНИХ КСЕНОБІОТИКІВ У ПРИРОДНИХ ВОДНИХ СИСТЕМАХ	26
1.1. Перелік і загальна характеристика СОЗ	26
1.2. Фізико-хімічні властивості СОЗ	40
1.3. Фізичні форми розподілу органічних ксенобіотиків у природній воді	42
1.3.1. Дисперсно-фазовий розподіл ХОП	43
1.3.2. Дисперсно-фазовий розподіл ПХБ	52
1.3.3. Дисперсно-фазовий розподіл ПАВ	57
1.4. Біодоступність органічних екотоксикантів для гідробіонтів	66
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	68
2.1. Об'єкти дослідження	68
2.2. Методи дослідження	70
2.2.1. Визначення об'єму до проскоку (проскоку) насиченого водного розчину суміші ХОП на амберлітах ХАД та полісорбі-1	70
2.2.2. Визначення об'єму до проскоку (проскоку) насиченого водного розчину ГФК на амберлітах ХАД та полісорбі-1	72
2.2.3. Визначення об'єму до проскоку (проскоку) водного розчину ГФК з добавкою ХОП і ПХБ на амберлітах ХАД та полісорбі-1	73
2.2.4. Елюювання сорбованих ГФК з амберлітів ХАД	74
2.2.5. Визначення ММР ГФК методом ВЕРХ	74
2.2.6. Визначення ММР ГФК методом SDS-РААГ-електрофорезу	76
2.2.7. Визначення параметрів сорбції органічних токсикантів, солубілізованих Triton X-100, при їх концентруванні ППС з водних розчинів	76

2.2.8. Визначення концентрації та дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ у природній воді	78
РОЗДІЛ 3. ПІДБІР ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ КОНЦЕНТРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	82
3.1. Встановлення параметрів процесу концентрування ХОП і ПХБ, сорбованих ГФК, з водних розчинів ППС	82
3.2. Визначення закономірностей процесу концентрування органічних токсикантів, солюбілізованих Triton X-100, ППС з водних розчинів	91
РОЗДІЛ 4. МОНІТОРИНГ ТА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ	97
4.1. Моніторинг ХОП у поверхневій воді р. Дніпро	97
4.2. Дисперсно-фазовий розподіл ХОП у поверхневій воді р. Дніпро	102
РОЗДІЛ 5. МОНІТОРИНГ ТА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ПОЛІХЛОРОВАНИХ БІФЕНІЛІВ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ	110
5.1. Моніторинг ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро	110
5.2. Дисперсно-фазовий розподіл ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро	116
РОЗДІЛ 6. МОНІТОРИНГ ТА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ	122
6.1. Моніторинг легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро	123
6.2. Дисперсно-фазовий розподіл легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро	127
6.3. Моніторинг важких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро	130
6.4. Дисперсно-фазовий розподіл важких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро	133
ВИСНОВКИ	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	142

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЕРХ	–	високоефективна рідинна хроматографія
ВЕРХ/ФД	–	високоефективна рідинна хроматографія при флуоресцентному детектуванні
ВЕРХ/УФ/Вид	–	високоефективна рідинна хроматографія при детектуванні в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектру
ГДК	–	гранично-допустима концентрація
ГФК	–	гумінові і фульвокислоти
ГХБ	–	гексахлорбензол
ГХ/МС	–	газова хроматографія при мас-селективному детектуванні
ГХЦГ	–	гексахлорциклогексан
ГХ/ЕЗД	–	газова хроматографія при електронно-захоплюючому детектуванні
ДДД	–	дихлордифенілдихлоретан
ДДЕ	–	дихлордифенілдихлоретилен
ДДТ	–	дихлордифенілтрихлорметилметан
ММР	–	молекулярно-масовий розподіл
НЛОС	–	нелеткі органічні сполуки
НФЕ	–	надкритична флюїдна екстракція
ОЛОС	–	обмежено-леткі органічні сполуки
ООН	–	Організація Об'єднаних Націй
ПАВ	–	поліциклічні ароматичні вуглеводні
ПАР	–	поверхнево-активні речовини
ПБДЕ	–	полібромовані дифенілові ефіри
ППС	–	пористі полімерні сорбенти
ПХБ	–	поліхлоровані біфеніли
ПХДД	–	поліхлоровані дибензо- <i>n</i> -діоксини
ПХДФ	–	поліхлоровані дибензофурани

СОЗ	–	стійкі органічні забруднюючі речовини
ТФЕ	–	твердофазна екстракція
ТФМЕ	–	твердофазна мікроекстракція
ТФОК	–	трифтороцтова кислота
УФ/Вид	–	ультрафіолетова і видима ділянки спектру
ХОП	–	хлорорганічні пестициди
ХОС	–	хлорорганічні сполуки
AU	–	absorbtion unit
A_{dsc}	–	динамічна сорбційна ємність сорбентів в експериментах по визначенню параметрів сорбції суміші ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100
$A_{sc \max 100}$	–	сорбційна ємність сорбентів через 100 хв в експериментах по визначенню параметрів сорбції суміші ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100
K_T	–	коефіцієнт трансформації в експериментах по визначенню параметрів сорбції суміші ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100
p	–	критерій ймовірності кореляції залежностей водрозчинної частки органічних екотоксикантів від коефіцієнту їх гідрофобності
r	–	коефіцієнт кореляції залежностей водрозчинної частки органічних екотоксикантів від коефіцієнту їх гідрофобності
SDS-PAAG	–	Sodium Dodecyl Sulphate–Polyacrylamide Gel-електрофорез
SIM	–	Selective Ion Monitoring, режим сканування по вибраних іонах в наведеному діапазоні мас
τ	–	тривалість контакту ХОП і ПХБ на носії – сорбованих ГФК при концентруванні на ППС

- t – час сорбції ХОП і ПХБ на носії – сорбованих ГФК при концентруванні на ППС
- t_0 – час до проскоку суміші ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100
- t_R – час утримування ХОП і груп конгенерів ПХБ
- t_x – час досягнення 10 %-ного значення від повної сорбційної ємності суміші ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100
- US EPA – US Environmental Protection Agency

ВСТУП

Актуальність. Органічні екотоксиканти, в тому числі хлорорганічні пестициди (ХОП), поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) характеризуються надзвичайно високою токсичністю, стійкістю в навколишньому середовищі та здатністю до накопичення в жировій тканині живих організмів. Дані сполуки можуть чинити канцерогенну, мутагенну, тератогенну, гепатотоксичну та інші дії на організм людини. Згідно Стокгольмської конвенції 2001 р. вони були віднесені до групи стійких органічних забруднюючих речовин (СОЗ). Внаслідок глобального розповсюдження СОЗ однією з вимог Стокгольмської конвенції є проведення моніторингу індивідуальних сполук даних класів органічних ксенобіотиків в об'єктах навколишнього середовища, зокрема у водних системах.

СОЗ за своїми фізико-хімічними властивостями є обмежно-леткими гідрофобними сполуками. Внаслідок цього у природній воді вони можуть знаходитися в різних фізичних формах: в розчинному стані; в зв'язаному стані із суспендованими частинками; в сорбованому та солюбілізованому станах з органічними сполуками природного (гумінові та фульвокислоти (ГФК), білковоподібні речовини) та антропогенного (поверхнево-активні речовини (ПАР)) походження. Оскільки фізичні форми СОЗ відрізняються за ступенем біодоступності, для оцінки екологічної загрози важливо встановити, окрім інтегральної концентрації токсиканта у воді, його дисперсно-фазовий розподіл. Дані щодо дисперсно-фазового розподілу СОЗ можуть бути використані при розробці ефективних систем водоочистки. За умови правильного вибору коагулянтів та флокулянтів на стадії водопідготовки значну частину органічних ксенобіотиків можна видалити з води.

Дані щодо рівнів вмісту органічних ксенобіотиків, зокрема ХОП, ПХБ і ПАВ, у водних системах України є обмеженими. Встановлення дисперсно-фазового розподілу цих сполук у природних водах на території України раніше не проводилось взагалі. Тому актуальність виконаних в роботі досліджень

полягає у визначенні рівнів концентрацій індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ) у воді р. Дніпро, яка є джерелом водопостачання для мільйонів громадян України, порівнянні зафіксованих рівнів забруднення з річками в інших країнах світу, аналізі можливих джерел емісії СО₂ та встановленні закономірностей їх дисперсно-фазового розподілу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у відповідності до планів науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за темами «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000014, виконавець), «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів – забруднювачів водних систем» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000015, виконавець), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець), «Розробка та удосконалення методів і засобів контролю за вмістом та поведінкою неорганічних та органічних токсикантів в водних системах» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U001018, виконавець), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U005403, виконавець).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є встановлення дисперсно-фазового розподілу органічних екотоксикантів ХОП, ПХБ і ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва між водною фазою, тонкою та грубою фракціями суспендованих частинок на основі проведення моніторингу цих сполук.

Основні задачі дослідження:

- розробка схеми визначення дисперсно-фазового розподілу гідрофобних органічних сполук у природній воді;
- підбір оптимальних параметрів концентрування органічних екотоксикантів з

- води (правильний вибір сорбенту і умов сорбції для проведення процесу твердофазної екстракції (ТФЕ) аналітів із досліджуваних зразків);
- визначення концентрацій індивідуальних ХОП і конгенерів ПХБ та пріоритетних ПАВ у зразках поверхневої води р. Дніпро, відібраних в районі м. Києва протягом 2011–2017 рр.;
 - встановлення дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм) у зразках води р. Дніпро;
 - встановлення залежності дисперсно-фазового розподілу індивідуальних органічних ксенобіотиків від їх фізико-хімічних властивостей, зокрема коефіцієнту гідрофобності.

Об'єкт дослідження – визначення концентрацій фізичних форм дисперсно-фазового розподілу індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів у природній воді.

Предмет дослідження – ХОП, ПХБ і ПАВ у природній воді.

Методи дослідження – основні результати роботи отримано з використанням сучасних ефективних методів дослідження: газової хроматографії при електронно-захоплюючому детектуванні (ГХ/ЕЗД) та мас-селективному детектуванні (ГХ/МС), високоефективної рідинної хроматографії при флуоресцентному детектуванні (ВЕРХ/ФД), при детектуванні в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектру (ВЕРХ/УФ/Вид), лазерної рефрактометрії, гель-проникної хроматографії та SDS-PAAG-електрофорезу (Sodium Dodecyl Sulphate–Polyacrylamide Gel).

Наукова новизна отриманих результатів. Наукова новизна роботи полягає у визначенні рівнів вмісту органічних екотоксикантів у природній воді та встановленні їх дисперсно-фазового розподілу. Для цього були вирішені наступні науково-практичні задачі екологічної безпеки:

- розроблена схема визначення дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ

- ПАВ із застосуванням двох стадій фільтрування води через грубий (розмір пор 16–24 мкм) і тонкий (0,45 мкм) фільтри;
- підібрано умови концентрування ХОП, ПХБ і ПАВ із води шляхом порівняння сорбентів на модельних системах та встановлено, що для проведення процесу ТФЕ даних сполук найбільш ефективними є сорбенти ХАД-2, ХАД-4, ХАД-16;
 - вперше проведено систематичний моніторинг індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ) у поверхневій воді р. Дніпро згідно розробленої схеми дослідження;
 - вперше встановлено дисперсно-фазовий розподіл вказаних сполук у поверхневій воді р. Дніпро та зафіксовано, що більша частина ХОП і ПАВ та приблизно половина ПХБ знаходиться у зв'язаному стані з суспендованими частинками;
 - зафіксовано залежність дисперсно-фазового розподілу гідрофобних органічних сполук від їх фізико-хімічних властивостей, зокрема встановлено антибатну кореляцію між водорозчинною часткою сполуки у воді і коефіцієнтом гідрофобності.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані дані щодо моніторингу та дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ, ПАВ можна застосувати при розробці ефективних систем водоочистки, а також для оцінки біодоступності цих сполук та екологічної небезпеки, яку вони можуть створити. Оскільки більша частина даних забруднюючих речовин перебуває у природній воді у зв'язаному стані із суспендованими частинками, то на етапі водопідготовки за умови правильного вибору коагулянтів та флокулянтів разом із суспендованими частинками з води можна видалити значну частку органічних екотоксикантів і, таким чином, знизити їх концентрацію у воді в декілька разів.

Особистий внесок здобувача в представлених результатах до захисту полягає у проведенні аналізу літературних даних за темою дослідження, виконанні експериментальної роботи щодо визначення концентрацій та

дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ у природній воді та математичній обробці отриманих даних, узагальненні результатів дослідження, підготовці статей, виступів і тез доповідей. Разом із науковим керівником д.х.н. М.В. Мілюкіним розроблено схему встановлення дисперсно-фазового розподілу органічних екотоксикантів та проаналізовано основні результати роботи. У проведенні деяких експериментів приймав участь к.х.н. М.М. Скринник. Опубліковані роботи підготовлено при безпосередній участі автора разом із співавторами.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на III міжнародній конференції «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення» (Київ, Україна, 2015); XVI міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 2015); науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, Україна, 2015); конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2015» (Київ, Україна, 2015); 82nd International scientific conference of young scientists and students «Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution» (Kyiv, Ukraine, 2016); XVII міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 2016); 8th Central European Congress on Food «Food Science for Well-being (CEFood 2016)» (Kyiv, Ukraine, 2016); Київській конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2016» (Київ, Україна, 2016); II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, Україна, 2016); XVI науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, Україна, 2017); Київській конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017» (Київ, Україна, 2017), III Міжнародній науково-практичній конференції «Якість і безпека харчових продуктів» (Київ, Україна, 2017).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 18 робіт, у тому числі 6 статей у наукових журналах, з них 5 – у фахових виданнях, 12 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів

та списку цитованої літератури, що нараховує 173 посилання. Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінки друкованого тексту. Вона містить 44 рисунки, 10 таблиць.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ВИВЧЕННЯ ДИСПЕРСНО-ФАЗОВОГО РОЗПОДІЛУ ОРГАНІЧНИХ КСЕНОБІОТИКІВ У ПРИРОДНИХ ВОДНИХ СИСТЕМАХ

1.1. Перелік і загальна характеристика СОЗ

Після Другої світової війни набули широкого використання в різних сферах народного господарства тисячі видів синтетичних хімічних речовин. Багато з них виявилися ефективними в боротьбі з хворобами, застосовувалися в сільському господарстві, промислового виробництві. Проте згодом було відкрито, що деякі синтетичні органічні сполуки відзначаються особливо високою токсичністю, стійкістю до розкладання, і навіть в невеликих концентраціях негативно впливають на здоров'я людей та навколишнє середовище. Згодом ця група речовин отримала назву СОЗ. Встановлено, що дані сполуки є небезпечними для репродуктивної, нервової, ендокринної та імунної систем людини, її розвитку і поведінки. Вони рухаються по харчовому ланцюгу внаслідок накопичення в жировій (ліпідній) тканині живих організмів і підвищення концентрації в кожній новій ланці трофічного ланцюга [1–3].

Таким чином, СОЗ – це органічні сполуки, які характеризуються надзвичайно високою токсичністю, здатністю до біоаккумуляції і стійкістю в навколишньому середовищі. З ціллю захисту здоров'я населення та екології Організація Об'єднаних Націй (ООН) прийняла ряд важливих рішень щодо обмеження виробництва і використання високотоксичних хімічних речовин. На конференції ООН 22 травня 2001 р. було затверджено Стокгольмську конвенцію про СОЗ [4]. Сторони конвенції прийняли зобов'язання щодо припинення або обмеження виробництва СОЗ, безпечної утилізації їх відходів та проведення моніторингу даних сполук в природних об'єктах. Спочатку до списку СОЗ увійшло 12 органічних сполук, а саме: ПХБ, поліхлоровані дибензо-*n*-діоксини (ПХДД), поліхлоровані дибензофурані (ПХДФ), альдрин, дільдрин, дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ), ендрин, хлордан,

гексахлорбензол (ГХБ), мірекс, токсафен і гептахлор. З моменту вступу Стокгольмської конвенції в силу в 2004 р. під юрисдикцію цієї угоди включено ряд нових речовин: хлордекон, гексабромдифеніл, пентахлорбензол, α -гексахлорциклогексан (ГХЦГ), β -ГХЦГ, ліндан (γ -ГХЦГ), тетра-, пента-, гекса- і октабромдифенілефіри, перфтороктановий сульфонат, його солі і перфтороктановий сульфонілхлорид, ендосульфан, гексабромциклододекан, гексахлорбутадієн, пентахлорфенол, поліхлоровані нафталіни [5]. Україна підписала Стокгольмську конвенцію про СОЗ 23 травня 2001 р. і ратифікувала її 18 квітня 2007 р. З 24 грудня 2007 р. Стокгольмська конвенція вступила в силу в Україні.

Як видно, до початкового переліку СОЗ увійшли наступні класи сполук: ПХБ, ХОП, ПХДД і ПХДФ. ПХБ належать до класу ароматичних сполук, що складаються з двох бензольних кілець, з'єднаних через між'ядерний зв'язок С-С і заміщених від одного до десяти атомами хлору в орто-, мета- або пара-положеннях (рис. 1.1). Існує 209 індивідуальних конгенерів ПХБ, що відрізняються числом і положенням атомів хлору в молекулі, і мають загальну формулу: $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, де $n=1-10$. Вперше вони були синтезовані в США компанією «Монсанто» в 1929 р. З тих пір і до припинення їх промислового виробництва в 1986 р. в світі було вироблено близько 2 мільйонів тонн ПХБ. Унікальні фізико-хімічні властивості ПХБ (виняткові теплофізичні характеристики, низька електропровідність, термостійкість, інертність по відношенню до кислот і лугів, вогнестійкість, хороша розчинність в жирах, маслах та органічних розчинниках, висока сумісність зі смолами, чудова адгезійна здатність) обумовили широке застосування ПХБ в якості діелектриків в трансформаторах і конденсаторах, теплоносіїв, рідин для гідравлічних систем, пластифікаторів, топографічних фарб. В різних країнах вони вироблялись під різними торговими назвами: «арохлор», «піранол», «інертин» – в США, «канехлор», «сібанол» – в Японії, «пірален» – у Франції, «делор» – в Чехословаччині. В Радянському Союзі діелектричні рідини, які вміщували ПХБ, випускались під назвами «совол» і «совтол». Хоча промислове

виробництво ПХБ заборонене, проте експлуатація устаткування, яке вміщує сполуки даного класу, продовжується до сьогодні. Основними джерелами надходження даних екотоксикантів в природне середовище є: витіки із трансформаторів, конденсаторів, гідравлічних систем; випари із лаків, фарб, пластмас, які містять ПХБ; викиди при спалюванні промислових та побутових відходів; пестициди з домішками ПХБ [1, 7–9].

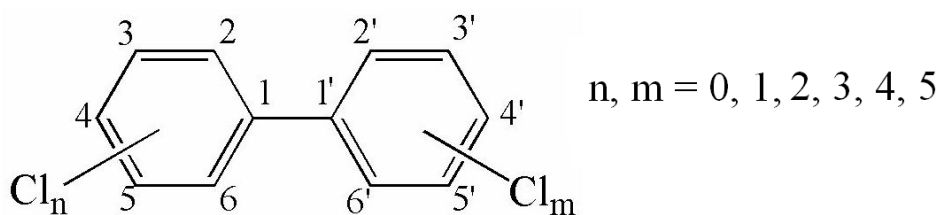


Рис. 1.1. Структурна формула ПХБ.

ХОП (ДДТ, ГХЦГ, альдрин, дільдрин, ендрин, хлордан, ГХБ, мірекс, токсафен, гептахлор та ін.) – це контактні інсектициди широкого спектру дії. Австрійський хімік Отмар Цайдлер в 1873 р. вперше синтезував ДДТ. Інсектицидні властивості ДДТ відкрив в 1939 р. швейцарський хімік Пауль Мюллер, за що в 1948 р. був нагороджений Нобелівською премією по медицині (офіційне формулювання – «За відкриття високої ефективності ДДТ як контактного яду»). Після Другої світової війни завдяки простоті отримання та високій ефективності ДДТ, ГХЦГ (ліндан) та інші ХОП повсюдно використовувались для боротьби з інфекціями, які переносять комахи (малярія, тиф), та в сільському господарстві. Проте згодом виявилось, що ДДТ та інші ХОП мають надзвичайно високу токсичність, можуть включатися в довгі харчові ланцюги і зберігатися в природних об'єктах протягом багатьох років. Внаслідок цього на початку 1980-их років в деяких країнах було обмежене використання ХОП [10]. На сьогодні ДДТ, ліндан масово застосовуються для боротьби зі збудниками малярії та інших небезпечних хвороб в країнах Азії,

Африки і Латинської Америки. За всю історію було вироблено близько 4 мільйонів тонн ХОП. Враховуючи те, що в Україні дані сполуки широко використовувалися в народному господарстві, а також наявність великої кількості занедбаних складів, в яких вони досі зберігаються, постійний моніторинг ХОП в навколишньому середовищі є необхідним. Структурні формули найбільш розповсюджених ХОП на території України наведено на рис. 1.2.

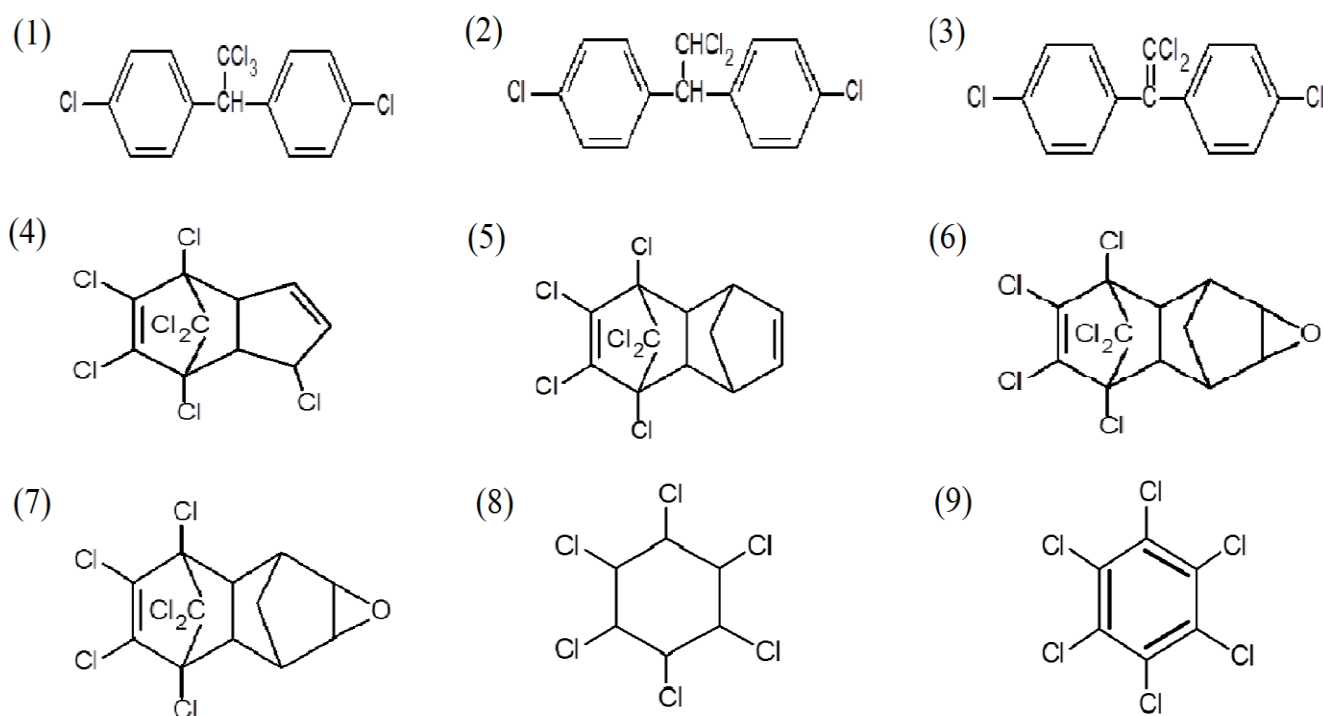


Рис. 1.2. Структурні формули деяких ХОП, а саме: 4,4'-ДДТ (1), 4,4'-дихлордифенілдихлоретан (ДДД) (2), 4,4'-дихлордифенілдихлоретилен (ДДЕ) (3), гептахлору (4), альдрину (5), дільдрину (6), ендрину (7), ГХЦГ (8), ГХБ (9).

ПХДД і ПХДФ ніколи не були цільовими продуктами синтезу, проте вони утворюються в якості мікродомішок в технологічних процесах з використанням хлору, особливо в лужному середовищі, та при горінні багатьох органічних речовин. Найбільші кількості діоксинів генеруються при горінні або піролізі хлорорганічних сполук – полівінілхлориду, хлорфенолів, ПХБ та інших, але невеликі кількості можуть виникати навіть при приготуванні їжі. Основними

джерелами забруднення навколишнього середовища діоксинами є спалювання промислових та побутових відходів, металургійні процеси (виробництво чавуну, сталі, магнію, нікелю, свинцю та алюмінію), целюлозно-паперова промисловість (відбілювання целюлози з використанням хлору), виробництво деяких пестицидів [11–14]. Найбільш токсичним представником СОЗ є 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-діоксин (рис. 1.3). Він є еквівалентом токсичності для інших діоксиноподібних сполук.

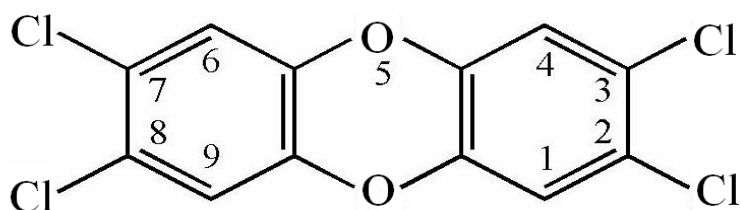


Рис. 1.3. Структурна формула 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-діоксину.

Близькі властивості до наведених СОЗ мають ПАВ – органічні сполуки, які складаються з двох і більше ароматичних циклів. На рис. 1.4 наведені структурні формули деяких представників даного класу сполук. Основним джерелом надходження ПАВ у навколишнє середовище є неповне згоряння органічних речовин. Існують природні та антропогенні джерела емісії ПАВ. Природні – це лісові пожежі та вулканічні процеси, до антропогенних належать процеси горіння вугілля, дров, газу, побутових та промислових відходів, вихлопні гази автомобілів, сигаретний дим, а також витік нафтопродуктів [15–17]. Найбільш токсичними органічними сполуками є бенз(а)пірен і дибенз(а,һ)антрацен. Агентство з охорони навколишнього середовища США (US Environmental Protection Agency, US EPA) рекомендує контролювати в об'єктах навколишнього середовища 16 пріоритетних ПАВ: нафталін, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пірен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(Ь)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пірен,

індено(1,2,3-сd)пірен, дибенз(а,h)антрацен, бенз(г,h,i)перилен [18].

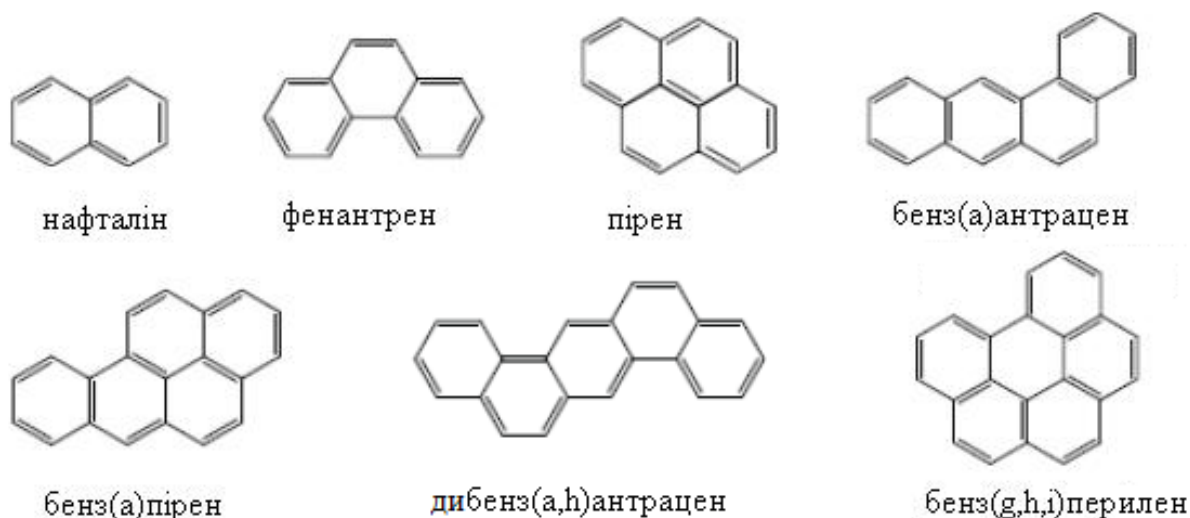


Рис. 1.4. Структурні формули деяких ПАВ.

Біоакмулювання СОЗ. Оскільки СОЗ становлять глобальну екологічну загрозу, було проведено багато експериментальних досліджень по визначенню рівнів вмісту даних сполук в різних природних об'єктах. Особливий інтерес привертають роботи по вивченню біоакмулювання органічних ксенобіотиків. Біоакмулювання – це підвищення концентрації хімічних речовин на кожній ланці харчового ланцюга. В результаті цього забруднюючі речовини, вміст яких на початку харчового ланцюга незначний, накопичуються і можуть причиняти суттєву шкоду хижакам, які є останньою ланкою. Таким чином, навіть невеликий об'єм викидів СОЗ може становити значну екологічну небезпеку.

З метою вивчення процесу біоакмулювання ряд хлорорганічних сполук (ПХБ, ДДТ і його метаболіти, хлордани, ізомери ГХЦГ, хлорбензоли) були визначені у зразках жиру трьох видів тюленів (гренландський тюлень, кільчатий тюлень та морський заєць), а також у зразках риб і безхребетних тварин з Білого моря на протязі 1998–2001 рр. [19]. У всіх досліджених зразках домінували ПХБ та ізомери і метаболіти ДДТ. Сумарні концентрації ПХБ і ДДТ в жирі тюленів склали відповідно 367–5320 і 156–5250 нг/г маси вологої

речовини. Найвищі концентрації були зафіксовані в жирі морського зайця, найнижчі – в жирі гренландського тюленя. У зразках риби були зафіксовані наступні сумарні концентрації ПХБ і ДДТ, відповідно: 7–47 і 2–20 нг/г маси вологої речовини. При цьому найбільш забрудненими виявилися зразки риби наваги, а найменш забрудненими – зразки тріски. Ще менші концентрації ПХБ і ДДТ були знайдені у зразках безхребетних тварин, які знаходяться на початку харчового ланцюга. Вони склали відповідно 2–64 та 1–13 нг/г маси вологої речовини. Таким чином, проілюстровано зростання концентрацій СОЗ в харчовому ланцюзі. Встановлено, що концентрації ПХБ (крім конгенеру ПХБ 180), ДДТ, ГХБ, оксихлордану підвищуються разом з трофічним рівнем. В той же час не було зафіксовано біонакопичення ізомерів ГХЦГ та цис-хлордану.

Робота [20] присвячена дослідженню транспорту ПХБ від води і донних відкладень до нижчих, а потім вищих організмів по харчовому ланцюгу. Були визначені концентрації 47 *орто*-заміщених і 7 *неорто*-заміщених діоксиноподібних ПХБ у зразках води, донних відкладень, безхребетних тварин і риби з бухти Кембрідж на півночі Канади. Сумарна концентрація ПХБ у воді склала 0,045–1,8 нг/дм³, а у зразках донних відкладень, безхребетних тварин і риби, відповідно: 0,14–45; 0,89–210; 1,4–230 нг/г. Показано, що ступені біоакмулювання різних конгенерів ПХБ можуть суттєво відрізнятися. Особливо небезпечні діоксиноподібні конгенери під номерами 77 і 126 біонакопичуються з меншою інтенсивністю, ніж інші. Так, частки ПХБ 77 і ПХБ 126 від загальної концентрації в донних відкладеннях становили 0,64 і 0,17; в морських їжаках – 0,12 і 0,025; в чотирьохрогих бичках – 0,06 і 0,037 %.

В роботі [21] порівнюються процеси транспорту ПХБ від донних відкладень до малоцетинкових червів і риб (гольян, риба сімейства карпових, та чорний бичок) в лабораторних умовах і природному середовищі. Середня сумарна концентрація ПХБ в донних відкладеннях склала 41,5 нг/г органічного вуглецю. Показано, що процеси біоакмулювання ПХБ малоцетинковими червами в лабораторних і природних умовах суттєво не відрізняються. Так, загальна концентрація ПХБ в лабораторних і природних умовах становила

відповідно 33,0 і 35,9 нг/г жиру. Сумарний вміст ПХБ в жирі чорного бичка (природні умови) становив 70,9 нг/г. Вміст ПХБ в жирі гольяну (лабораторні умови) виявився значно нижчим (11,5 нг/г). Це можна пояснити нестачею впливу забрудненої їжі та недостатнім часом досягнення рівноваги в лабораторних умовах.

В м'язовій тканині донних риб (Гана) встановлено концентрації 28 ПАВ [22]. Їх сумарний вміст склав 71–481 (в середньому – 192) нг/г маси вологої речовини. Зафіксовані рівні забруднення виявилися вищими ніж в Європі. Превалювали двох-, трьохциклічні ПАВ, а саме нафталін, алкілнафталін, фенантрен. Сума 15 оксипохідних ПАВ становила 28–1715 (в середньому – 422) нг/г маси вологої речовини. Встановлено, що ефективність біоакмулювання ПАВ та оксипохідних ПАВ залежить від логарифму константи їх розподілу в системі октанол/вода $\log K_{o/w}$ (коефіцієнту гідрофобності).

В ряді морських організмів (молюски, ракоподібні, барабуля звичайна, барабуля смугаста, тунець), відібраних в Середземному морі, були визначені концентрації ПХБ і ПАВ. Показано, що концентрація ПХБ зростає з підвищенням трофічного рівня. Так, середній сумарний вміст ПХБ у зразках молюсків становив 6,6 нг/г маси вологої речовини. В м'язовій тканині барабулі звичайної, барабулі смугастої, тунця зафіксовані наступні середні значення сумарної концентрації ПХБ: 27,3; 30,1; 16,5 нг/г маси вологої речовини. В той же час сумарна концентрація ПАВ зменшувалась з підвищенням трофічного рівня: від 0,36 (молюски) до 0,05 (барабуля звичайна) мкг/г маси вологої речовини. В усіх досліджених організмах домінували конгенери ПХБ з числом атомів хлору від 4 до 7 [23].

В роботі [24] проаналізовано з ціллю визначення вмісту ПХБ і полібромованих дифенілефірів (ПБДЕ) зразки водних організмів з надзвичайно забрудненого водосховища, розташованого поблизу місць переробки відходів електротехнічної промисловості. Сумарна концентрація ПХБ у воді склала 196–204 нг/дм³. Серед гідробіонтів найбільш забрудненими виявилися організми хижаків (водна змія і риба змієголов). У зразках водної змії загальний вміст

ПХБ досягав значення 26,0 мкг/г маси вологої речовини. Дещо менші сумарні концентрації ПХБ були зафіксовані у зразках карпу (2,0–19,6 мкг/г), креветок (2,2–4,7 мкг/г), молюсків (0,02–0,3 мкг/г). Слід відмітити, що концентрації ПБДЕ в біоті корелювали з ПХБ, проте були значно нижчими (приблизно на один порядок). Встановлені рівні ПХБ в гідробіонтах виявилися одними з найвищих в світовому масштабі і перевищували норми, рекомендовані US EPA, в 3–825 раз. Показано, що ефективність біоаккумуляції індивідуальних конгенерів ПХБ зростає з підвищенням їх $\log K_{o/w}$ до 7, а потім поступово зменшується. В цілому, ПХБ біоак tíchуються дещо активніше, ніж ПБДЕ.

Встановлено концентрації ПХБ, ХОП, ПХДД і ПХДФ у зразках донних відкладень і риби (м. Амстердам) з метою розрахунку фактору біоаккумуляції даних сполук, тобто співвідношення концентрації СОЗ в тканині риби (вугря) до його концентрації в донних відкладеннях. Сумарні концентрації ПХБ і ХОП в донних відкладеннях становили відповідно 0,2–1,8 і 0,1–0,7 мкг/г органічного вуглецю; в м'язовій тканині риби – 5,6–14,6 і 0,6–8,2 мкг/г жиру. Показано, що фактор біоаккумуляції ПХБ позитивно корелює з числом атомів хлору в молекулі і для деяких високохлорованих конгенерів перевищує значення 50. Високі фактори біоаккумуляції зафіксовані для ГХБ і ДДТ, низькі – для ГХЦГ, альдрину, дильдрину, ендрину, гептахлору. Концентрації ПХДД і ПХДФ в донних відкладеннях виявилися набагато вищими, ніж у рибі, що свідчить про низьку ефективність біоаккумуляції даних СОЗ [25].

Проведено аналіз донних відкладень і деяких видів молюсків із озера Тайху (Китай) з метою вивчення процесу біоаккумуляції ХОП [26]. Сумарна концентрація ХОП в донних відкладеннях і молюсках склала відповідно 4,22–461 нг/г маси вологої речовини і 133–4526 нг/г жиру. В тканинах гідробіонтів домінували ДДТ, ГХЦГ, хлордан, гептахлор. Розраховані фактори біоаккумуляції залежать і від біологічних характеристик організмів, і від фізико-хімічних властивостей ХОП. Концентрації ХОП в молюсках зростали разом з масою їх тіла і, відповідно, з їх віком. Оскільки ДДТ характеризується

значно вищим коефіцієнтом гідрофобності, ніж ГХЦГ, то і фактор біокумуляції ДДТ виявився значно вищим.

В оглядовій роботі [27] проведено узагальнення факторів, що впливають на біокумуляцію хлорорганічних сполук (ХОС) в гідробіонтах арктичного морського середовища. Основним хімічним фактором є гідрофобність сполуки, що виражається як $\log k_{o/w}$, і залежить від розміру молекули та числа атомів хлору в ній. Як правило, з підвищенням коефіцієнту гідрофобності ХОС накопичуються більш ефективно. Геометричне розташування атомів хлору в молекулі може впливати на біотрансформацію ХОС. Так, ізомери ПХБ без атомів хлору в сусідніх пара-, мета- або орто-, мета-позиціях біотрансформуються легше, ніж ізомери з атомами хлору в цих позиціях. На ефективність біокумуляції впливають також біологічні фактори, в тому числі позиція в харчовому ланцюгу, вміст жиру в організмі, розмноження, розмір, вік, стать, життєвий цикл організму.

Внаслідок своїх гідрофобних властивостей СОЗ в живих організмах накопичуються переважно в жировій тканині. В організм людини СОЗ можуть надходити при споживанні їжі тваринного походження з високим вмістом жиру (риба, м'ясо). Також дані сполуки можуть потрапляти в людський організм разом з питною водою або при безпосередньому контакті. В зв'язку з цим особливої небезпеки зазнають народи Півночі, для яких риба є основним джерелом харчування. В роботі [28] встановили концентрації копланарних ПХБ, ПХДФ, ПХДД в молоці жінок ескімоського походження та в крові чоловіків-рибалок із півночі Канади і порівняли їх з аналогічними концентраціями в організмах звичайних канадців. Виявилось, що концентрації діоксиноподібних ПХБ в молоці ескімоських жінок в 3–10 разів перевищують середньоканадський рівень. Концентрації ПХДД і ПХДФ відрізнялися незначно. Сумарні рівні токсичності в діоксиновому еквіваленті склали 127,3 нг/кг (ескімоські жінки) і 42,6 нг/кг (звичайні канадські жінки). При цьому більша частина діоксинової токсичності припала на частку копланарних ПХБ. Рівень токсичності в діоксиновому еквіваленті в крові чоловіків-рибалок склав

в середньому 900 нг/кг, що в 30 разів більше, ніж у контрольних зразках. Найбільший внесок у загальну токсичність у всіх досліджених випадках пов'язаний з конгенером ПХБ 118. Підвищені рівні СОЗ в молоці і плазмі крові північних жителів зафіксовані також в дослідженнях [29, 30].

Визначення СОЗ у воді. В природних і питних водах ХОП, ПХБ, ПХДД, ПХДФ, ПАВ, які належать до класу обмежено-летких органічних сполук (ОЛОС), перебувають в низьких концентраціях – на рівні $1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ г/дм³ [1, 31]. Ці сполуки можуть знаходитися в водному середовищі і в істинно водорозчинному, і в сорбованому стані на грубих, тонких і колоїдних суспендованих частинках, а також в сорбованому та солюбілізованому станах з нелеткими органічними сполуками (НЛОС) – природними (в основному, ГФК та білковоподібними) і синтетичними ПАВ. Хроматографічні і хромато-мас-спектрометричні методи аналізу не дозволяють проводити ідентифікацію та визначення органічних ксенобіотиків безпосередньо у воді. Внаслідок цього виникає необхідність попереднього виділення і концентрування мікродомішок ОЛОС із води з метою досягнення необхідного ступеня збагачення (концентрування) для забезпечення чутливості детекторів по цільових компонентах у фізико-хімічних методах аналізу. Основними способами концентрування є класична рідинна екстракція і порівняно нова ТФЕ. Найбільш ефективним способом є ТФЕ на пористих полімерних сорбентах (ППС) різної хімічної природи [32, 33]. Умови проведення процесу ТФЕ мікродомішок органічних сполук із води на ППС з ціллю подальшого хімічного аналізу представлені в роботах [1, 34–39].

Оптимізовано процес ТФЕ складних сумішей мікродомішок ОЛОС і НЛОС з використанням ППС із природних та питних вод [33–38]. Максимальне виділення нейтральних і слабокислих цільових органічних сполук (практично 100 %) відбувається з кислого водного середовища (рН=1,0–2,0). Показано, що найбільш придатними для концентрування ОЛОС є наступні сорбенти: ХАД-2, ХАД-4, ХАД-7, ХАД-8, порapak Q, хромосорб 105, полісорб-1. Критерієм

оцінки придатності ППС є об'єм до проскоку або проскок органічних сполук, який не має перевищувати 6–12 % від загальної маси виділених ОЛОС і НЛОС. Розроблена, апробована і застосована стадія практично повного елюювання складних сумішей ОЛОС і НЛОС з поверхні та з пор ППС [34–39].

Методика підготовки концентратів ОЛОС природних і питних вод із нейтрального і кислого середовищ із застосуванням ППС для їх подальшого дослідження методом ГХ/МС детально описана в [34–39]. Ця методика застосована для підготовки концентратів ОЛОС із деіонованих [38, 39], природних і питних вод басейну р. Дніпро [40–42], шахтних і шахтно-природних вод Західного Донбасу [35, 43] з метою їх ідентифікації, а також кількісного визначення аліфатичних вуглеводнів, карбонових кислот, фенолів, фталатів, ПАВ, ХОП і ПХБ [44, 45].

Вдосконалену (порівняно з [34–38]) методику підготовки концентратів ОЛОС і НЛОС із води наведено в роботі [39]. Вона широко апробована і застосована до дослідження ОЛОС, в тому числі токсичних ХОП і ПХБ, в природних та питних водах басейну р. Дніпро [46–51].

Підбору оптимальних умов процесу концентрування СОЗ із вод різних класів присвячені роботи [52–57]. Розроблена проста, швидка та ефективна методика визначення 15 хлорорганічних і фосфорорганічних пестицидів у воді [52]. Концентрування цільових сполук проводили методом ТФЕ з використанням мікроколонок Bond Elut C₁₈ (трубки об'ємом 6 см³, які вміщують 0,5 г хімічно модифікованого кремнезему з привитою групою C₁₈). Елюювання виконували різними розчинниками (ацетонітрилом, метиленхлоридом, етилацетатом, гексаном, метанолом) з метою вибору найефективнішого. В результаті отримали задовільні ступені вилучення (64–100 %) для всіх пестицидів, крім мірексу. Кращим розчинником для елюювання був визнаний метанол. Дана методика була апробована на зразках поверхневих вод.

В публікації [53] запропоновано для виділення ХОП з води використовувати полістирол-дивінілбензолні сорбенти з привитими

функціональними групами $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$. В статті детально наведена методика отримання таких сорбентів. Показано, що всі три приготованих сорбенти є придатними для концентрування ХОП, але кращі результати були отримані при використанні сорбенту з привитою групою $-\text{CN}$. Встановлено, що швидкість пропускання води через шар сорбенту має бути на рівні $0,3 \text{ см}^3/\text{хв}$, а оптимальним розчинником для десорбції цільових сполук є етилацетат. Ступінь вилучення ХОП в даних умовах перевищує 85 %.

Для концентрування органічних сполук, в тому числі ПХБ, широко використовуються хімічно модифіковані кремнеземи з привитою групою C18 , які виробляються у вигляді картриджів під різними торговими марками. Метою роботи [54] було порівняння ряду подібних картриджів (SPEC, ENVI, Empore) при вилученні ПХБ із води. Кращі результати були отримані при використанні дисків Empore. Ступінь вилучення ПХБ становив 91–107 %. В якості розчинника для елюювання запропоновано використовувати пентан.

Перспективним способом виділення мікрокількостей органічних сполук із води є твердофазна мікроекстракція (ТФМЕ). Розроблена ефективна методика виділення 17 ХОП із води методом ТФМЕ [55]. В якості сорбентів застосовували волокна активованого вугілля. Адсорбція ХОП відбувалася при зануренні цих волокон у воду. Десорбцію цільових сполук проводили шляхом підвищення температури. Були встановлені оптимальні умови процесу: час екстракції – 50 хв, температура екстракції – $50 \text{ }^\circ\text{C}$, час десорбції – 90 с, температура десорбції – $280 \text{ }^\circ\text{C}$. При цих умовах ступінь вилучення ХОП становить близько 100 %. Межі виявлення становлять $0,08\text{--}0,2 \text{ мкг/дм}^3$ для різних сполук.

Авторами [56] застосовані спеціальні напівпроникні мембранні пристрої для вилучення ХОП, ПХБ і ПАВ з природної води (р. Янцзи, Китай). Дані пристрої складаються із поліетиленових трубок, заповнених синтетичним триолеїном. Це був один з перших прикладів застосування таких пристроїв у широкомасштабних дослідженнях. Для десорбції цільових сполук використовували циклогексан. Зафіксовані наступні сумарні концентрації: ХОП

– 2,33–3,60; ПХБ – 0,08–0,51; ПАВ – 13,8–97,2 нг/дм³. Серед ХОП домінували ГХЦГ, ГХБ та ДДТ, серед ПАВ – фенатрен, флюорантен, пірен і хризен, серед ПХБ – конгенери під номерами 28, 52, 101, 138, 153, 180, 118.

Розроблена ефективна методика визначення ПХБ в стічних водах [57]. Виділення цільових сполук з води проводили за допомогою комбінованої процедури, що складалася з ТФЕ та надкритичної флюїдної екстракції (НФЕ). Так, попередньо відфільтровану воду пропускали через картридж з сорбентом С18 (Empore), а для елюювання цільових сполук використовували надкритичну рідину (діоксид вуглецю). Аналіз отриманих концентратів здійснювали методом ГХ/ЕЗД. Ступені вилучення ПХБ за допомогою наведеної процедури склали близько 100 %. Комбінована процедура ТФЕ–НФЕ має ряд переваг над звичайною ТФЕ, до яких належать зниження витрат органічного розчинника, ручної праці і часу, проте недоліком процедури є її висока вартість.

Визначено рівні вмісту 22 пестицидів та їх метаболітів в джерелах мінеральних вод (Італія) [58]. Виділення аналітів з води проводили за допомогою процедури ТФЕ на картриджах з сорбентом С₁₈. В якості розчинника для елюювання використовували етилацетат. Отримані концентрати аналізували методом ГХ/МС. Межі виявлення даної методики становлять 0,002–0,04 мкг/дм³ для різних пестицидів. Лише в одному зразку води були виявлені пестициди, але їх концентрація не перевищувала гранично допустиму в країнах ЄС (0,05 мкг/дм³).

Внаслідок великої кількості джерел емісії СО₂ в Україні моніторинг цих сполук в природному середовищі є необхідним. Перші роботи по визначенню концентрацій ХОП і ПХБ в об'єктах водних систем України були опубліковані ще в 50–70 рр. ХХ сторіччя. В монографіях [59, 60] ці дані узагальнені із залученням світової літератури. Результати останніх років щодо моніторингу СО₂ у водних об'єктах України наведені в публікаціях [1, 45–51, 61–70].

В 90-их роках було проведено визначення ряду пріоритетних ХОП і ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро [1]. Точки відбору проб розташовувалися в районі Дніпропетровська, Запоріжжя і Нікополя. Сумарні концентрації ХОП та ПХБ

становили відповідно 12,05–27,59 і 4,92–9,31 нг/дм³. Найвищий вклад у загальний вміст ХОП припав на частку 4,4'-ДДТ. Його концентрація знаходилася в межах від 9,80 до 22,60 нг/дм³. Серед конгенерів ПХБ переважали сполуки з числом атомів хлору 4 і 5.

В публікаціях [1, 48, 49] наведено результати аналізу ПХБ у природній та питній водах Дніпровської і Деснянської водопровідних станцій м. Києва. Загальні концентрації ПХБ у природній та питній воді з р. Десна склали відповідно 3,2–9,3 і 2,7–6,7 нг/дм³, з р. Дніпро – 5,6–41,0 і 2,8–33,8 нг/дм³.

У зразках поверхневої води р. Дніпро і Десна, відібраних в районі м. Києва в 2010 та 2011 рр., були визначені концентрації 16 пріоритетних ПАВ. В сумі вони склали 5,87–28,27 нг/дм³. В більшості зразків води переважали фенантрен і антрацен [1].

1.2. Фізико-хімічні властивості СОЗ

Внаслідок персистентності і здатності накопичуватися в тканинах біоти СОЗ набули глобального розповсюдження. Поведінка СОЗ в навколишньому середовищі, тобто взаємодія з повітрям, водою, ґрунтами, гідробіонтами, визначається їх фізико-хімічними властивостями. Основними з них є гідрофобність і леткість. Детально фізико-хімічні властивості СОЗ наведені в табл. 1.1.

Як правило, розчинність у воді і леткість СОЗ зменшуються зі збільшенням розмірів молекули і числа атомів хлору в ній. Серед ХОП найгірше розчиняються у воді ДДТ і його метаболіти, мірекс, ГХБ. Деяко менш гідрофобними властивостями характеризуються альдрин, дільдрин, ендрин, ендосульфат, хлордан, гептахлор. Ізомери ГХЦГ є більш леткими і менш гідрофобними сполуками, ніж інші ХОП. Найменш леткими сполуками серед ХОП є ДДТ і його метаболіти та ендрин.

Щодо ПХБ, то найкращими розчинністю і леткістю характеризується моноклорбіфеніл (ПХБ 1), найгіршими – декахлорбіфеніл (ПХБ 209). В цілому,

гідрофобність і нелеткість ПХБ зростає з їх порядковим номером. Подібна ситуація спостерігається для ПХДД і ПХДФ. Октахлордибензо-*n*-діоксин і октахлордибензофуран є найменш розчинними і найбільш нелеткими сполуками серед всіх СОЗ.

Таблиця. 1.1. Фізико-хімічні властивості ХОП, ПХБ, ПХДД, ПХДФ і ПАВ: P , P_a – тиск насиченої пари над твердим тілом; $\log K_{o/w}$ – логарифм константи розподілу в системі октанол/вода (коефіцієнт гідрофобності); K , $P_a \cdot m^3/\text{моль}$ – константа адсорбції Генрі; S , мг/дм^3 – розчинність у воді.

Клас СОЗ	P	$\log K_{o/w}$	K	S
ХОП	$2 \cdot 10^{-5}$ –4 [71] $1,3 \cdot 10^{-5}$ –0,067 [72]	3–6,9 [71]	0,033–839,37 [71]	$7 \cdot 10^{-5}$ –31,4 [71]
ПХБ	$2,9 \cdot 10^{-9}$ –2,1 [72] $5,2 \cdot 10^{-8}$ –2,04 [73]	3,75–11,20 [73] 5,8–8,4 [74]	1,72–817,9 [73] 2,2–28,1 [74]	$1,2 \cdot 10^{-6}$ –5,5 [73] $1,3 \cdot 10^{-6}$ –0,27 [74]
ПХДД	$1,1 \cdot 10^{-10}$ – $5,4 \cdot 10^{-4}$ [72] $1,1 \cdot 10^{-10}$ –0,012 [75]	4,45–8,7 [75]	0,133–14,82 [75]	$7,4 \cdot 10^{-8}$ –0,42 [75] $7,4 \cdot 10^{-8}$ –0,017 [76]
ПХДФ	$5 \cdot 10^{-10}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ [72]	4,33–10,3 [77]	0,46–12 [77]	$1,2 \cdot 10^{-6}$ –0,015 [76]
ПАВ	$7,51 \cdot 10^{-7}$ –14,4 [72] $1,84 \cdot 10^{-8}$ –14,2 [78] $1,33 \cdot 10^{-8}$ –7,9 [79]	3,35–7,19 [79] 3,26–6,5 [80] 3,01–7,19 [81]	$5,9 \cdot 10^{-3}$ –56,2 [79] 0,027–46 [80]	$2,6 \cdot 10^{-4}$ –30,6 [79] $2,6 \cdot 10^{-4}$ –31 [80]

ПАВ за фізико-хімічними властивостями можна розділити на дві групи. До першої належать легкі ПАВ, до складу яких входить від двох до чотирьох ароматичних циклів. Це – нафталін, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пірен, бенз(а)антрацен, хризен та інші. Вони характеризуються меншою токсичністю, більшою леткістю і кращою розчинністю у воді порівняно з важкими ПАВ, до складу яких входить п'ять або шість циклів. До важких ПАВ належать бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пірен, індено(1,2,3-сd)пірен, дибенз(а,н)антрацен, бенз(г,н,і)перилен та інші. Найкращими розчинністю і леткістю серед ПАВ володіє нафталін,

найгіршими – дибенз(a,h)антрацен, індено(1,2,3-cd)пірен і бенз(g,h,i)перилен.

Таким чином, усі сполуки наведених класів характеризуються низькою розчинністю у воді і обмеженою леткістю, проте фізико-хімічні властивості індивідуальних сполук значно відрізняються. Внаслідок цього поведінка окремих СОЗ в навколишньому середовищі, в тому числі у водних системах, може суттєво різнитися. Так, у природній воді менш гідрофобні сполуки знаходяться переважно у розчинному стані, більш гідрофобні – практично повністю зв'язані з суспендованими частинками. Детально питання дисперсно-фазового розподілу СОЗ у природній воді розглянуте в наступному розділі.

1.3. Фізичні форми розподілу органічних ксенобіотиків у природній воді

Оскільки СОЗ мають низьку розчинність у воді, то в природних водних системах вони можуть знаходитися в різних фізичних формах: в розчинному стані; в зв'язаному стані з суспендованими частинками; в сорбованому і солюбілізованому станах з органічними сполуками (наприклад, ГФК).

Асоціація забруднюючих речовин з суспендованими частинками різного розміру має особливо важливе значення при встановленні їх транспорту, біогеохімії, біодоступності і токсичності у природній воді. В роботах [82–84] розглянуті питання відбору фракції суспендованих частинок з ціллю наступного аналізу. Класичним способом виділення суспендованих частинок є фільтрування води через фільтр з розміром пор 0,45 мкм, при цьому колоїдні частинки включаються до складу розчинної фази. При роботі з великими об'ємами води ця процедура є дорогою і трудозатратною, тому в статтях [82–85] запропоновано деякі альтернативні способи виділення суспендованих частинок, наприклад, центрифугування, відстійне центрифугування, обернене фільтрування. В роботі [86] з річкової води за допомогою складних процедур було виділено декілька фракцій частинок з діаметром 1–0,2; 0,2–0,006; 0,006–0,003 мкм. Аналіз даних фракцій показав, що вміст металів (Mg, Ca, Na, Cu, Zn), а також органічного вуглецю в суспендованих частинках збільшується зі

зменшенням їх розміру. Таким чином, саме тонкодисперсні частинки діаметром менше 1 мкм особливо активно беруть участь в транспорті забруднюючих речовин у природній воді.

В роботах [87–89] на модельних системах вивчено вплив неіонних ПАР (Triton X-100, Triton X-102, Triton X-114, Triton X-305) на розчинність органічних ксенобіотиків у воді. Встановлено, що при введенні неіонних ПАР до водного розчину розчинність СОЗ підвищується, тобто відбувається солюбілізація. В книзі [90] детально наведено механізм солюбілізації малорозчинних органічних сполук.

1.3.1. Дисперсно-фазовий розподіл ХОП

Останнім часом в літературних джерелах окрім рівнів загального вмісту СОЗ приділяється велика увага дисперсно-фазовому розподілу даних сполук у водних системах. Це пов'язано з тим, що різні фізичні форми органічних ксенобіотиків мають різну біодоступність, і для оцінки екологічної загрози важливою є інформація відносно їх дисперсно-фазового розподілу у природній воді. Також дана інформація є актуальною при розробці ефективних систем водоочистки для повного видалення мікрокількостей СОЗ із питних вод.

За літературними даними у природній воді більша частина ХОП перебуває у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Так, в роботі [91] проаналізовано дисперсно-фазовий розподіл ряду ХОП у воді в воді р. Цзиньцзян на півдні Китаю. Більша частина сполук групи ДДТ (84–90 %) перебувала у зв'язаному стані із суспендованими частинками. В той же час ізомери ГХЦГ знаходилися переважно (55–94 %) у водорозчинному стані. Це пов'язано з тим, що ГХЦГ є менш гідрофобними сполуками, ніж ДДТ. Показано, що на дисперсно-фазовий розподіл ХОП можуть впливати солоність води, склад і розмір суспендованих частинок. Проведено дослідження можливих джерел емісії ХОП в навколишнє середовище. Технічний ГХЦГ, що містить 60–70 % α -ГХЦГ, 5–12 % β -ГХЦГ, 10–12 % γ -ГХЦГ і 6–10 % δ -ГХЦГ, був заборонений

достатньо давно (1980-і роки). Ліндан (99 % γ -ГХЦГ) широко використовувався до початку 2000-их років, а в деяких країнах (наприклад, Індія) застосовується до сьогодні. Високе значення співвідношення α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ свідчить про використання технічного ГХЦГ, низьке – про використання ліндану. В даній роботі співвідношення α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ не перевищувало трьох, що вказує на ліндан як на джерело емісії ГХЦГ в навколишнє середовище. Відомо, що ДДТ з часом перетворюється в ДДЕ в аеробних і в ДДД в анаеробних умовах. Таким чином, за співвідношенням $(\text{ДДЕ}+\text{ДДД})/\text{ДДТ}$ можливо оцінити час надходження пестициду в природне середовище. Значення цього співвідношення $> 0,5$ свідчить про давнє забруднення ДДТ; значення $< 0,5$, навпаки, є ознакою свіжої емісії ДДТ в навколишнє середовище. Зафіксовані низькі значення співвідношення $(\text{ДДЕ}+\text{ДДД})/\text{ДДТ}$. Джерелом свіжої емісії ДДТ може бути дікофол, інсектицид, який широко застосовується в сільському господарстві і містить слідові кількості ДДТ.

Визначено концентрації 19 ХОП (ізомери ГХЦГ та ДДТ, гептахлор, альдрин, дільдрин, ендрин, α -ендосульфат, β -ендосульфат, гептахлорепоксид А, гептахлорепоксид В, метоксихлор) у водній фазі, фракції суспендованих частинок, поровій воді (вода, що заповнює поровий простір донних відкладень) та донних відкладеннях із дельти р. Даліао (Північний Китай) [92]. Найбільший вклад в загальне забруднення внесли ізомери ГХЦГ, а гептахлорепоксид А, гептахлорепоксид В, метоксихлор не були ідентифіковані в жодному зразку. Сумарна концентрація ХОП у водній фазі, фракції суспендованих частинок, поровій воді та донних відкладеннях становила відповідно 3,7–30,1; 4,6–52,6; 157–830 $\text{нг}/\text{дм}^3$; 2,1–21,3 $\text{нг}/\text{г}$. Встановлено, що у природній воді ізомери ГХЦГ знаходяться переважно у водній фазі, а ізомери ДДТ – в сорбованому стані на суспендованих частинках. Так, сумарні концентрації ізомерів ГХЦГ і ДДТ склали відповідно: 3,5–23,8 та 0,1–5,1 $\text{нг}/\text{дм}^3$ – у водній фазі; 2,5–13,7 та 0,5–5,5 $\text{нг}/\text{дм}^3$ – у фракції суспендованих частинок. Концентрації інших ХОП у фракції суспендованих частинок виявилися не набагато вищими, ніж у водній фазі. Співвідношення ізомерів ГХЦГ показало, що основним джерелом емісії є

ліндан, а не технічний ГХЦГ. Співвідношення ізомерів ДДТ не свідчить про нові надходження даного пестициду в природну воду.

Проведено моніторинг ХОП (ізомери ДДТ та ГХЦГ) в морській воді бухти Сяншань, Східнокитайське море. Сумарні концентрації ХОП у водній фазі і фракції суспендованих частинок склали відповідно 2,88–34,72 та 2,47–29,94 нг/дм³. Співвідношення α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ становили для більшості зразків менше одиниці, що свідчить про свіже надходження ліндану у водне середовище. Також зафіксовано високі концентрації β -ГХЦГ, який є найбільш стабільним і стійким до біодеградації в навколишньому середовищі. На його частку припадало до половини загальної суми ГХЦГ. Із співвідношення ізомерів ДДТ можна зробити висновок про недавнє забруднення води, яке пов'язано з використанням дікофолу [93].

Розроблена методика аналізу 39 полярних та 139 неполярних пестицидів різних класів (в тому числі, ХОП) в стічних водах [94]. З метою оптимізації методики на модельних розчинах було вивчено розподіл пестицидів між водною фазою і фракцією суспендованих частинок. Встановлено, що неполярні пестициди розподіляються рівномірно між водною фазою і фракцією суспендованих частинок, окрім ХОП і піретроїдів, які знаходяться переважно у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Цей факт демонструє необхідність аналізу обох фаз стічних вод, в тому числі і фази суспендованих частинок, яка інколи відкидається. В той же час полярні пестициди знаходяться майже на 100 % у водній фазі, тому при аналізі даних сполук фракцією суспендованих частинок можна знехтувати.

Визначено концентрації ХОП і ПХБ у водній фракції, фракції суспендованих частинок, донних відкладеннях і двостулкових молюсках із дельти р. Ріо-де-ла-Плата (Аргентина). Проаналізовано дисперсно-фазовий розподіл даних сполук у воді. Більшість ХОП (ГХБ, гептахлор, гептахлорепоксид, хлордан) було детектовано лише у водній фазі. Їх сумарна концентрація склала 1,2–5,3 нг/дм³. ДДТ був єдиним пестицидом, знайденим у фракції суспендованих частинок на рівні концентрацій 6 – 68 нг/г. Концентрації

ПХБ виявилися нижчими за рівень визначення у розчинній фазі, а у фракції суспендованих частинок становили 5,3–54,2 нг/г. Сумарні концентрації ХОП та ПХБ у двостулкових молюсках склали відповідно 0,4–6,0 і 0,5–12,0 нг/г жиру. Показано, що дані організми можуть бути використані як маркери забруднення водної екосистеми органічними ксенобіотиками [95].

В роботі [96] наведені рівні забруднення ХОП, ПХБ і ПБДЕ різних природних об'єктів, а саме ґрунтів, донних відкладень, суспендованих частинок, водної фази, водоростей, з басейну р. Ріо-Негро, Аргентинська Патагонія. Найбільший внесок у загальне забруднення припадав на частку ДДЕ і ендосульфану, що пов'язано з інтенсивною сільськогосподарською діяльністю в даному регіоні. Зафіксовано, що загальні концентрації СОЗ у фракції суспендованих частинок в декілька разів вищі, ніж у донних відкладеннях. Встановлено, що у річковій воді гідрофобні органічні ксенобіотики адсорбуються на суспендованих частинках, транспортуються на них разом з течією, а далі акумулюються донними відкладеннями. Ресуспензія донних відкладень є джерелом повторного забруднення природної води органічними ксенобіотиками.

Робота [97] присвячена аналізу забруднення ХОП підземних і поверхневих вод басейну р. Квакен Гранде, південь Аргентинської Пампи. В даних природних водах встановлені концентрації ХОП та їх дисперсно-фазовий розподіл. В підземних водах найбільший вклад в загальне забруднення внесли ГХЦГ і ендосульфан, який досі широко використовується в аграрній галузі Аргентини. У фракції суспендованих частинок, виділеній із даних вод, переважали більш гідрофобні пестициди, а саме ДДТ, хлордан, гептахлор. Сумарні концентрації ХОП у водній фазі і фракції суспендованих частинок склали відповідно 2,3–7.7 нг/дм³ і 10–2000 нг/г. В поверхневих водах загальні концентрації ХОП склали 3–8,5 нг/дм³, причому також спостерігається домінування ізомерів ГХЦГ і ендосульфану. Концентрації ХОП у фракції суспендованих частинок виявилися в рази вищими, ніж у донних відкладеннях.

Проаналізовано зразки води із верхів'я р. Хуанхе, Східний Китай [98].

Сумарні концентрації ГХЦГ і ДДТ у водній фазі склали відповідно 0,85–12,77 та 3,54–33,59 нг/дм³, а у фракції суспендованих частинок 1,01–25,22 та 0,01 – 4,74 нг/г. Зафіксовані концентрації можуть вважатися низькими і середніми відносно інших річок Китаю. Із суми ГХЦГ на частку α -ізомеру приходилось в середньому 36,4; β -ізомеру – 3,4; γ -ізомеру – 51,1; δ -ізомеру – 9,2 %, що може свідчити про недавню емісію ліндану в даному регіоні. Співвідношення ізомерів ДДТ свідчить про свіжі надходження технічного ДДТ і дікофолу у природну воду р. Хуанхе.

Встановлено концентрації ХОП і ПХБ у воді дельти р. Перл (Південний Китай), які склали відповідно 2,57–41,2 та 0,12–1,47 нг/дм³. Серед ХОП переважали сполуки груп ДДТ і ГХЦГ. Їх концентрації становили відповідно 1,08–19,6 і 0,50–14,8 нг/дм³. При цьому 67 % ДДТ знаходилися у зв'язаному стані із суспендованими частинками, а ізомери ГХЦГ, навпаки, перебували переважно (85 %) у розчинному стані. Співвідношення ДДТ/(ДДЕ+ДДД) склало в середньому 3,76, що може свідчити про нові надходження пестициду у водне середовище. Розраховано, що за рік течією річки виноситься у відкритий океан 3090 і 215 кг ХОП та ПХБ відповідно [99].

Вивчено розподіл ряду ХОС в морській воді (Гонконг, Китай) [100]. У водній фазі сумарні концентрації сполук груп ГХЦГ, ДДТ і ПХБ становили відповідно 409–940, 774–5583, 266–433 пг/дм³. Для фракції суспендованих частинок отримані наступні результати: 5–85, 358–1369, 86–273 пг/дм³. У більшості випадків концентрації сполук даного класу в поверхневому мікрошарі товщиною 40–100 мкм перевищували концентрації на глибині 1 м. Таким чином, встановлено, що ХОП і ПХБ схильні до накопичення на поверхні води. Ізомери ГХЦГ практично повністю перебували у водній фазі. Частки ДДТ і ПХБ у фракції суспендованих частинок становили відповідно 16–56 і 40–60 %.

В статті [101] наведено результати моніторингу ХОП та ПХБ в морській воді (Сінгапур). Середні сумарні концентрації сполук груп ГХЦГ, ДДТ і ПХБ становили у водній фазі – 1833, 76, 1611 пг/дм³; у фракції суспендованих частинок – 243, 19, 715 пг/дм³; у донних відкладеннях – 1094, 88, 858 пг/г.

Встановлено, що з підвищенням глибини відбору проб концентрації органічних ксенобіотиків зменшуються. Частка ПХБ, зв'язаних із суспендованими частинками, коливалась від 8 до 80 %. Такий великий інтервал пов'язаний з тим, що дисперсно-фазовий розподіл гідрофобних органічних сполук залежить від багатьох факторів, таких, як інтенсивність гідродинамічного змішування води, розмір суспендованих частинок, вміст і тип органічної складової в суспендованих частинках та інше. ГХЦГ і ДДТ знаходилися переважно у розчинному стані. Їхні частки у водній фазі становили відповідно 60–99 та 44–90 %.

Визначено вміст сполук груп ГХЦГ і ДДТ в донних відкладеннях і фракції суспендованих частинок із дельти р. Янцзи, Китай [102]. Середні сумарні концентрації ГХЦГ і ДДТ у фракції суспендованих частинок становили 12,3 та 16,4 нг/г і перевищили середні значення, зафіксовані в донних відкладеннях (6 і 8,2 нг/г відповідно). Оскільки отримано низькі значення співвідношення α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ, зроблено висновок, що саме чистий γ -ГХЦГ (ліндан) є головним джерелом забруднення природної води у даному регіоні. Високі значення вмісту ДДТ у фракції суспендованих частинок можуть бути наслідком свіжої емісії даного пестициду у водне середовище, яка пов'язана із застосуванням дікофолу.

У зразках поверхневої води із р. Янцзи (провінція Ухань, Китай) визначено концентрації ряду ХОП [103]. Загальна концентрація ХОП у водній фазі становила 1,01–46,49 нг/дм³, причому переважали сполуки груп ГХЦГ (0,55–28,07 нг/дм³) і ДДТ (0,1–16,71 нг/дм³). Інші пестициди (гептахлор, гептахлорепоксид, альдрин, дільдрин, ендрин) були детектовані лише в деяких зразках у незначних концентраціях. У фракції суспендованих частинок сумарні концентрації ГХЦГ і ДДТ склали відповідно 0,2–34,72 і 0,46–2,72 нг/дм³. Показано, що концентрації пестицидів у фракції суспендованих частинок вищі в сухий сезон, ніж в сезон дощів. Зафіксовано зростання концентрації ДДТ вниз по течії річки. Це може свідчити про те, що ДДТ у водних системах транспортується в основному суспендованими частинками.

Проведено моніторинг ряду ХОП у воді озера Чаоху, Китай [104]. Середні загальні концентрації ХОП у водній фазі, фракції суспендованих частинок і донних відкладеннях склали відповідно 132 нг/дм³, 188 та 14 нг/г. Головним компонентом у водній фазі був ізодрин (85 %), у фракції суспендованих частинок – ДДТ (64 %), в донних відкладеннях – ізодрин (48 %) і ДДТ (32 %). Серед ізомерів ГХЦГ β-ізомер переважав у водній фазі і донних відкладеннях, а γ-ізомер – у фракції суспендованих частинок. Не було зафіксовано чіткої кореляції між дисперсно-фазовим розподілом пестицидів у воді і коефіцієнтом їх гідрофобності $K_{o/w}$. Це пояснюється тим, що на дисперсно-фазовий розподіл пестицидів впливає ряд факторів, наприклад, вміст і природа суспендованих частинок, частка органічної речовини у водній фазі, суспендованих частинках і донних відкладеннях. Особливий вплив можуть чинити такі колоїдні частинки, як глинисті мінерали, гідроксиди заліза, марганцю, алюмінію, кремнезему та інші.

Наведено результати моніторингу ХОП і ПХБ в р. Сарно (Італія), яка вважається однією з найбільш забруднених в Європі. Сумарні концентрації ХОП і ПХБ у водній фазі склали відповідно 0,44–3,52 і 1–5,2 нг/дм³; у фракції суспендованих частинок – 0,1–4,3 і 0,4–20 нг/дм³; у донних відкладеннях 0,08–5,99 і 1,01–42,54 нг/г. Серед ізомерів ГХЦГ превалював β-ізомер, співвідношення ДДТ/(ДДЕ+ДДД) не перевищувало 0,5, а гептахлор метаболізував до гептахлорепоксиду. Це свідчить, що забруднення даної водної системи пестицидами пов'язано з їх широким використанням в далекому минулому. Розраховано, що за добу течією річки у Тірренське море виноситься в середньому 948 г ПХБ і 326 г ХОП [105].

Проаналізовано ряд зразків води із затоки Ханчжоувань, Східнокитайське море, з ціллю визначення вмісту ХОП [106]. Проби води відбирали на різній глибині: 1 – 0,5 м від поверхні води; 2 – 0,5 м від дна; 3 – посередині. Показано, що у більшості випадків концентрація ХОП знижується у наступному ряду: 1 > 2 > 3. Сумарні концентрації ХОП у водній фазі та фракції суспендованих частинок знаходились в інтервалах 1,35–26,36 і 2,52–27,99 нг/дм³. Низьке

значення співвідношення α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ і високий внесок β -ГХЦГ свідчить про те, що забруднення водного середовища даним пестицидом пов'язано як з давнім використанням технічного ГХЦГ, так і зі свіжими надходженнями ліндану. Низькі значення співвідношення (ДДЕ+ДДД)/ДДТ і високі значення 4,4'-ДДТ/2,4'-ДДТ пов'язані із недавнім застосуванням дікофолу у даному регіоні.

В статті [107] наведено результати вивчення розповсюдження ХОП у поверхневій воді р. Вейхе, північний захід Китаю. Концентрації ГХЦГ, ДДТ та інших пестицидів (ГХБ, гептахлор, гептахлорепоксид А, гептахлорепоксид В, альдрин, ендрин) у водній фазі склали відповідно: 2–178, 1–117, 4–37 нг/дм³; у фракції суспендованих частинок: 52–241; 3–12; 11–37 нг/дм³; у донних відкладеннях 74–517; 1–371; 8–110 нг/г. Середні концентрації більшості пестицидів, окрім гептахлорепоксиду А, гептахлорепоксиду В і 2,4'-ДДТ, у фракції суспендованих частинок перевищували відповідні значення у водній фазі. Із співвідношення ізомерів ГХЦГ і ДДТ можна зробити висновок, що забруднення води даними сполуками пов'язане з емісією технічних ГХЦГ і ДДТ, що відбулася у далекому минулому.

В роботах [108–110] проаналізовано вплив деяких факторів на дисперсно-фазовий розподіл ХОП у природній воді. Так, в статті [108] на основі проведених досліджень щодо моніторингу ХОП у воді і донних відкладеннях в дельті р. Перл стверджується, що існує позитивна кореляція між концентрацією пестицидів у фракції суспендованих частинок і донних відкладеннях та вмістом органічного вуглецю в них, а також солоністю води. Таким чином, саме органічна складова суспендованих частинок має значний вплив на дисперсно-фазовий розподіл органічних ксенобіотиків у водному середовищі. Частка ДДТ у водній фазі виявилася достатньо високою (44–90 %), що можна пояснити низьким вмістом органічного вуглецю в суспендованих частинках у морській воді. Частка ГХЦГ у водній фазі становила 73–97 %. Співвідношення α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ знаходилось в інтервалі від 0,25 до 2,7. Це вказує на ліндан як джерело емісії ГХЦГ.

Проведено визначення ХОП і ПАВ у воді із дельти р. Перл [109]. Загальні концентрації ХОП і ПАВ у воді (водна фаза плюс фракція суспендованих частинок) склали відповідно 23,4–67,8 та 944,0–6654,6 нг/дм³. Частка розчинного ГХЦГ знаходилась в межах 54,5–92 %. ДДТ практично повністю (близько 90 %) знаходився у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Ствержується, що дисперсно-фазовий розподіл залежить від розміру суспендованих частинок, вмісту і типу органічної складової в них, солоності води. Коефіцієнт розподілу пестицидів $k = C$ (фракція суспендованих частинок) / C (водна фаза) зростає зі збільшенням кількості тонкодисперсних частинок у воді.

Проведено моніторинг ряду ХОС (ДДТ, ГХБ, γ -ГХЦГ, ПХБ) у воді р. Ебро, Іспанія. Загальна концентрація ХОС у воді (водна фаза плюс фракція суспендованих частинок) склала 0,4–19,5 нг/дм³. Розраховано, що за рік разом з річковою водою у Середземне море потрапляє 167 кг ХОС. ПХБ, ГХБ, γ -ГХЦГ знаходилися переважно у розчинному стані. Їхні частки у водній фазі становили в середньому відповідно 82, 88, 99 %. ДДТ розподілявся між фазами приблизно порівну. Середня частка ДДТ у фракції суспендованих частинок становила 55 %. Встановлено, що вміст ХОС у воді і у фракції суспендованих частинок залежить від пори року. Так, максимальні концентрації екотоксикантів були зафіксовані у період повені (лютий–квітень), під час якої відбувалася ресуспензія донних відкладень і збільшувався вміст суспендованих частинок у воді [110].

Таким чином, із аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що в більшості природних водних систем сумарні концентрації ХОП знаходяться в межах від 1 до 100 нг/дм³. При цьому більше половини загального вмісту припадає на сполуки груп ДДТ і ГХЦГ. Інші ХОП зазвичай перебувають у природних водах в незначних концентраціях (≤ 10 нг/дм³).

Також можна підсумувати, що значна частина сумарного вмісту ХОП перебуває у зв'язаному стані із суспендованими частинками. В цілому, дисперсно-фазовий розподіл пестициду у природній воді залежить від

коефіцієнту його гідрофобності ($\log K_{o/w}$). Чим більший коефіцієнт гідрофобності, тим менша частка сполуки у водній фазі. Так, менш гідрофобні ізомери ГХЦГ у більшості випадків переважно знаходяться у водорозчинному стані, а більш гідрофобні ізомери ДДТ – у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Великі розбіжності в даних щодо дисперсно-фазового розподілу ХОП в наведених джерелах пов'язані з впливом багатьох природних факторів, до яких належать солоність, лужність води, концентрація суспендованих частинок, їх хімічна природа і розмір, рН середовища, буферна ємність природної системи, вміст природних органічних речовин (ГФК, білковоподібні речовини, високомолекулярні вуглеводи), температура водної системи та інші.

1.3.2. Дисперсно-фазовий розподіл ПХБ

У природних водних системах ПХБ, внаслідок своїх фізико-хімічних властивостей, схильні до асоціації із суспендованими частинками та разом з ними можуть переноситися на значні відстані. Отже, суспендовані частинки мають значний вплив на транспорт ПХБ у водному середовищі. Так, в роботі [111] проведено моніторинг ПХБ в дельті р. Сена (Франція) і зафіксовано симбатну кореляцію між концентрацією ПХБ та вмістом суспендованих частинок у воді. Ця кореляція краще дотримується для високохлорованих конгенерів ПХБ, оскільки вони більш гідрофобні і практично стовідсотково перебувають в адсорбованому стані на суспендованих частинках. В цілому, сумарні концентрації ПХБ знаходилися в межах від 2 нг/дм³ у морській зоні до 250 нг/дм³ посередині дельти. При цьому найвищі рівні забруднення зафіксовано у лютому, оскільки саме в цей період відбувається інтенсивний притік річкових суспендованих частинок, а разом з ними і ПХБ. Встановлено, що найкращими переносниками ПХБ у водному середовищі є дрібнодисперсні суспендовані частинки.

За даними дослідження дисперсно-фазового розподілу органічних ксенобіотиків у поверхневій воді р. Ельба (Німеччина) встановлено, що більше

половини ПХБ перебуває у адсорбованому стані на суспендованих частинках. При цьому спостерігається антибатна кореляція між числом атомів хлору в молекулі і водорозчинною часткою ПХБ. Так, водорозчинна частка низькохлорованого ПХБ 28 (2,4,4'-три-ПХБ) складає 45 %, а високохлорованого ПХБ 180 (2,2',3,4,4',5,5'-гепта-ПХБ) – 20 %. ПХБ 156 (2,3,3',4,4',5-гекса-ПХБ) був детектований лише у фазі суспендованих частинок. Результати аналізу дисперсно-фазового розподілу ПХБ і ДДТ практично співпали. Водорозчинна частка сполук групи ДДТ становила близько 40 %. В той же час сполуки групи ГХЦГ майже повністю (більше 90 %) знаходилися у водній фазі. Проаналізовано вплив ряду гідрологічних параметрів води на вміст органічних забруднюючих речовин у фазі суспендованих частинок. Показано, що концентрації суспендованих органічних токсикантів прямо пропорційно залежать від швидкості течії річки і обернено пропорційно – від температури [112].

Приблизно такі ж результати отримані щодо дисперсно-фазового розподілу ПХБ в озері Мічіган (США). Тут водорозчинна частка ПХБ склала в середньому 47 %, проте в деяких місцях (затока Грін-Бей) виявилася значно вищою (61 %). Це можна пояснити великою концентрацією частинок колоїдного розміру в затоці Грін-Бей, які після фільтрування залишаються у водній фазі разом із адсорбованими на них органічними сполуками. В цілому, сумарна концентрація ПХБ у воді становила в середньому $1,8 \text{ нг/дм}^3$, у фракції суспендованих частинок – 470 нг/г [113].

Досліджено забруднення верхів'я і середини р. Хуанхе (Китай) нітробензолами і ПХБ [114]. В донних відкладеннях сумарна концентрація ПХБ не перевищувала $5,98 \text{ нг/г}$, а середнє значення становило $3,10 \text{ нг/г}$. Дані рівні є низькими порівняно з іншими водними системами Китаю. На частку конгенерів з числом атомів хлору від 3 до 5 припало більше 96 % від загальної концентрації ПХБ. При цьому концентрація спадала в ряду Тетра- > Три- > Пента-ПХБ. Не зафіксовано кореляції між концентрацією ПХБ та розміром частинок донних відкладень і вмістом загального органічного вуглецю в них.

Визначено рівні забруднення донних відкладень і суспендованих частинок із дельти р. Перл хлорорганічними ксенобіотиками. В донних відкладеннях сумарні концентрації сполук груп ГХЦГ, ДДТ і ПХБ становили відповідно 0,28–1,23; 1,36–8,99; 0,18–1,82 нг/г. У фракції суспендованих частинок були зафіксовані набагато вищі концентрації, які склали відповідно 1,28–125; 0,67–257; 0,48–58,2 нг/г. При цьому рівні забруднення суспендованих частинок влітку виявилися набагато вищими, ніж взимку, що може бути пов'язано з різницею в інтенсивності стоку води протягом року. Також встановлено, що концентрації ХОС у фракції суспендованих частинок зменшуються зі збільшенням солоності води [115].

Визначено дисперсно-фазовий розподіл ряду конгенерів ПХБ та ГХБ у зразках води із р. Ельба [116]. Низькохлоровані конгенери ПХБ 28 (2,4,4'-три-ПХБ), ПХБ 52 (2,2',5,5'-тетра-ПХБ) були знайдені лише у водній фазі, а високохлоровані ПХБ 153 (2,2',4,4',5,5'-гекса-ПХБ), ПХБ 180 (2,2',3,4,4',5,5'-гепта-ПХБ) – лише у фракції суспендованих частинок. ПХБ 101 (2,2',4,5,5'-пента-ПХБ) і ПХБ 138 (2,2',3,4,4',5'-гексаПХБ) також майже повністю перебували у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Їх водорозчинні частки становили відповідно 1,5 і 0,6 %. В цілому, на частку водної фази припало всього 2 % від сумарної концентрації ПХБ. Водорозчинна частка ГХБ виявилася ще нижчою і становила 0,5 %.

Проведено моніторинг діоксиноподібних ПХБ, ПХДД, ПХДФ в об'єктах водного середовища (донні відкладення, суспендовані частинки, риба) р. Ельба та її притоків у період великого паводку 2002 р. [117]. Внаслідок паводку СОЗ із індустріальних підприємств потрапили у воду р. Ельба, що погіршило екологічний стан в регіоні. Сумарні концентрації ПХДД/ПХДФ в діоксиновому еквіваленті у донних відкладеннях і фракції суспендованих частинок становили відповідно 3–140 і 7–150 пг/г. При цьому у 46 % зразків донних відкладень було перевищено безпечний поріг, який становить 20 пг/г. У зразках окуня сумарні концентрації діоксиноподібних ПХБ і ПХДД/ПХДФ в діоксиновому еквіваленті становили 11–56 пг/г, причому більше 70 % діоксинової

токсичності було пов'язано із копланарними (діоксиноподібними) ПХБ.

Робота [118] присвячена дослідженню впливу процесу ресуспензії донних відкладень на концентрацію ПХБ у морській воді. Для моделювання ресуспензії донних відкладень, яка може бути викликана явищами припливу та відпливу або вітровими хвилями, було застосовано спеціальний пристрій. Після ресуспензії зафіксовано збільшення концентрації ПХБ у фракції суспендованих частинок приблизно в три рази. Так, у вихідних зразках води концентрація ПХБ становила 3,81–27,24 нг/дм³, а після проведення ресуспензії в повільному та швидкому режимах відповідно – 9,99–95,78 і 11,91–78,23 нг/дм³. При застосуванні повільного режиму відбувається ресуспензія дрібнодисперсних і більш забруднених частинок, при застосуванні швидкого режиму здійснюється ресуспензія менш забруднених грубодисперсних частинок.

Наведено результати моніторингу ПХБ в об'єктах водного середовища затоки П'юджет-Саунд, Тихоокеанське узбережжя США. У водній фазі сумарна концентрація ПХБ становила 3–22 нг/дм³; у фракції суспендованих частинок, донних відкладеннях і зоопланктоні відповідно – 82–1770; 8–637 та 1,3–16,0 нг/г. Найвищі концентрації були виявлені в естуарії р. Дуаміш, поблизу якої розташовані великі промислові підприємства. Не зафіксовано суттєвої різниці між концентраціями ПХБ у зразках води, відібраних на поверхні, та зразках, відібраних на глибині більше 25 м. Це можна пояснити швидким перемішуванням водних мас в затоці внаслідок припливів та відпливів. Встановлено, що концентрація ПХБ у воді лінійно знижується з підвищенням солоності. На основі отриманих даних зроблено висновок, що близько 80 % ПХБ у затоці затримується в донних відкладеннях, які можуть бути джерелом вторинного забруднення води внаслідок ресуспензії [119].

Визначено концентрації 44 індивідуальних конгенерів ПХБ у водній фазі та фракції суспендованих частинок Балтійського моря [120]. Концентрації індивідуальних конгенерів ПХБ у водній фазі становили від десятих до декількох пг/дм³, а їх сума склала від 2 до 237 пг/дм³. Найвищі рівні забруднення були зафіксовані у Бельтському морі та Фінській затоці, а

найнижчі (2–14 пг/дм³) – в місцях виділення планктону (цвітіння води). Концентрації індивідуальних конгенерів ПХБ у фракції суспендованих частинок та їх сума склали відповідно 0,1–0,5 та 4–6 пг/дм³. Аномально високі концентрації ПХБ (62–2859 пг/дм³) у фракції суспендованих частинок зафіксовані в період масового виділення планктону. Таким чином, під час цвітіння води ПХБ практично повністю були зв'язані із суспендованими частинками органічного походження. Копланарні ПХБ були детектовані на рівні межі визначення. Сумарна токсичність ПХБ в діоксиновому еквіваленті склала 0,01–12 фг/дм³, причому найбільший внесок зробили конгенери з номерами 77 (3,3',4,4'-тетра-ПХБ), 118 (2,3',4,4',5-пента-ПХБ), 105 (2,3,3',4,4'-пента-ПХБ), 156 (2,3,3',4,4',5-гекса-ПХБ).

Вивчено дисперсно-фазовий розподіл п'яти конгенерів ПХБ в морській воді Північного моря та воді ряду річок, що впадають в Північне море [121]. Для оцінки дисперсно-фазового розподілу ПХБ введено коефіцієнт розподілу k_d , що дорівнює C_p/C_w , де C_p – концентрація сполуки в 1 г суспендованої матерії, а C_w – концентрація сполуки в 1 г водної фази. Так, у пробі води із р. Рейн концентрація ПХБ 18 (2,2',5-три-ПХБ) становила 1010 пг/дм³ у водній фазі і 25 нг/г у фракції суспендованих частинок. Відповідно, k_d склав $2 \cdot 10^4$. Для конгенеру 180 (2,2',3,4,4',5,5'-гепта-ПХБ) концентрація у водній фазі – 50 пг/дм³, концентрація у фракції суспендованих частинок – 150 нг/г, k_d – $3 \cdot 10^6$. Для конгенерів під номерами 52 (2,2',5,5'-тетра-ПХБ), 101 (2,2',4,5,5'-пента-ПХБ), 149 (2,2',3,4',5',6-гекса-ПХБ) k_d склав відповідно $2 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$, $8 \cdot 10^5$. Таким чином, k_d збільшується разом з числом атомів хлору в молекулі конгенеру. Подібна тенденція є характерною і для інших водних систем. В цілому, k_d знаходився на рівні 10^4 – 10^6 , причому найвищі значення даного коефіцієнту були зафіксовані у зразках морської води з низькою концентрацією суспендованих частинок (< 1 мг/дм³). На основі отриманих даних зроблено висновок, що дрібнодисперсні суспендовані частинки з низькою густиною є найефективнішими переносниками ПХБ у водних системах.

Проаналізовано забруднення суспендованих частинок із р. Детройт

(США) діоксинами та діоксиноподібними ПХБ. Сумарні рівні забруднення в діоксиновому еквіваленті становили 2,3–306 пг/г, причому у більшості випадків внесок ПХДД/ПХДФ перевищив внесок діоксиноподібних ПХБ. Найвищі концентрації діоксинів зафіксовані поблизу каналу Трентон, що можна пояснити хімічним виробництвом із застосуванням хлорлужних процесів у даному районі [122].

Проведено моніторинг ПХБ в озері Онтаріо (Канада). Протягом 1987–1989 рр. сумарна концентрація ПХБ у фракції суспендованих частинок нефелоїдного шару і донних відкладеннях склала відповідно 151–728 та 1–405 нг/г. При цьому суспендовані частинки містили менш хлоровані конгенери (в основному, тетра- і пента-ПХБ), ніж донні відкладення. У зразках води, відібраних в 1991 р., встановлено розподіл ПХБ між суспендованими частинками і водною фазою. Сумарна концентрація ПХБ у фракції суспендованих частинок і водній фазі становила відповідно 0,37–1,9 та 1,8–14 нг/дм³. Таким чином, за даними дослідження більша частина ПХБ (68–96 %) перебувала в розчинному стані [123].

Підсумувавши наведені дані, можна узагальнити, що рівні вмісту ПХБ у водних системах світу є досить низькими (≤ 100 нг/дм³). При цьому в більшості водних систем близько половини ПХБ знаходиться у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Особливо ефективними переносниками ПХБ у водних системах є мікродисперсні суспендовані частинки. Також зафіксована антибатна кореляція між числом атомів хлору в молекулі конгенеру ПХБ і його водорозчинною часткою. Дисперсно-фазовий розподіл ПХБ може значно змінюватися протягом року і залежить від гідрологічних параметрів води. Слід відзначити, що дані щодо дисперсно-фазового розподілу ХОП і ПХБ є досить близькими.

1.3.2. Дисперсно-фазовий розподіл ПАВ

Проблемі моніторингу ПАВ в об'єктах навколишнього середовища

присвячено широке коло наукових праць. Особливий інтерес становлять роботи щодо вивчення дисперсно-фазового розподілу ПАВ у водних системах. В статті [124] наведено результати аналізу дисперсно-фазового розподілу 62 ПАВ у поверхневій воді дельти р. Перл. Частка ПАВ у фракції суспендованих частинок склала в середньому 72,8 % під час припливу та 56,2 % під час відпливу. Середні сумарні концентрації ПАВ (водна фаза плюс фракція суспендованих частинок) під час припливу і відпливу становили відповідно 1074 і 1206 нг/дм³. Найбільший внесок у загальне забруднення зробили двох- і трьохциклічні ПАВ. Також встановлено, що на частку тонкої фракції суспендованих частинок (розмір частинок > 0,7 і < 2,7 мкм) припало від 89,6 до 94,3 % від загальної концентрації суспендованих ПАВ, а на частку грубої (> 2,7 мкм) від 5,7 до 10,4 %. Ці результати підкреслюють особливо важливе значення мікродисперсних суспендованих частинок при переносі ПАВ у водних системах.

Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПАВ залежить від числа ароматичних циклів у молекулі. Це добре проілюстровано в статті [112]. Так, встановлено, що у природній воді р. Ельба частка двохциклічних ПАВ, зв'язаних із суспендованими частинками, становить близько 20 %, трьохциклічних – від 40 до 80 %, чотирьохциклічних – близько 85 %. Частка важких п'яти-, шестициклічних ПАВ у водній фазі є незначною і не перевищує 10–15 %.

Подібна тенденція зафіксована в дослідженні [125] для морської води (Сінгапур). Легкі двох-, трьохциклічні ПАВ перебували переважно у водній фазі. Так, водорозчинні частки нафталіну, аценафтену, флуорену становили в середньому відповідно 57, 52, 55 %. В той же час п'яти-, шестициклічні ПАВ знаходилися, в основному, у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Наприклад, середнє значення водорозчинної частки бенз(а)пірену склало 39 %, дибенз(а, h)антрацену – 40 %. Показано, що концентрація ПАВ у поверхневому мікрошарі морської води різко зростає після випадання опадів. Так, перед дощем сумарна концентрація ПАВ у водній фазі і фазі суспендованих частинок

становила відповідно 2,6–46,2 та 3,8–31,4 нг/дм³, а після дощу 4,3–278 і 12,8–1280 нг/дм³.

В роботі [126] наведено результати моніторингу особливо токсичних важких ПАВ у воді р. Тібер (Італія). Сумарні концентрації ПАВ у фракції суспендованих частинок і донних відкладеннях склали відповідно 1663–15473 та 158–272 нг/г, а у водній фазі – 23,9–72 нг/дм³. Аналіз дисперсно-фазового розподілу свідчить, що в середньому 72 % ПАВ перебувало у складі фракції суспендованих частинок. При цьому частка зв'язаних ПАВ зростала з підвищенням гідрофобності сполук. Так, для флуорантену вона склала близько 50 %; для бенз(b)флуорантену, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пірену, бенз(g,h,i)перилену знаходилася в межах від 60 до 80 %, а для індено(1,2,3-cd)пірену перевищила 80 %. За співвідношенням індивідуальних ПАВ можна встановити джерела надходження ПАВ до водного середовища. Так, значення співвідношення індено(1,2,3-cd)пірен/(індено(1,2,3-cd)пірен+бенз(g,h,i)перилен) < 0,2 свідчить про те, що надходження ПАВ пов'язане із нафтовим забрудненням водної системи, а > 0,5 – про те, що емісія ПАВ відбувається внаслідок згоряння трави, деревини, вугілля. Проміжне значення є ознакою автомобільної емісії ПАВ. В даному випадку це співвідношення перевищило 0,5 для всіх проаналізованих матриць. На основі цього зроблено висновок, що забруднення р. Тібер сполуками даного класу пов'язане з деякими піролітичними джерелами.

Визначено рівні вмісту 15 ПАВ у водній фазі і у фракції суспендованих частинок, відібраних в притоці р. Перл. Сумарно вони склали відповідно 21,7–138 нг/дм³ та 40,9–665 нг/г. У водній фазі і фракції суспендованих частинок переважали легкі трьохциклічні ПАВ. Важкі п'яти-, шестициклічні ПАВ не були детектовані в більшості зразків водної фази. В той же час у фракції суспендованих частинок їх концентрації виявилися більш значними і на їх частку припало 11 % від загальної концентрації ПАВ. Розраховано, що за рік течія річки транспортує в море 19400 кг ПАВ. Як відомо, якщо маркерні співвідношення флуорантен/(флуорантен+пірен),

бенз(а)антрацен/(бенз(а)антрацен+хризен) не перевищують відповідно 0,4 і 0,2, то джерелом надходження ПАВ є витік нафтопродуктів. В даному випадку значення вказаних співвідношень були вищими, що вказує на процеси згоряння як на основне джерело емісії ПАВ [127].

Проведено моніторинг пріоритетних ПАВ в дельті р. Хуанхе [128]. Їх сумарна концентрація становила в середньому 123 нг/дм³ у водній фазі і 209 нг/г у фракції суспендованих частинок. У водній фазі переважали легкі ПАВ, а у фракції суспендованих частинок частки двох-, трьохциклічних, чотирьохциклічних і п'яти-, шестициклічних ПАВ виявилися майже рівними і склали відповідно 39,5; 31,3; 29,2 %. Вивчено вплив параметрів водної системи (солоність, рН, хімічне споживання кисню та ін.) на концентрацію ПАВ у водній фазі. Зафіксована позитивна кореляція між концентрацією двох-, трьохциклічних ПАВ та солоністю води.

Дані щодо дисперсно-фазового розподілу ПАВ у морській воді із Тайванської протоки наведені в публікації [129]. Сумарна концентрація ПАВ у водній фазі і фракції суспендованих частинок становила відповідно 12,3–58 та 10,3–45,5 нг/дм³. При цьому частки аценафтилену, аценафтену, флуорену, фенантрону, антрацену у водній фазі перевищили 50 %, а важкі ПАВ майже на 100 % перебували у зв'язаному стані із суспендованими частинками. У даному випадку дисперсно-фазовий розподіл ПАВ не корелював із концентрацією суспендованої фракції та вмістом органічного вуглецю у воді, а також солоністю води.

Виконано масштабне дослідження щодо встановлення концентрації 24 ПАВ в природних об'єктах Туніської затоки (Середземне море). Сумарні концентрації у водній фазі, фракції суспендованих частинок і донних відкладеннях становили відповідно 139,2–1008,3 нг/дм³, 909,9–8222,4 нг/г, 363,3–7026,4 нг/г. У водній і суспендованій фазах домінували ПАВ з низькою молекулярною масою. В той же час в донних відкладеннях частка п'яти-, шестициклічних ПАВ була досить значною (більше 30 %). Концентрації ПАВ у водній фазі та фракції суспендованих частинок взимку виявилися вищими, ніж

влітку. Для оцінки екологічної загрози було розраховано токсичність канцерогенних ПАВ в еквіваленті бенз(а)пірену. Зафіксовано порівняно високі значення токсичності, які склали відповідно 0–74,9 нг/дм³ і 8,2–666,4 нг/г у водній фазі та донних відкладеннях [130].

В статті [131] наведено дані щодо моніторингу ПАВ у Глибокій затоці, яка розташована в дельті р. Перл між великими промисловими центрами Шеньчжень і Гонконг. Загальний вміст ПАВ у водній фазі, фракції суспендованих частинок, поверхневих і внутрішніх донних відкладеннях склав у середньому відповідно 69 нг/дм³; 429, 354, 321 нг/г. В усіх наведених об'єктах домінували фенантрен, флуорантен і пірен. У водній фазі на їх частку припав 71 % від загального забруднення, у фракції суспендованих частинок, поверхневих і внутрішніх донних відкладеннях – відповідно 42, 36 та 40 %.

Оцінено розповсюдження 25 ПАВ у віддаленій водній системі (Шетландські острови, Антарктика). Рівні вмісту ПАВ виявилися порівняно низькими і склали у фракції суспендованих частинок, донних відкладеннях, тканинах морських організмів (риба, молюски) сумарно відповідно 30–82, 37–252, 80–257 нг/г. У всіх досліджених зразках домінував фенантрен. Так, у фракції суспендованих частинок на його частку припало 68–84 % від загального забруднення [132].

Високі рівні забруднення ПАВ зафіксовані у зразках води та донних відкладень із р. Цзилун (Китай). У донних відкладеннях загальний вміст пріоритетних ПАВ склав 59–1177 нг/г. Концентрації ПАВ у поровій воді, тобто воді між частинками донних відкладень, склали в сумі 158–949 мкг/дм³ і значно перевищили концентрації у поверхневій воді (7–27 мкг/дм³). Це пояснюється високими концентраціями розчиненого вуглецю і колоїдних частинок у поровій воді, з якими асоціюються гідрофобні органічні забруднюючі речовини, до яких належать ПАВ. На відміну від інших водних систем, в даному випадку у досліджених зразках домінували важкі п'ятициклічні ПАВ [133].

Встановлено дисперсно-фазовий розподіл 14 ПАВ у зразках поверхневих вод і опадів із озера Маджоре, яке розташоване в Альпах (Північна Італія). У

фракції суспендованих частинок поверхневих вод та опадів сума ПАВ склала в середньому відповідно 0,584 та 27,5 нг/дм³, а у водній фазі – 2,9 і 75,4 нг/дм³. Зафіксовано, що 85 % ПАВ у поверхневих водах та 72 % ПАВ в опадах перебувало у розчинному стані. Це можна пояснити тим, що в досліджених зразках домінували легкі ПАВ (фенатрен, флуорантен, пірен та ін.). Розраховано, що на 1 м² поверхні озера за місяць разом з опадами надходить 2,5–41 мкг ПАВ. Зроблено висновок, що опади є основним джерелом надходження ПАВ до водної системи озера Маджоре [134].

У р. Янцзи та її притоках проведено моніторинг пріоритетних ПАВ [135]. Сума ПАВ у водній фазі знаходилася в межах від 0,242 до 6,235 мкг/дм³, причому в головній річці концентрації виявилися значно вищими, ніж у притоках. Загальна концентрація ПАВ у фракції суспендованих частинок склала 95–8798 нг/г і дещо перевищила концентрацію у донних відкладеннях (31–4812 нг/г). Це свідчить про те, що суспендовані частинки беруть найактивнішу участь в процесах транспорту ПАВ у водних системах. З одного боку, суспендовані частинки адсорбують ПАВ у водній фазі і переносять їх до донних відкладень. З іншого, донні відкладення можуть ресуспензювати і вивільняти ПАВ до водної фази. У досліджених зразках маркерні співвідношення антрацен/(антрацен+фенантрен) і флуорантен/(флуорантен+пірен) знаходились відповідно в межах від 0,27 до 0,91 та 0,47 до 0,92. Це вказує, що ПАВ надходять до водної системи р. Янцзи внаслідок процесів згоряння деревини та вугілля.

Надзвичайно високі концентрації ПАВ зафіксовані у водних об'єктах басейну р. Даляо на півночі Китаю. Це пов'язано з активною діяльністю в даному регіоні промислових підприємств, в тому числі нафтохімічних. Сумарні рівні забруднення у водній фазі, фракції суспендованих частинок і донних відкладеннях склали відповідно 946–13448 нг/дм³, 317–238518 та 62–841 нг/г. Порівняно низькі концентрації у донних відкладеннях та високі у водній і суспендованій фазах свідчать про свіже надходження ПАВ до даної водної системи [136].

Про дещо нижчі рівні забруднення повідомлено в публікації [137]. Так, у фракції суспендованих частинок і донних відкладеннях, відібраних в дельті р. Перл, загальна концентрація ПАВ складала 422–1850 та 189–637 нг/г. Виявлена позитивна кореляція між загальним вмістом органічного вуглецю в донних відкладеннях і концентрацією ПАВ. Таким чином, саме органічні частинки обумовлюють акумуляцію ПАВ донними відкладеннями. В більшості зразків у суспендованій фазі переважали двох-, трьохциклічні ПАВ, а у донних відкладеннях – п'яти-, шестициклічні. Це пояснюється тим, що важкі ПАВ є більш стійкими до розкладання і схильні до накопичення у донних відкладеннях.

Проведено аналіз рівнів забруднення ПАВ річок у мегаполісі Тяньцзинь (Китай). Встановлено дуже високі рівні вмісту ПАВ, які склали у донних відкладеннях, фракції суспендованих частинок та водній фазі сумарно відповідно 0,787–1943, 0,938–4,2 мкг/г, 0,046–1,272 мкг/дм³. У всіх водних об'єктах переважали двох-, трьохциклічні ПАВ. На їх частку припало 74, 86, 68 % від загального забруднення донних відкладень, суспендованої та водної фаз. П'яти-, шестициклічні ПАВ були знайдені в незначних концентраціях. В донних відкладеннях та водній фазі їхня частка становила менше 4 %, у фракції суспендованих частинок – близько 14 % [138].

Результати моніторингу ПАВ у водних об'єктах озера Тайху (Китай) обговорені в статті [139]. Сума ПАВ у поверхневій та поровій воді становила відповідно 37,5–183,5 та 2091,8–4094,4 нг/дм³. Загальні концентрації ПАВ у суспендованій фазі знаходились в межах від 3367 до 7531 нг/г і перевищили концентрації в донних відкладеннях (2092–4094 нг/г). При цьому зафіксовано зменшення вмісту ПАВ у суспендованій фазі при збільшенні концентрації суспендованих частинок.

В публікації [140] наведено рівні забруднення ПАВ у зразках води, суспендованих частинок і донних відкладень із озера Чаоху (Китай). Зафіксовані наступні сумарні середні концентрації ПАВ: у водній і суспендованій фазах, – 170,7 і 210,7 нг/дм³; у донних відкладеннях – 908,5 нг/г.

Вивчено зміну концентрацій ПАВ у водних об'єктах протягом року. Не встановлено жодної сезонної тенденції збільшення концентрацій у суспендованій фазі на відміну від водної фази, в якій спостерігалось підвищення концентрацій ПАВ у липні–вересні, яке можна пояснити інтенсивними атмосферними опадами у цю пору року.

Вивчено розподіл ПАВ між різними фазами у стічних водах (місто Тяньцзинь, Китай). Встановлено, що концентрації ПАВ у донних відкладеннях, які знаходилися в межах від 0,2 до 195 нг/дм³, позитивно корелюють із вмістом загального органічного вуглецю і сажистого вуглецю в частинках. Вказано, що у даній водній системі частинки вуглецю, які здатні до сильної сорбції гідрофобних органічних сполук, мають значний вплив на дисперсно-фазовий розподіл ПАВ [141].

Актуальні результати наведено в роботі [142], метою якої було дослідження розповсюдження ПАВ на північному заході Чорного моря. Найвищі загальні концентрації ПАВ у фракції суспендованих частинок були зафіксовані в зразках, відібраних у дельтах р. Дунаю (в середньому, 1596 нг/дм³) Дніпра і Дністра (1609 нг/дм³). У зразках суспендованої фази, відібраних у відкритому морі, сумарні концентрації не перевищували 1000 нг/дм³. В той же час концентрації ПАВ у водній фазі відкритого моря виявилися досить високими (108–952 нг/дм³). У водній фазі дельт р. Дунаю, Дніпра і Дністра сума ПАВ становила 287–422 нг/дм³.

Встановлені концентрації ПАВ у зразках суспендованої фази, відібраних у дельті р. Параїба-ду Сул (південь Бразилії) та затоці Мундау (північ Бразилії). В сумі вони склали відповідно 228–1814 та 221–1243 нг/г. У зразках із дельти р. Параїба-ду-Сул переважали п'яти-, шестициклічні ПАВ. На їх частку припало в середньому 60 % від загального вмісту. У зразках із затоки Мундау домінували двох-, трьохциклічні ПАВ. Із маркерних співвідношень встановлено, що спалювання органічних речовин є основним джерелом надходження ПАВ до природних вод затоки Мундау, а забруднення ПАВ дельти р. Параїба-ду-Сул носить петрогенний характер, тобто пов'язане з

витоком нафтопродуктів [143].

Вивчено розподіл ПАВ у природних водних об'єктах естуаріїв річок затоки Петра Великого (Далекий Схід, Росія). Сумарні концентрації ПАВ у воді, фракції суспендованих частинок та донних відкладеннях склали відповідно 3,7–15,6; 3,8–32,7 нг/дм³ і 22,5–88,8 нг/г. Розраховано, що у розчинному стані перебувало від 26 до 51 % (в середньому – 44 %) сумарного вмісту ПАВ у воді. Розчинна частка п'яти-, шестициклічних ПАВ виявилася незначною (в середньому – 12 %), а легкі ПАВ розподілялися між фазами приблизно порівну. Так, частки трьох- та чотирьохциклічних ПАВ у водній фазі становили відповідно 41 і 57 %. Концентрації ПАВ в суспендованій фазі у перерахунку на одиницю маси склали 217–1643 нг/г і значно перевищили рівні, зафіксовані у донних відкладеннях. При цьому не спостерігалось кореляції між питомими концентраціями ПАВ у суспендованій фазі і донних відкладеннях [144].

В прибережних водах Балтійського моря встановлено кореляцію між концентраціями ПАВ у фракції суспендованих частинок та концентраціями сферичних вуглецевих частинок у воді. Дані частинки утворюються внаслідок згоряння нафтопродуктів, вугілля і мають значний вплив на розподіл ПАВ у водних системах [145].

Таким чином, у природних водних системах рівні вмісту ПАВ приблизно на порядок вищі, ніж ХОП і ПХБ, і в деяких випадках становлять більше 1000 нг/дм³. При цьому у більшості водних систем переважають легкі двох- – чотирьохциклічні ПАВ. Із аналізу даних щодо дисперсно-фазового розподілу можна узагальнити, що у розчинному стані перебуває близько 50 % ПАВ. Розчинна частка індивідуальних ПАВ зменшується із збільшенням числа ароматичних циклів у молекулі. Важкі п'яти-, шестициклічні ПАВ практично повністю знаходяться у складі суспендованої фази, а легкі двох- – чотирьохциклічні ПАВ перебувають переважно у розчинному стані. Зазвичай концентрації ПАВ у суспендованій фазі є вищими, ніж у донних відкладеннях. Це вказує на актуальність проведення моніторингу ПАВ саме у фракції

суспендованих частинок.

1.4. Біодоступність органічних екотоксикантів для гідробіонтів

З метою оцінки небезпеки, яку становлять органічні екотоксиканти для природних водних систем, розглянемо проблему біодоступності цих сполук для живих організмів. В роботах [62, 146] встановлена токсичність донних відкладень із естуаріїв річок України для деяких водних організмів, що живуть в придонному шарі. В публікаціях [147, 148] оцінено вклад органічних ксенобіотиків у токсичність донних відкладень. При цьому застосовані три підходи оцінки: проста кореляція з концентрацією токсикантів, по емпіричним величинам токсичності [147] та методиці ідентифікації токсичності (Toxicity Identification Evaluations – TIE) [148].

Особливий інтерес представляє робота по встановленню біодоступності ХОП і ПХБ для гідробіонтів басейну р. Дніпро [149]. Для цього використали зразки м'язової тканини риб, відловлених у басейні р. Дніпро в 2003, 2011 та 2013 рр. При цьому досліджувану рибу відловлювали в місцях, які знаходились поблизу міських водопровідних станцій басейну р. Дніпро. З даних концентрацій 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ та загальної концентрації ПХБ у воді було розраховано перевищення критичного рівня (Critical Tissue Level, CTL) та фактор біоконцентрування (Bioconcentration factor, BCF, $\text{дм}^3/\text{кг}$) цих сполук в м'язовій тканині риб. BCF дорівнює концентрації речовини в м'язовій тканині риби в $\text{мг}/\text{кг}$ вологої маси, розділеній на концентрацію речовини у воді ($\text{мг}/\text{дм}^3$), в якій організм знаходився. Таким чином, були розраховані такі значення BCF для м'язової тканини за 2011 і 2012 рр. ($\text{дм}^3/\text{кг}$): 4,4'- ДДЕ – $5,0 \cdot 10^4$ – $4,5 \cdot 10^6$, 4,4'-ДДД – $1,0 \cdot 10^4$ – $2,6 \cdot 10^6$, 4,4'-ДДТ – $1,0 \cdot 10^4$ – $2,4 \cdot 10^5$ і ПХБ – $1,0 \cdot 10^4$ – $7,0 \cdot 10^5$. По даним [150] допустимими вважаються наступні рівні BCF для тканин прісноводних риб: для 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ – 54000, суми ПХБ – 31000.

Перевищення CTL і BCF для м'язових тканин риб для 4,4'-ДДТ і його

метаболітів та суми ПХБ по результатам дослідження 2003 р. в р. Дніпро і Десна складала відповідно 1,0–44,6 і 0,8–8,5 та $(0,1–35,9) \cdot 10^5$ і $(0,2–33,0) \cdot 10^5$ дм³/кг. Більш низькі значення СТЛ і ВСФ для м'язових тканин риб отримані для притоків р. Дніпро. Вони складала відповідно: 1,1–27,6 і $(0,1–24,1) \cdot 10^5$ дм³/кг.

Отримані результати свідчать про те, що ХОП і ПХБ є біодоступними сполуками і здатні до біонакопичення по трофічному ланцюгу. При цьому різні форми знаходження сполуки у природній воді (водорозчинний стан, зв'язаний стан із суспендованими частинками та інші) можуть відрізнятися за ступенем біодоступності для гідробіонтів. Тому питання впливу дисперсно-фазового розподілу органічних екотоксикантів на їх біодоступність є надзвичайно актуальним.

Таким чином, в літературному огляді наведено перелік органічних екотоксикантів, проаналізовано основні фізико-хімічні властивості даних сполук, які обумовлюють їх поведінку в навколишньому середовищі. Показано, що СОЗ є біодоступними сполуками, які акумулюються в ліпідній тканині тварин [19–27, 149, 151] і рослин [59, 60, 152–158]. На біодоступність СОЗ для гідробіонтів має значний вплив їх дисперсно-фазовий розподіл. Тому в огляді літератури було детально проаналізовано дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних сполук трьох класів органічних ксенобіотиків, а саме ХОП, ПХБ і ПАВ. Наведені дані свідчать, що в більшості природних водних систем > 50 % цих сполук знаходяться у зв'язаному стані із суспендованими частинками. При цьому дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних СОЗ залежить від коефіцієнту їх гідрофобності $\log K_{o/w}$. Чим вище $\log K_{o/w}$, тим менша частка сполуки перебуває у водорозчинному стані.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Дана робота складається з двох етапів дослідження. На першому етапі об'єктом дослідження були процеси сорбції ХОП, ПХБ, ПАВ, сорбованих і солюбілізованих ГФК та неіоногенним ПАР Triton X-100, із модельних водних розчинів ППС, а саме: амберлітами ХАД-2, ХАД-4, ХАД-7, ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010, а також полісорбом-1 та сорбентом Poros C₁₈. Характеристика амберлітів ХАД наведена в табл. 2.1.

Особливий інтерес представляє сорбент Poros C₁₈. Він характеризується якостями, відмінними від амберлітів ХАД. За своєю хімічною природою сорбент Poros C₁₈ є кополімером стиролдивініл-бензолу, який придатний для обернено-фазового розділення високомолекулярних сполук. Він відрізняється високою проникною здатністю та високою динамічною ємністю, відзначається стабільністю при агресивній хімічній очистці. Діаметр пор даного сорбенту становить 500–10000 °А. Використання сорбенту дозволяє знизити часові затрати при проведенні пробопідготовки та хроматографічних аналізів внаслідок збільшення швидкості пропускання аналітів. Сорбент Poros C₁₈ використовується в аналітичній практиці порівняно недавно, приблизно з 1995 р., на відміну від сорбентів ХАД, які широко застосовувалися для проведення ТФЕ починаючи з 1980-их років.

Полісорб-1 – це сорбент, що має близькі властивості до амберлітів ХАД. Його питома поверхня становить 200–250 м²/г, діаметр пор – 130 °А. В даному випадку використовували полісорб-1, виготовлений на НПО «Біолар», Олайнський завод хімреактивів, Латвія. Таким чином, було проведено порівняння широкого кола сорбентів, а саме амберлітів ХАД, відносно Poros C₁₈ та полісорбу-1.

Таблиця. 2.1. Характеристика ППС, використаних в дослідженнях

Сорбент	Хімічна природа	ρ , (м.в.р.*), г/см ³	ρ , (м.с.р.*), г/см ³	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$d_{\text{пор}}$, °А	r, меш	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г
XAD-2, 2-0275	Кополімер стиролдивініл- бензолу	1,02	1,08	300	90	20–60	0,65
XAD-4, 2-0276	Кополімер стиролдивініл- бензолу, хімічно ідентичний XAD-2	1,02	1,08	725	40		0,98
XAD-7, 2-0277	Акриловий ефір	1,05	1,24	450	90		1,14
XAD-16, 1-0347	Кополімер стиролдивініл- бензолу, більш ефективний, ніж XAD-2	1,02	1,08	800	100		1,82
XAD- 1180, 1-0377	Кополімер стиролдивініл- бензолу	1,01	1,04	600	300		1,68
XAD- 2000, 1-0393	Поліароматичний сорбент	1,02	1,09	580	42		0,64
XAD- 2010, 1-0379	Поліароматичний сорбент	1,02	1,09	660	280		1,80

* Густина, г/см³ маси вологої або сухої речовини (м.в.р., м.с.р.) при 25 °С

На другому етапі об'єктом дослідження була природна поверхнева вода р. Дніпро. Зразки води відбирали в р. Дніпро (вздовж лівого берега) в районі м. Києва восени 2011 р., весною 2012 р. в точках моніторингу 1–5 та додатково восени 2013 р. в точках моніторингу 2, 3, 5, 6. При цьому точки 1–4, 6 знаходились вздовж узбережжя Дарницького району, точка 5 розташовувалася вище по річці навпроти м. Вишгород. Дослідження по визначенню ХОП, ПХБ, ПАВ були продовжені в 2014–2017 рр., при цьому зразки води відбирали в точці моніторингу 3. Розташування точок відбору проб наведено на рис. 2.1. Всі

точки моніторингу мали чітко визначені координати.

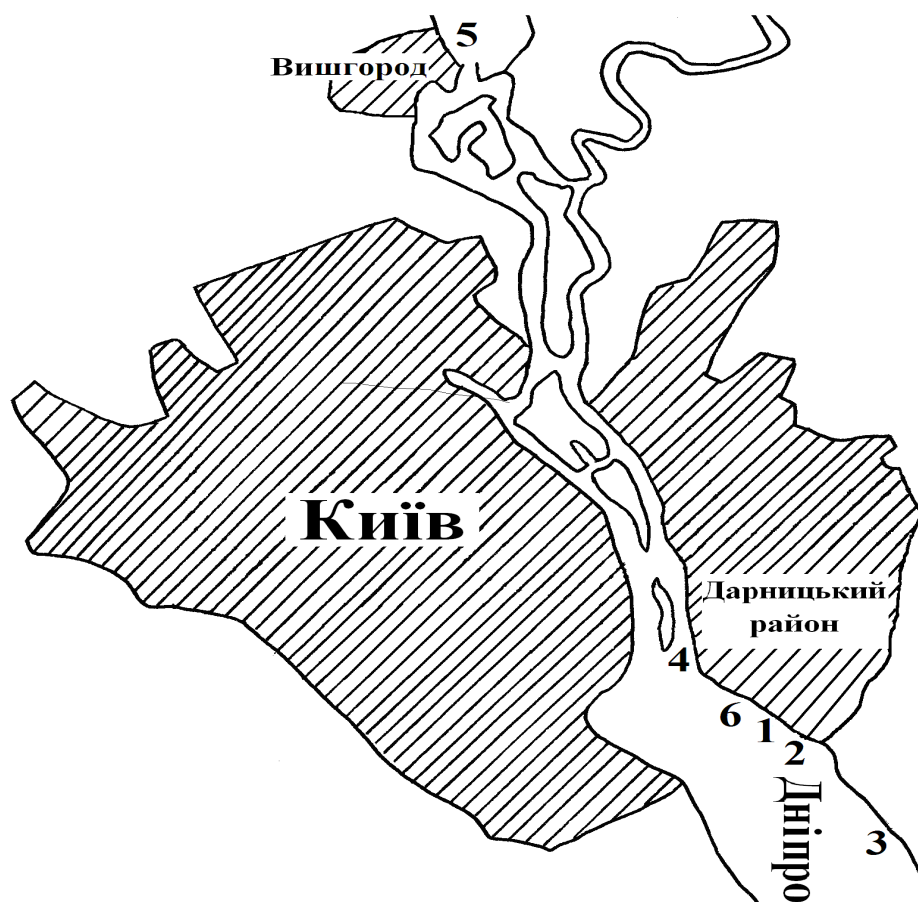


Рис. 2.1. Карта-схема точок відбору проб природної води.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Визначення об'єму до проскоку (проскоку) насиченого водного розчину суміші ХОП на амберлітах ХАD та полісорбі-1

Активування ППС ХАD-16, ХАD-1180, ХАD-2000 і ХАD-2010 фірми Supelco та полісорбу-1 проводили послідовно двома порціями розчинника (ацетон) протягом 48 год в апараті Сокслета.

Порожній картридж фірми Supelco (Cat. No. Z227137) розміром (4,6 x 10) мм заповнювали ППС (суспензія / шихта в ацетоні). Картридж вставляли в утримувач із з'єднувачем Supelco (HPLC Guard Cartridge Holder with PEEK Coupler, for Sigma-Aldrich Columns, Cat. No. 54978).

Пестициди зважували на аналітичних вагах Sartorius BL210. Наважки відповідно склали: α -, β -, γ -ГХЦГ – 0,0415, 0,0228, 0,0409; ГХБ – 0,1111; 4,4'-ДДТ – 0,0100 г.

Особливо чисту воду (деіонізована вода) отримували в апараті для підготовки води Millipore Direct-Q™ 3. Отримана деіонізована вода відповідала технічним умовам, її питомий електричний опір і загальний вміст органічного вуглецю склали відповідно $18,2 \text{ МОм} \cdot \text{см}^{-1}$ та $\leq 10 \text{ мкг/дм}^3$.

В конічну колбу об'ємом 1 дм^3 наливали 1 дм^3 цієї води і доводили рН до 2,5 хлоридною кислотою концентрацією 5 М.

В таку ж конічну колбу наливали $0,5 \text{ дм}^3$ підкисленої води. В цю ж колбу кількісно переносили наважки пестицидів, а також поміщали мембрану з нітрату целюлози з діаметром пор $0,47 \text{ мкм}$ фірми Millipore (HAEP047AW). Обидві колби нагрівали на водяній бані до $60 \text{ }^\circ\text{C}$, закривали притертими кришками та струшували на автоматичному струшувачі протягом 40 год.

Приготований насичений розчин пестицидів після охолодження до кімнатної температури фільтрували через мембрану, яка знаходилася в колбі, і відразу використовували в експерименті.

Мембрану, через яку фільтрували розчин пестицидів, зважували до і після фільтрації.

Холостий розчин пропускали через хроматографічну колонку і кювету детектора з метою витіснення розчинника з набухшого сорбенту до отримання нульової лінії. Холостий розчин використовували для урівноваження системи.

Розчин пестицидів прокачували через картридж з досліджуваним сорбентом зі швидкістю потоку (v) $0,075 \text{ см}^3/\text{хв}$. Тиск, який створював насос, становив 2 атм. Аналітичний сигнал (поглинання або оптичну густину розчину, який пройшов через колонку з об'ємом сорбенту $V = \pi r^2 \cdot l = 0,166 \text{ см}^3$) реєстрували УФ/Вид-детектором рідинного хроматографа Waters при $\lambda=254 \text{ нм}$ і/або лазерним рефрактометром (LRef). За таких умов реальна тривалість контакту ХОП з амберлітами склала 2,2 хв.

2.2.2. Визначення об'єму до проскоку (проскоку) насиченого водного розчину ГФК на амберлітах XAD та полісорбі-1

Використовували ГФК, які були виділені з води басейну р. Дніпро. Їх молекулярно-масовий розподіл (ММР) визначали методами гель-проникної хроматографії та SDS-PAAG-електрофорезу (Sodium Dodecyl Sulphate–Polyacrylamide Gel).

Досліджувані ГФК зважували на аналітичних вагах Sartorius BL210. Приготування розчину ГФК проводили в наступній послідовності: 200 мг ГФК розчиняли в 100 см³ води Millipore з рН 11,0, потім доводили рН до 1,7. При цьому відбувалося випадання густого осаду. Після встановлення рН 2,5 розчин фільтрували через попередньо зважену мембрану. Після фільтрації мембрану також висушували та зважували ($\Delta m = m_2 - m_1 = 0,1252 - 0,0873 = 0,0379$ г, $\Delta m = 0,0379$ г). Концентрація розчину ГФК становила $200 - 37,9 = 162,1$ мг в 120 см³ розчину або 1,35 г/дм³.

Насичений водний розчин ГФК масової концентрації 1,35 г/дм³ з рН 2,5 пропускали зі швидкістю 0,075 см³/хв через хроматографічну колонку розміром (0,6 x 4,0) см, заповнену ППС. За 10 год пропускали 45 см³ розчину. Реєстрацію сигналу проводили УФ/Вид-детектором при $\lambda = 280$ нм. Оцінку проскоку цього розчину ГФК проводили через 10 год сорбції.

Також проводили оцінку проскоку ГФК при збільшенні швидкості пропускання розчину до 7,5 см³/хв. Реєстрацію сигналу здійснювали УФ/Вид-детектором при $\lambda = 500$ нм.

Об'єм (75 см³) насиченого розчину ГФК, що залишився, розчиняли в 1,0 дм³ підкисленої води, при цьому розведення вихідного розчину відбувалося в 13,33 разів і концентрація розведеного розчину склала ~ 100 мг/дм³.

Отриманий розчин ГФК з масовою концентрацією 100 мг/дм³ та рН 1,7 використовували в наступних дослідженнях. Хроматографічну кювету попередньо ретельно промивали деіонізованою водою, після промивки сигнал детектора приймали за 0,00 AU. Отриманий розчин ГФК пропускали через

хроматографічну кювету і детектували УФ-детектором при $\lambda=280$ нм, минаючи хроматографічну колонку (варіант 1), та через колонку, заповнену ППС, розміром (0,6 x 4,0) см (об'єм сорбенту $V = \pi r^2 \cdot l = 1,13 \text{ см}^3$) зі швидкістю 0,075 $\text{см}^3/\text{хв}$ (варіант 2). При таких умовах тривалість контакту ГФК із сорбентом склала 15 хв.

Також проводили оцінку проскоку цього розчину в наведених умовах при 10-кратному розведенні і детектуванні при $\lambda=230$ нм.

2.2.3. Визначення об'єму до проскоку (проскоку) водного розчину ГФК з добавкою ХОП і ПХБ на амберлітах XAD та полісорбі-1

Наважку 4,5 мг ГФК розчинили в 45 см^3 підкисленої деіонізованої води. Отримали розчин ГФК масової концентрації 100 $\text{мг}/\text{дм}^3$ з добавкою ХОП (суміш 16 індивідуальних пестицидів) сумарної масової концентрації 42,0 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ та кінцевим рН 1,7. Аналогічно отримали водний розчин ГФК з добавкою ПХБ (Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260) із сумарною масовою концентрацією конгенерів 20,0 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ для кожної суміші.

Хроматографічну кювету попередньо ретельно промивали деіонізованою водою, після промивки сигнал детектора приймали за 0,00 AU. Отриманий розчин ГФК пропускали через хроматографічну кювету, минаючи хроматографічну колонку (варіант 1), та через колонку, заповнену ППС, розміром (0,6 x 4,0) см зі швидкістю 0,075 $\text{см}^3/\text{хв}$ (варіант 2). Сигнали детектора розчину ГФК реєстрували до досягнення постійного максимального значення через 10 год сорбції УФ/Вид-детектором при $\lambda=280$ нм.

Визначення концентрації ХОП та ізомерно-специфічного складу ПХБ до сорбції та після сорбції на амберлітах XAD проводили по розробленій методиці [48, 49] за характеристичними іонами в режимі SIM на приладі Agilent Technologies GC6890N/MSD5975 Inert XL/Autoinjector 7683B з метою визначення проскоку індивідуальних пестицидів.

2.2.4. Елюювання сорбованих ГФК з амберлітів ХАД

Для елюювання сорбованих ГФК застосовували рухому фазу, що складалася із розчинників, які пропускали в наступній послідовності: ацетонітрил, метиленхлорид та розчин трифтороцтової кислоти (ТФОК) в метанолі масової концентрації 5 % на протязі відповідно 14,5, 10,0 та 10,5 хв. Швидкість рухомої фази становила 0,75 см³/хв.

2.2.5. Визначення ММР ГФК методом ВЕРХ

Осад ГФК розчиняли в 5 см³ ацетонітрилу, додавали до цього розчину 5 см³ фосфатного буфера з рН 8,6; потім аліквоту отриманого розчину (1 см³) розбавляли рухомою фазою (розчин С з добавкою 10 % об'ємних ацетонітрилу, рН 6,6) в об'ємному співвідношенні 1:1. Відразу після розбавлення реєстрували хроматограму ММР ГФК в умовах, наведених нижче.

Визначення ММР ГФК проводили методом ВЕРХ на рідинному хроматографі з діодно-матричним детектором HP1050/DAD фірми Hewlett-Packard у варіанті гель-проникної хроматографії на термостатованій колонці N 11525 фірми Waters розміром (7,8x300) мм, заповненій гелевим сорбентом Ultrahydrogel™ 250 фірми Waters, при температурі 25,0 °С, багатохвильовому детектуванні при $\lambda = 210, 230, 250, 280$ та 320 нм в ізократичному режимі (насос – HP1050/Pump). В якості рухомої фази використовували розчин С з добавкою 10 % об'ємних ацетонітрилу з рН 6,6. Швидкість потоку становила 0,7 см³/хв, при цьому тиск, розвинутий насосом, в цих умовах (ізократичний режим, дана рухома фаза, витрата рухомої фази та даний тип колонки) – 3,38 МПа. Об'єм проби, що вводять, становив 50 та 100 мкл.

Колонку, заповнену гелевим сорбентом Ultrahydrogel™ 250, калібрували відносно розподілу молекулярних мас за наступними стандартними речовинами, кДа: цитохром С (13), апротинін (6,5), окситоцин (1).

Підготовку рухомої фази здійснювали наступним чином: 31,21 г

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поміщали в мірну колбу місткістю 1 дм^3 , розчиняли в 500 см^3 води, доводили об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішували (розчин А); $71,64 \text{ г Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ поміщали в мірну колбу місткістю 1 дм^3 , розчиняли в 500 см^3 води, доводили об'єм розчину водою до мітки та ретельно перемішували (розчин Б); $32,22 \text{ г Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ поміщали в мірну колбу місткістю 1 дм^3 , розчиняли в 300 см^3 води, додавали $312,5 \text{ см}^3$ розчину А та $187,5 \text{ см}^3$ розчину Б, доводили об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішували (розчин С); до розчину С додавали $10,0 \%$ об'ємних ацетонітрилу. Цей розчин (розчин С з добавкою $10,0 \%$ об'ємних ацетонітрилу, рН 6,6) використовували в якості рухомої фази при визначенні ММР ГФК методом ВЕРХ у варіанті гель-проникної хроматографії.

Протягом години з розчину ГФК випадали осад білого кольору (солі фосфорної кислоти) та помаранчево-коричневі пластівці ГФК внаслідок ефекту висолювання (зміни їх розчинності), що виникає через зміну рН та іонної сили розчину при введенні сольового розчину С з 10% -ною добавкою ацетонітрилу. Через годину і далі хроматограма ММР була відтвореною.

З метою визначення ММР високомолекулярної фракції ГФК цього ж зразка використовували дві послідовно з'єднані колонки. Перша – колонка з передколонкою N 08541, заповнена TSK-гелем G3000SWXL (розмір зерен – 5 мкм) розміром ($300 \times 7,8$) мм. Друга – основна колонка N WAT011530 фірми Waters, заповнена гелевим сорбентом Ultrahydrogel™ 500. Визначення високомолекулярної фракції ММР даного зразка проводили при наступних умовах: витрата рухомої фази – $0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$; детектування – одночасно при $\lambda = 225, 250, 280, 320$ і 400 нм із записом УФ/Вид-спектру; інжекція – 50 мкл ; рухома фаза – фосфатний буферний розчин (рН 8,6) з добавкою консерванту NaN_3 в концентрації $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Колонку, заповнену гелевим сорбентом Ultrahydrogel™ 500, калібрували відносно розподілу молекулярних мас за наступними стандартними речовинами, кДа: димер імуноглобуліну G (304), імуноглобулін G (152), альбумін (64), FAB1 (30–40), FAB2 (10–12).

2.2.6. Визначення ММР ГФК методом SDS-PAAG-електрофорезу

Визначення інтервалу молекулярних мас фракцій ГФК та максимуму основної фракції проводили також методом SDS-PAAG-електрофорезу на приладі Electrophoresis Chamber for Cellogel 11A11-CE за відомою методикою в 15 %-ному гелі в умовах редукції (кип'ятіння в β -меркаптометанолі) з подальшим їх забарвленням в гелі сріблом та обробкою електрофореграми із застосуванням програмного забезпечення TotalLab v. 2.01 [159].

2.2.7. Визначення параметрів сорбції органічних токсикантів, солюбілізованих Triton X-100, при їх концентруванні ППС з водних розчинів

В дослідженні використовували неіоногенний ПАВ Triton X-100 (Merck), «molecular biology grade» та особливо чисту деіонізовану воду (Millipore Direct-Q™) з питомим опором $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}^{-1}$ та загальним вмістом органічного вуглецю $\leq 10 \text{ мкг/дм}^3$.

Для приготування вихідних розчинів аналітів та їх сумішей використовували наступні стандарти (в дужках вказані їх вихідні концентрації в мкг/см^3):

- ХОП (Supelco 4-8858, EPA 608 Pesticide Mixture). Одна ампула (1 см^3) стандартного розчину ХОП вміщує: альдрин (10), дільдрин (20), 4,4'-ДДТ (60), 4,4'-ДДЕ (20), 4,4'-ДДД (20), ендосульфат I (60), ендосульфат II (20), ендосульфат сульфат (60), ендрин (20), ендрин альдегід (60), гептахлор (10), гептахлорепоксид (10), α -, β -, δ -, γ -ГХЦГ (по 10 кожного). Сумарна концентрація компонентів у розчині метанол : метиленхлорид (98:2) склала 410 мкг/см^3 , чистота компонентів знаходилася в межах від 98,1 до 99,8 %.

- ПХБ (Aroclor 1254, Supelco 4-4808). Одна ампула (1 см^3) стандартного розчину вміщує 200 мкг/см^3 аналіту з чистотою 99,8 %.

- ПАВ (Supelco 4-8743, EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix). Одна ампула (1 см^3) стандартного розчину вміщує: аценафтен (1000),

аценафтилен (2000), антрацен (100), бенз(а)антрацен (100), бенз(а)пірен (100), бенз(б)флуорантен (200), бенз(г,н,і)перилен (200), бенз(к)флуорантен (100), хризен (100), дибенз(а,н)антрацен (200), флуорантен (200), флуорен (200), індено(1,2,3-сд)пірен (100), нафталін (1000), фенантрен (100), пірен (100). Сумарна концентрація компонентів у розчині метанол : метиленхлорид (1:1) склала 5800 мкг/см^3 , чистота компонентів знаходилася в межах 97,4–99,9 %.

Для приготування стандартної суміші розчинів аналітів вміст однієї ампули стандартних розчинів ХОП, ПХБ і ПАВ розчиняли в ацетонітрилі (ос. ч.) та доводили об'єм тим же розчинником до 50 см^3 . Отримували стандартну суміш аналітів концентрації $128,2 \text{ мкг/см}^3$.

Для приготування модельної суміші водний розчин Triton X-100 концентрації $4,0 \text{ г/дм}^3$ підкислювали додаванням необхідної кількості 8 М хлоридної кислоти із розрахунку $0,1 \text{ см}^3$ на 1 дм^3 . В отриманий розчин вводили 1 см^3 стандартної суміші аналітів. Концентрація сполук в модельній суміші дорівнювала $128,2 / 1000 / 1,0011 = 0,1281 \text{ мкг/см}^3$. Сумарна концентрація модельної суміші дорівнювала $4,0001281 \text{ г/дм}^3$.

Підготовку колонки для ТФЕ проводили наступним чином. Скляну колонку розміром (12,5 x 140) мм заповнювали сорбентом. Водну суспензію сорбенту поміщали в колонку і відкривали нижній вихід з колонки, при цьому вода самопливом виходила, а сорбент залишався, оскільки утримувався поліпропіленовою фритою з розміром пор 30 мкм . Такий спосіб упаковки створює рівномірний за висотою шар сорбенту, не допускаючи утворення градієнта за розміром зерен. Висота шару сорбенту – 140 мм ($17\text{--}17,3 \text{ см}^3$). В одному см висоти шару утримується $1,23 \text{ см}^3$ сорбенту. Упаковану колонку кондиціювали 150 см^3 ацетонітрилу. Колонку промивали водою, підкисленою з розрахунку $0,1 \text{ см}^3$ 8 М хлоридної кислоти на 1 дм^3 води.

Далі розчин модельної суміші прокачували перистальтичним насосом зі швидкістю $6,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ до отримання повного проскоку. Лінійна швидкість при цьому становила $5 (5,2) \text{ см/хв}$. Час проходження розчину через сорбент від насоса (старт сорбційного процесу) до детектора (фініш сорбційного процесу)

склав 2 (2,7) хв. Величину сигналу реєстрували детектором Knauer K-200 при 254 нм і за допомогою аналого-цифрового перетворювача. Розчин цієї суміші об'ємом 1 дм³ проходить через сорбент за 155 (156) хв. Інтервал сорбційної кривої протягом 10 хв відповідає 64,0 см³ розчину (256 мг Triton X-100). Після цього сорбент промивали підкисленою водою до отримання стабільної базової лінії.

Елюювання сорбованих сполук проводили ацетонітрилом. Об'єм елюату доводили ацетонітрилом до 100 см³ та відбирали для аналізу аліквоту 1 см³.

2.2.8. Визначення концентрації та дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ, ПАВ у природній воді

Методики визначення ХОП, ПХБ і ПАВ у природній воді є близькими між собою внаслідок схожих фізико-хімічних властивостей сполук даних класів. Загальна методика визначення концентрації та дисперсно-фазового розподілу індивідуальних сполук цих трьох класів органічних екотоксикантів у природній воді наведена у вигляді схеми на рис. 2.2. Розглянемо більш детально кожну із стадій.

Відбір зразків води проводили батометром в р. Дніпро на глибині 0,5–1 м. Відібрані зразки води підкислювали хлоридною кислотою до рН 1,0–2,0.

Визначений об'єм (5 дм³) природної води пропускали послідовно через грубий (розмір пор 16–24 мкм, фірма Whatman, Cat. No. 1821150), тонкий (0,45 мкм, фірма Millipore, Cat. No. HVLP04700) фільтри та ППС (ХАД-2, ХАД-7, ХАД-16).

Після проведення фільтрування грубий та тонкий фільтри висушували до повітряно-сухого стану. Грубі фільтри гомогенізували та гомогенізати поміщали в апарат Сокслета для екстракції органічних сполук із грубого фільтра. Тонкі фільтри не гомогенізували, після висушування їх поміщали в апарат Сокслета для екстракції органічних сполук.

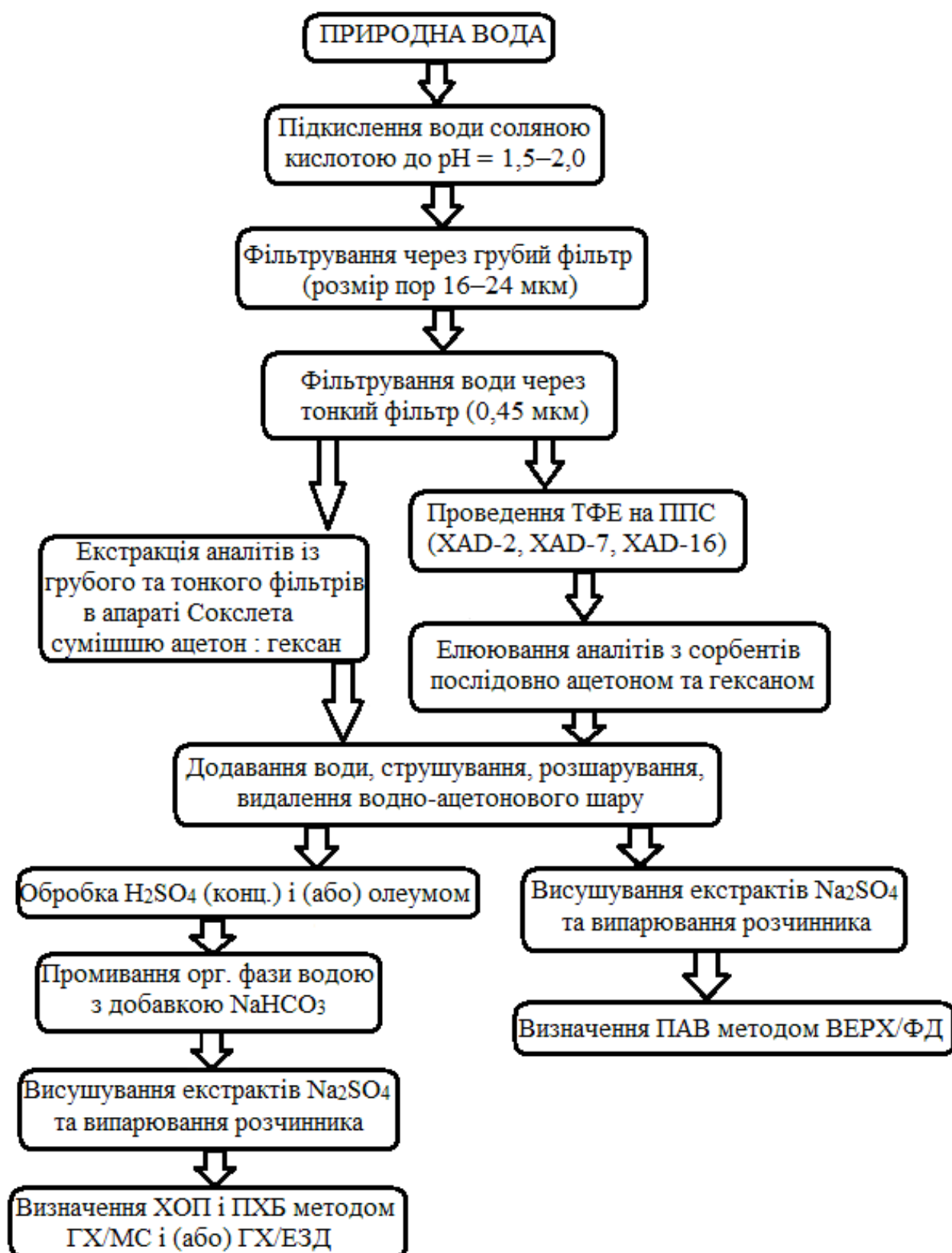


Рис. 2.2. Схема аналізу ХОП, ПХБ і ПАВ у природній воді.

Екстракцію органічних сполук, які були сорбовані на грубих суспендованих частинках (грубий фільтр) і на тонких суспендованих частинках (тонкий фільтр), проводили сумішшю органічних розчинників ацетон : гексан у співвідношенні 1:1 об'ємом 140 см^3 в апараті Сокслета протягом 16 год.

Елюювання органічних сполук із сорбентів XAD-2, XAD-7, XAD-16 виконували послідовно ацетоном і гексаном у співвідношенні 1:1 та загальним об'ємом 140 см^3 . Об'єм елюату (екстракту) становив 140 см^3 .

До ацетоно-гексанових розчинів екстрагованих аналітів додавали 70 см^3 води. Після інтенсивного струшування та наступного розділення водно-ацетонової шар відкидали.

Далі у випадку аналізу ХОП і ПХБ для видалення заважаючих органічних сполук гексановий розчин з екстрагованими ХОП обробляли концентрованою H_2SO_4 і (або) олеумом.

Очищений гексановий розчин відмивали від залишку кислоти трьома порціями по 30 см^3 MilliQ Water з добавкою NaHCO_3 масової концентрації 3 %.

Після цього гексановий розчин ХОП і ПХБ висушували свіжепрожареним Na_2SO_4 , випарювали до визначеного об'єму і аліквотну частину кінцевого екстракту (1 мкл) вводили в інжектор газового хроматографа.

Ідентифікацію та визначення ХОП і ПХБ в концентратах природної води проводили методом ГХ/МС на приладі Agilent GC 6890N/MSD 5975I та ГХ на приладі Hewlett-Packard HP5890 Series II з ГХ/ЕЗД HP G1223 відповідно до розроблених методик, які детально описані в монографії [1].

У випадку визначення ПАВ після видалення водно-ацетонової шару гексановий екстракт висушували свіжепрожареним Na_2SO_4 , а далі випарювали до визначеного об'єму, і аліквотну частину кінцевого екстракту (1 мкл) вводили в інжектор рідинного хроматографа.

Ідентифікацію та визначення ПАВ в отриманих концентратах проводили методом ВЕРХ/ФД. Концентрати ПАВ аналізували на приладі Waters Alliance W 2690 Separation Module з флуоресцентним детектором W 2475 при наступних параметрах: колонка Merck 150433 розміром $(250 \times 4,6)$ мм з сорбентом

LiChrosorb RP-18 (5 мкм), об'єм проби, що інjektується автоінжектором, 100 мкл, рухома фаза – А (CH₃CN/H₂O, 4:5), В (CH₃CN), градієнт насоса – від 100 % А до 100 % В за 50 хв, при наступному пропусканні В протягом 10 хв температура термостата колонки 25 °С. Детектували одночасно по 4 каналах при наступних параметрах: А – $\lambda_{\text{ex}}=256$, $\lambda_{\text{em}}=370$; В – $\lambda_{\text{ex}}=260$, $\lambda_{\text{em}}=420$; С – $\lambda_{\text{ex}}=275$, $\lambda_{\text{em}}=420$; D – $\lambda_{\text{ex}}=290$, $\lambda_{\text{em}}=430$ нм; атенуація детектора (підсилення фотопомножувача) – 64; полярність детектора – позитивна; сигнал виходу – емісія. Чутливість даної методики для ПАВ складає 0,01 нг/дм³ при ступені концентрування (1,4–2,8)·10³.

Розроблена методика визначення ПАВ методом ВЕРХ/ФД дозволяє визначити концентрації вказаних сполук на грубій і тонкій фракціях суспендованих частинок у природній воді та їх водорозчинну частину.

РОЗДІЛ 3

ПІДБІР ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ КОНЦЕНТРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ
ЕКОТОКСИКАНТІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

3.1. Встановлення параметрів процесу концентрування ХОП і ПХБ, сорбованих ГФК, з водних розчинів ППС

Як зазначалося в літературному огляді, оскільки хроматографічні і хромато-мас-спектрометричні методи аналізу не дозволяють проводити ідентифікацію і визначення органічних екотоксикантів безпосередньо у природній воді, виникає необхідність їх попереднього виділення і концентрування. Пріоритетним способом концентрування є ТФЕ на ППС різної хімічної природи. Природна вода р. Дніпро характеризується підвищеним вмістом ГФК [160], які можуть негативно впливати на процес проведення ТФЕ. Тому метою даного дослідження було проведення сорбції ХОП і ПХБ на носії – сорбованих ГФК, виділених з природних вод басейну р. Дніпро, ППС – амберлітами ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010 та полісорбом-1 з ціллю оцінки їх придатності для концентрування вказаних токсичних сполук з природних вод, які вміщують підвищені концентрації ГФК.

ММР ГФК, використаних у наведеному циклі експериментальних досліджень, було охарактеризовано методами гель-проникної хроматографії та SDS-РААГ-електрофорезу.

Гель-проникна ВЕРХ. Відповідно до виконаних досліджень за наведеною методикою отримані наступні результати. По калібровці відносно розподілу молекулярних мас для колонки, заповненої гелевим сорбентом Ultrahydrogel™ 250, проведеної за наступними стандартними речовинами, кДа: цитохром С (13), аprotинін (6,5), окситоцин (1), визначено сім фракцій ГФК із максимумами ММР в інтервалі 11–4 кДа: 1 – 8–6,5 (основна фракція); 2 – 6; 3 – 5,5; 4 – 5,1; 5 – 5; 6 – 4,5; 7 – 4 (рис. 3.1). Більш точні дані відносно ММР були

встановлені методом SDS-PAAG-електрофорезу [159].

По калібровці відносно розподілу молекулярних мас для колонки, заповненої гелевим сорбентом Ultrahydrogel™ 500, проведеної за наступними стандартними речовинами, кДа: димер імуноглобуліну G (304), імуноглобулін G (152), альбумін (64), фрагменти γ -глобуліну FAB1 (30–40), FAB2 (10–12), високомолекулярних фракцій ГФК не виявлено.

SDS-PAAG-електрофорез. З метою визначення більш точного інтервалу молекулярних мас виділених фракцій ГФК та максимуму їх основної фракції було проведено SDS-PAAG-електрофорез ряду зразків. На рис. 3.2 наведено електрофореграми, отримані для розчину маркерних білків (лінія 1) та досліджуваних зразків № 1–3 (лінії 2–4). На рис. 3.3 зображена залежність положення (виражено в Pixel) смуг маркерних білків на електрофореграмі від їх молекулярних мас (виражено в кДа). На рис. 3.4 наведено результати аналізу зразка № 1: А – денситограма, на якій цифрами 1 і 3 позначено початкову та кінцеву точки розподілу зразка в гелі, цифрою 2 – максимальну концентрацію зразка; Б – електрофореграма, довжина якої відповідає (в Pixel) денситограмі А, 10 і 4 – значення молекулярних мас (в кДа) початкової та кінцевої точок розподілу зразка в гелі, 7 – максимум (в кДа). Подібні результати були отримані для зразків № 2 та № 3.

На основі проведеного експерименту можна підсумувати, що зразки № 1 і 2 вміщують речовини з молекулярною масою від 4 до 10, зразок № 3 – від 4 до 11 кДа. Всі три зразки мають виражений максимум при 7 кДа.

З метою вивчення процесу сорбції органічних екотоксикантів ППС було проведено ряд експериментальних досліджень. Отриманий експериментальний матеріал відносно визначення проскоку ряду органічних сполук на ППС представлено в табл. 3.1.

Визначення проскоку насиченого водного розчину суміші ХОП на ППС.

Насичений розчин суміші ХОП (α -, β -, γ -ГХЦГ, ГХБ, 4,4'-ДДТ) сумарною концентрацією 226,3 мг/дм³, підкислений до рН 2,5, пропущено зі швидкістю

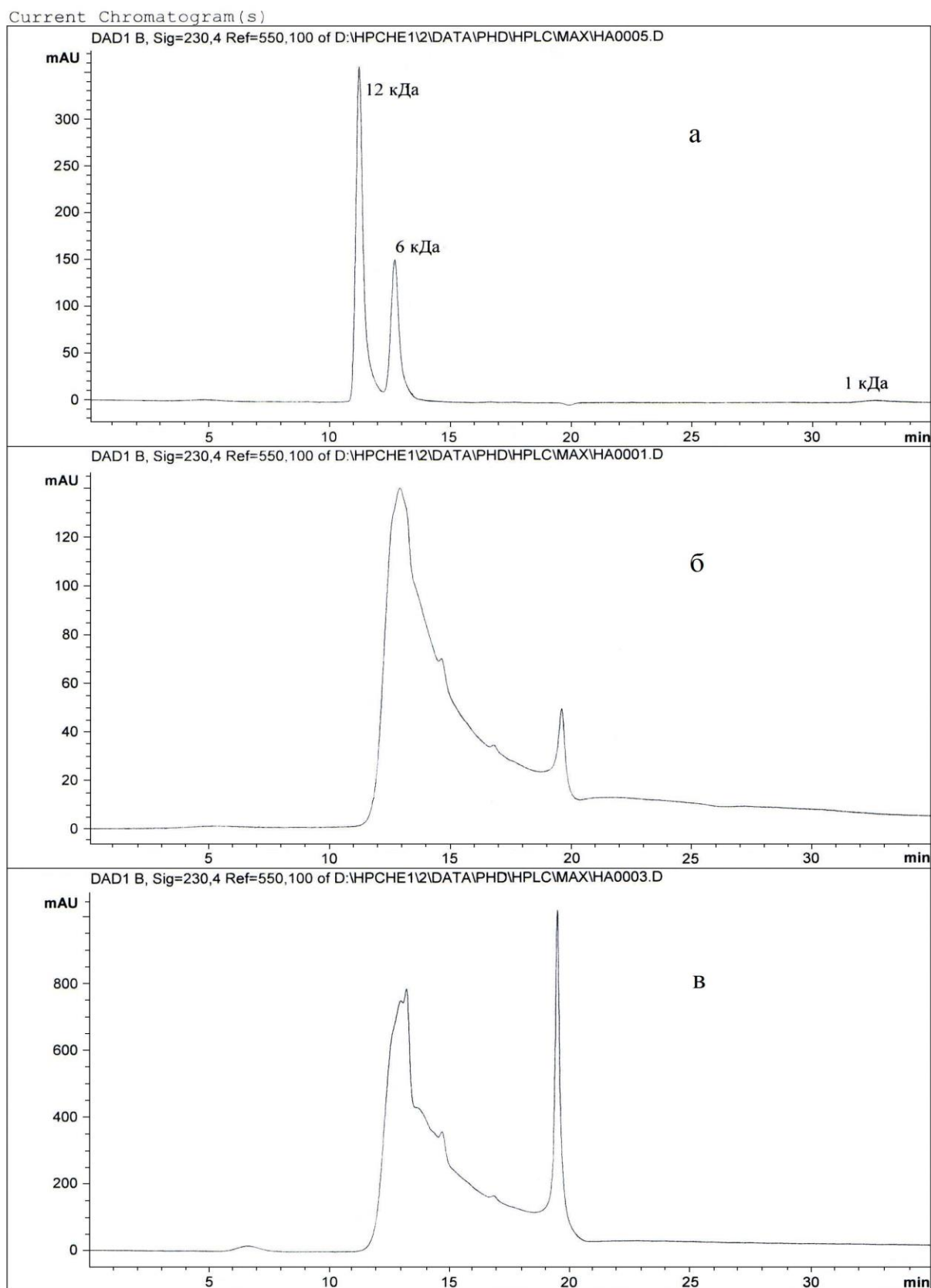


Рис. 3.1. Хроматограма ММР калібрувальної суміші (а) та ГФК в умовах визначення низькомолекулярної фракції при УФ/Вид-детектуванні ($\lambda=230,4$ нм) після розведення вихідного розчину рухомою фазою С: відразу (б), через 1 годину (в).

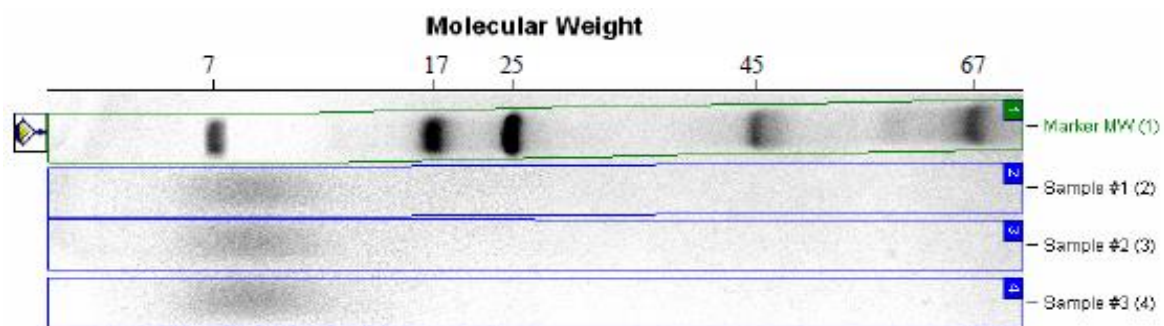


Рис. 3.2. Електрофореграми розчину маркерних білків (лінія 1) та досліджуваних зразків № 1–3 (лінії 2–4).

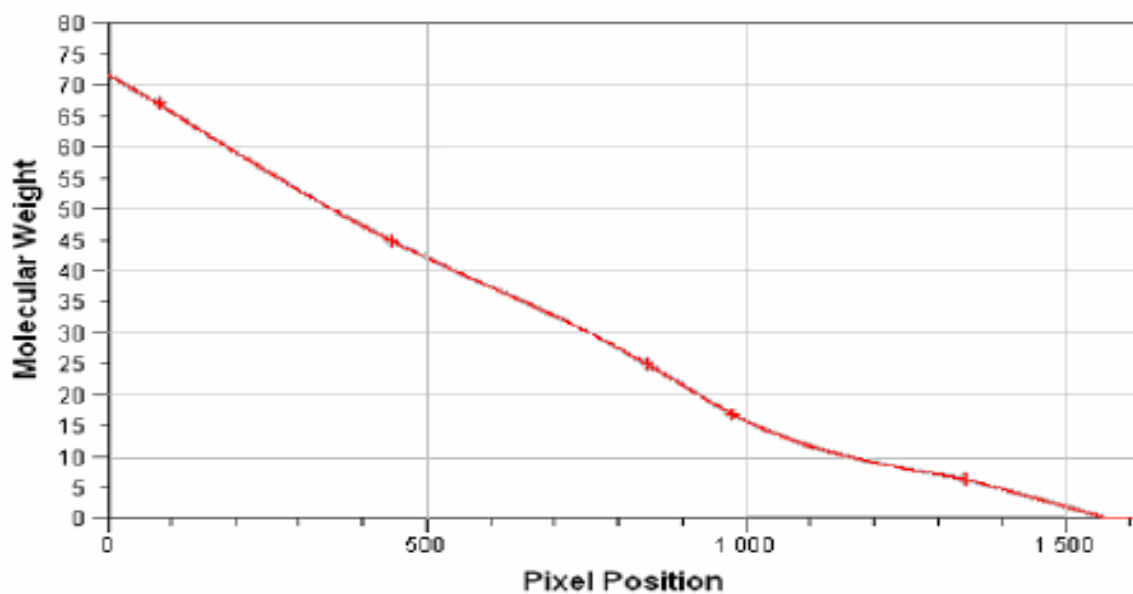


Рис. 3.3. Залежність положення (виражено в Pixel) смуг маркерних білків на електрофореграмі від їх молекулярних мас (виражено в кДа).

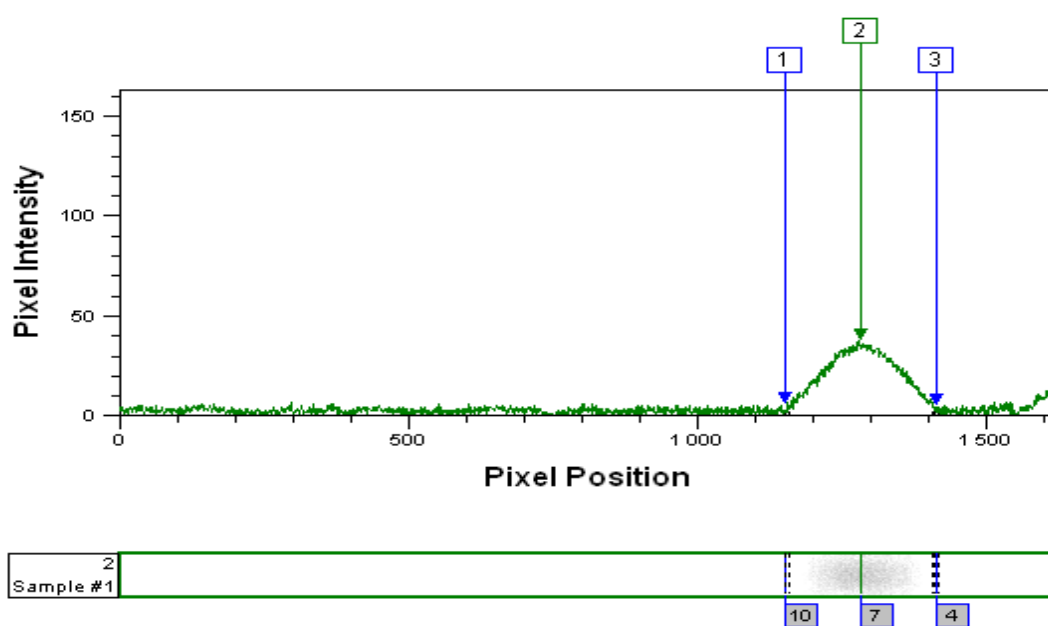


Рис. 3.4. Денситограма та електрофореграма ГФК (зразок 1) в SDS-ПААГ-гелі.

поток $0,075 \text{ см}^3/\text{хв}$ через картридж розміром $(0,46 \times 1,00) \text{ см}$, заповнений полісорбом-1. Проскок сполук, який реєстрували УФ/Вид- (254 нм) та LRef-детекторами, через 11 год сорбції склав відповідно 2,1 і 2,9 %. При таких умовах реальний час контакту ХОП із сорбентом становив 2,2 хв. Аналогічні результати (значення проскоку менше 5 %) були отримані і при використанні в якості сорбентів амберлітів XAD.

Визначення проскоку насиченого водного розчину ГФК на ППС.

Насичений розчин ГФК масової концентрації $1,35 \text{ г/дм}^3$ з рН 2,5 пропустили зі швидкістю $0,075 \text{ см}^3/\text{хв}$ через колонку розміром $(0,6 \times 4,0) \text{ см}$, заповнену полісорбом-1. Проскок ГФК, який реєстрували УФ/Вид-детектором при $\lambda=280 \text{ нм}$, через 10 год сорбції не перевищував 5,0 %. При цьому тривалість контакту ГФК із сорбентом склала 15 хв. При дотриманні мікроаналітичного масштабу пристроїв для концентрування в двох наведених випадках, тобто при збільшенні тривалості контакту τ в 6,8 раз з 2,2 до 15 хв, що відповідає збільшенню об'єму сорбента з $0,166$ до $1,33 \text{ см}^3$, слід очікувати більш низьких величин проскоку пестицидів.

При пропусканні цього ж розчину ГФК зі швидкістю $7,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ проскок, який реєстрували УФ/Вид-детектором при $\lambda=280 \text{ нм}$, через 10 год сорбції склав 47,8 %. В даному випадку тривалість контакту ГФК із сорбентом становила 0,15 хв. Таким чином, при збільшенні швидкості потоку через колонку в 100 разів (з $0,075$ до $7,5 \text{ см}^3/\text{хв}$) проскок ГФК зріс майже в 10 разів.

При пропусканні розчину ГФК (рН 1,7) масової концентрації 100 мг/дм^3 , минаючи колонку із сорбентом сигнал УФ/Вид-детектора ($\lambda=280 \text{ нм}$) склав 0,68 AU. При пропусканні цього ж розчину через колонку з сорбентом розміром $(0,6 \times 4,0) \text{ см}$ сигнали УФ/Вид-детектора через 5,5 і 10 год сорбції становили відповідно 0,03 та 0,04 AU. Величина 0,68 відповідає 100 % проскоку даного розчину ГФК. З цього можна розрахувати, що проскок розчину ГФК масової концентрації 100 мг/дм^3 через 5,5 і 10 год сорбції складає відповідно 4,4 і 5,9 % (рис. 3.5). Ізотерми сорбції ГФК відносяться до L2 типу [161].

Таблиця 3.1. Визначення проскоку ХОП і ПХБ на носії – сорбованих ГФК при концентруванні на ППС

Сорбент і розмір пристрою для сорбції (а×b), см	Розчин		Час сорбції t, год	Довжина хвилі УФ/Вид-детектора λ, нм	Тривалість контакту τ, хв	Проскок, %
	концентрація С, мг/дм ³	швидкість потоку v, см ³ /хв				
Полісорб-1, 0,4×1,0	насичений розчин ХОП, 226,3	0,075	11	254	2,2	2,1 (2,9*)
Полісорб-1, 0,6×4,0	насичений розчин ГФК, 1350	0,075	10	280	15	5,0
Полісорб-1, 0,6×4,0	насичений розчин ГФК, 1350	7,5	10	500	0,15	47,8
Полісорб-1, 0,6×4,0	розчин ГФК, 100	0,075	5,5	280	15	4,4
Полісорб-1, 0,6×4,0	розчин ГФК, 100	0,075	10	280	15	5,9
Полісорб-1, 0,6×4,0	розчин ГФК, 10	0,075	5,5	230	15	7,2
ХАД-1180, 0,6×4,0	розчин (ГФК, 100 + 16 ХОП, 0,042)	0,075	10	280	15	5,3
ХАД-2000, 0,6×4,0	розчин (ГФК, 100 + Aroclor 1254, 0,020)	0,075	10	280	15	4,7

* LRef-детектор

При пропусканні розчину ГФК масової концентрації 10 мг/дм³ в аналогічних умовах, минаючи колонку, та через колонку розміром (0,6 х 4,0) см, заповнену сорбентом (час пропускання – 5,5 год), сигнали UV/Vis-детектора (λ=230 нм) дорівнюють відповідно 0,09 і 0,0065 AU. Величина 0,09 відповідає 100 % проскоку розчину ГФК. З цього випливає, що проскок даного розчину ГФК через 5,5 год сорбції становить 7,2 %.

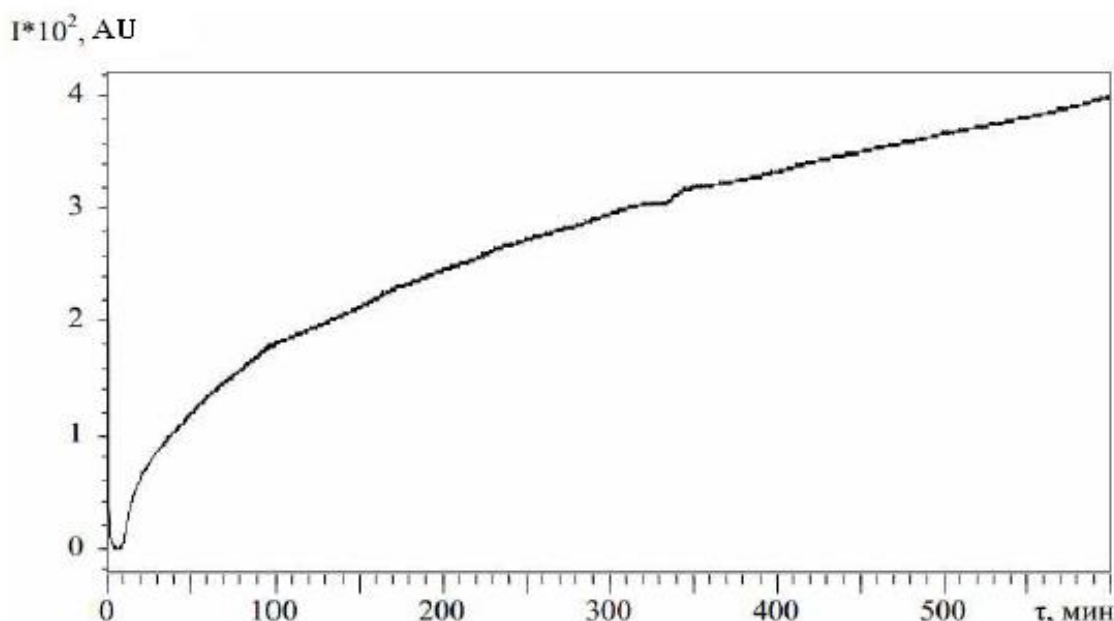


Рис. 3.5. Оцінка проскоку розчину ГФК (колонка (0,6 x 4,0) см, $v=0,075 \text{ см}^3/\text{хв}$, $C=100 \text{ мг/дм}^3$, рН 1,7, УФ/Вид-детектор при $\lambda=280 \text{ нм}$) протягом 10 год сорбції.

Визначення проскоку водного розчину ГФК з добавкою ХОП і ПХБ на ППС. Проведено дослідження по концентруванню ХОП (16 пріоритетних сполук) та ПХБ на носії ГФК на амберлітах ХАД у вказаних умовах з метою встановлення проскоку індивідуальних пестицидів та груп конгенерів ПХБ за характеристичними іонами. Результати даного дослідження детально представлені в таблицях 3.2 і 3.3.

За таких умов тривалість контакту ГФК із сорбентом становила 15 хв. Ізотерми сорбції ГФК з добавкою ХОП і ПХБ також відносяться до L2 типу.

Концентрації індивідуальних ХОП та груп конгенерів ПХБ (Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260) визначали методом хромато-мас-спектрометрії при мас-селективному детектуванні: у випадку ХОП – за вказаними характеристичними іонами та часами утримування піків t_R для індивідуальних ХОП (табл. 3.2); у випадку ПХБ – за характеристичними іонами і трьома часами утримування піків t_R для кожної групи конгенерів (табл. 3.3).

Встановлено, що проскок суміші ХОП склав 5,3 % при сумарній концентрації $42,0 \text{ мкг/дм}^3$. Проскок суміші Aroclor 1254 становив 4,7 % при

сумарній концентрації 20,0 мкг/дм³. Таким чином, проскок цільових сполук не перевищив 6–12 %, що підтверджує придатність досліджуваних сорбентів для концентрування ХОП і ПХБ з природних вод, які містять підвищені концентрації ГФК.

Таблиця 3.2. Оцінка проскоку ХОП при концентруванні на амберліті XAD-1180 протягом 10 год ($v=0,075$ см³/хв, концентрація ГФК – 100 мкг/дм³)

Пестицид	Характеристичні іони, m/z	t _R , хв	Концентрація С, мкг/дм ³		Проскок, %
			до сорбції	після сорбції	
α-ГХЦГ	109, 183, 219	8,479	1,019	0,0031	0,30
β-ГХЦГ	109, 183, 219	8,936	1,039	0,0031	0,30
γ-ГХЦГ	109, 183, 219	9,065	1,018	0,0031	0,30
δ-ГХЦГ	109, 183, 219	9,476	1,018	0,0031	0,30
Гептахлор	100, 272, 274	10,411	1,032	0,0028	0,27
Альдрин	66, 220, 263	11,059	1,013	0,0046	0,45
Гептахлор епоксид	237, 353	11,779	1,003	0,0038	0,38
Ендосульфан I	195, 243	12,451	1,973	0,0071	0,36
4,4'-ДДЕ	176, 246, 248	12,846	2,026	0,0051	0,25
Дільдрин	108, 263	12,940	2,031	0,0061	0,30
Ендрин	195, 263	13,335	2,105	0,0067	0,32
Ендосульфан II	195, 243	13,523	1,980	0,0050	0,25
4,4'-ДДД	165, 235, 237	13,612	6,058	0,0151	0,25
Ендосульфан сульфат	272, 387	13,871	6,051	0,0303	0,50
4,4'-ДДТ	165, 235, 237	14,289	6,246	0,0125	0,20
Ендрин альдегід	235, 250	15,103	6,069	0,0364	0,60

Таблиця 3.3. Оцінка проскоку груп конгенерів ПХБ (Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260) при концентруванні на амберліті ХАD-2000 протягом 10 год ($v=0,075 \text{ см}^3/\text{хв}$, концентрація носія ГФК – $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$)

Група конгенерів ПХБ	Характеристичні іони M^+ , $[M+2]^+$, $[M+4]^+$, m/z	t_R , хв	Концентрація С, $\text{мкг}/\text{дм}^3$		Проскок, %
			до сорбції	після сорбції	
Трихлор-	256, 258, 260	12,029; 12,639; 13,748	3,66	0,114	3,1
Тетрахлор-	290, 292, 294	12,556; 13,153; 14,254	2,16	0,029	1,3
Пентахлор-	324, 326, 328	14,407; 15,019; 16,090	9,64	0,087	0,9
Гексахлор-	358, 360, 362	16,824; 17,497; 18,323	6,70	0,094	1,4
Гептахлор-	392, 394, 396	18,805; 19,482; 20,266	1,18	0,013	1,1
Октахлор-	426, 428, 430	21,371; 21,514; 22,904	1,64	0,054	3,3

Елюювання сорбованих ГФК з амберлітів ХАD. В якості системи для елюювання сорбованих ГФК застосовували рухому фазу, що складалася з розчинників при їх послідовному пропусканні: ацетонітрил (вибраний замість ацетону, оскільки поглинає в УФ-ділянці спектра), який володіє подібною ацетону здатністю до елюювання, потім метиленхлорид і розчин ТФОК в метанолі масової концентрації 5 % протягом відповідно 14,5, 10,0 і 10,5 хв. Швидкість рухомої фази становила $0,75 \text{ см}^3/\text{хв}$. Дана система приводить до практично повного виділення сорбованих ГФК, причому основний вміст (95–99 %) ГФК десорбує ацетонітрил протягом 5 хв, метиленхлорид видаляє незначну кількість ГФК, а залишок (близько 1–5 %) ГФК видаляє розчин ТФОК в метанолі масової концентрації 5 % (рис. 3.6).

На основі наведеного матеріалу щодо сорбції токсичних органічних сполук (ХОП і ПХБ на носії – сорбованих ГФК) та оцінки проскоку вказаних сполук, який не перевищував 5–6 %, можна зробити висновок про придатність

досліджуваних стирол-дивінілбензольних кополімерів (амберліти – XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010 та полісорб-1) для концентрування ОЛОС, в тому числі ХОП і ПХБ, з природних та питних вод, що містять підвищені концентрації ГФК.

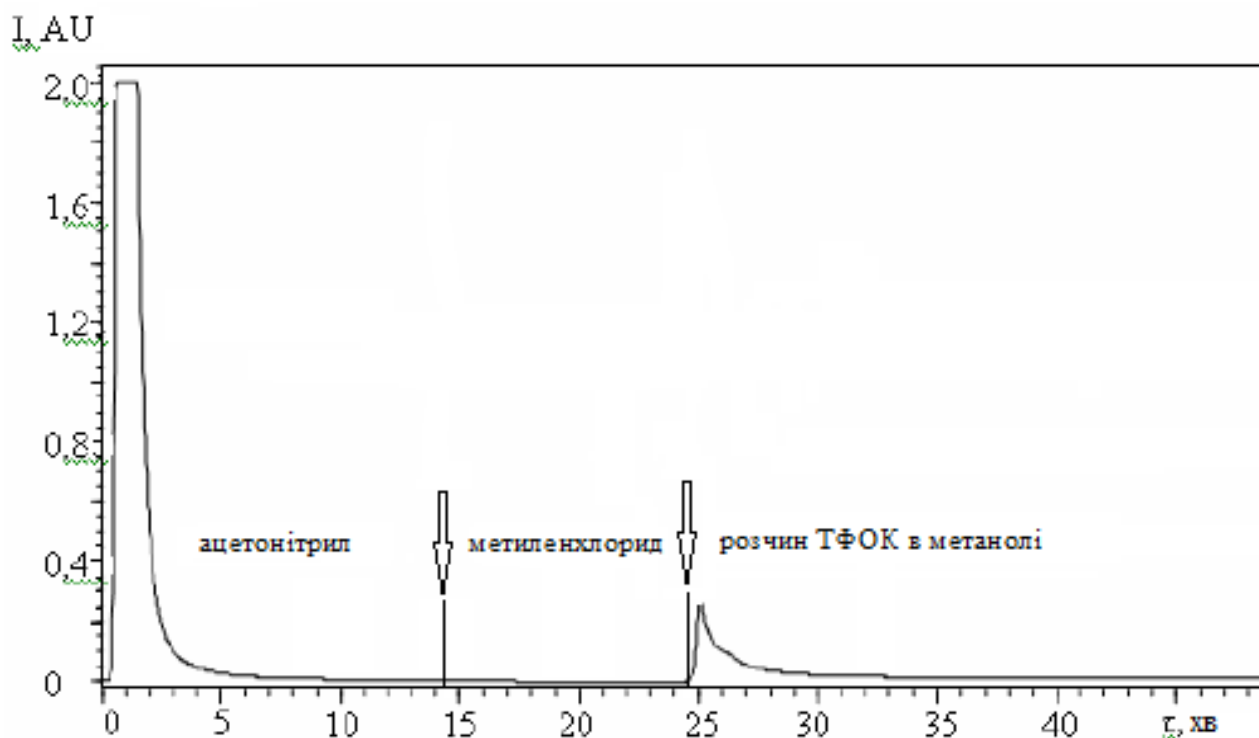


Рис. 3.6. Оцінка ступеня елюювання сорбованих ГФК рухомою фазою: ацетонітрил – 0–14,5 хв, метиленхлорид – 14,5–24,5 хв, розчин ГФК в метанолі з масовою концентрацією 5 % – 24,5–35 хв.

3.2. Визначення закономірностей процесу концентрування органічних токсикантів, солюбілізованих Triton X-100, ППС з водних розчинів

В табл. 1.1 для ХОП, ПХБ, ПАВ та інших подібних сполук – ПХДД і ПХДФ наведено фізико-хімічні властивості, що свідчать про їх неполярність, гідрофобність та обмежену леткість. Внаслідок наведених властивостей у водному середовищі сполуки вказаних класів знаходяться як в істинно водорозчинному стані, так і в асоційованому стані на суспендованих і колоїдних частинках та водорозчинних нелетких органічних сполуках природного та синтетичного походження. Відомо, що неіоногенні ПАР, які

ідентифіковані та широко розповсюджені в природних водах басейну р. Дніпро, добре солюбілізують і утримують гідрофобні речовини, в тому числі ХОП, ПХБ, ПАВ. Тому метою даного дослідження було вивчення закономірностей і встановлення параметрів процесу сорбції ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих неіоногенним ПАР Triton X-100, амберлітами ХАД-2, ХАД-4, ХАД-7, ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010, а також сорбентами полісорб-1 та Poros C₁₈ із водних розчинів.

Проведено сорбцію носія (солюбілізатора) Triton X-100 концентрації 4,0 г/дм³, на якому знаходилася суміш ХОП, ПХБ і ПАВ сумарної концентрації 0,1281 мкг/см³, вказаними ППС.

Було отримано криві сорбції для реальних фірмових зразків ППС, які відрізняються фізико-хімічними властивостями (площа поверхні, об'єм та діаметр пор, порозність, розмір зерен та інші), тому при пропусканні модельного розчину (вихідна швидкість потоку $v = 6,4 \text{ см}^3/\text{хв}$) спостерігали різний опір сорбентів. Внаслідок цього час проходження 1,0 дм³ модельного розчину через досліджувані сорбенти виявився різним.

Таким чином, отримані реальні сорбційні криві було приведено до однієї лінійної швидкості, яка характерна для сорбента Poros C₁₈. Даний сорбент порівняно з іншими має перевагу – характеризується найменшим часом досягнення рівноважного стану. Для кожної кривої розраховано відповідні коефіцієнти трансформації осі абсцис (табл. 3.4). Нормалізовані криві сорбції наведено на рис. 3.7.

Застосований методичний підхід дозволяє визначити:

1. Повну сорбційну ємність сорбенту Poros C₁₈. Вихід кривої сорбції на плато відповідає 100 % насичення даного сорбенту. Для цього необхідно визначити сухий залишок в аліквотах елюату і помножити на 100. Масу слід розділити на 17 см³. Величина сухого залишку має знаходитися в діапазоні від 20 до 100 мг/см³ сорбенту.
2. Динамічну сорбційну ємність (на рівні 5 або 10 %). Для цього визначають час, за який базова лінія піднімається на 5 або 10 % від рівня плато. Отриманий

час множать на швидкість потоку $6,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ і на концентрацію $4,0 \text{ мг}/\text{см}^3$. Ця величина є динамічною сорбційною ємністю колонки. Діленням на 17 отримуємо ємність 1 см^3 сорбенту. Динамічна сорбційна ємність Poros C_{18} складає $12 \text{ хв} \cdot 6,4 \text{ см}^3/\text{хв} \cdot 4,0 \text{ мг}/\text{см}^3 / 17,0 \text{ см}^3 = 18,1 \text{ мг}/\text{см}^3$.

Таблиця 3.4. Визначення параметрів сорбції суміші ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100, ППС

Сорбент	K_T	t_0 , хв	t_x , хв	A_{dsc} (I), мг/см ³	A_{dsc} (II), мг/см ³	$A_{sc \text{ max } 100}$, мг/см ³	$tg\alpha$
Poros C_{18}	1,00	10	11,5	17,3	18,1	15,9	23,3
Полісорб-1	1,44	3	4,5	6,8	9,0	46,5	23,3
XAD-4	1,15	4	9,5	14,3	16,6	92,9	6,4
XAD-16	1,30	8	18	27,1	28,6	94,7	3,5
XAD-2	1,23	9	21	31,6	31,6	97,5	2,2
XAD-7	1,20	16	21,5	32,4	33,1	129,4	6,4
XAD-2010	1,74	15	28	42,2	42,2	86,5	2,7
XAD-2000	1,24	25	46,5	70,8	69,3	149,4	1,6
XAD-1180	2,88	47	59	88,9	90,4	88,2	2,9

Примітка: K_T – коефіцієнт трансформації; t_0 – час до проскоку; t_x – час досягнення 10 %-ного значення від повної сорбційної ємності; A_{dsc} – динамічна сорбційна ємність в експериментах I і II; $A_{sc \text{ max } 100}$ – сорбційна ємність через 100 хв; $tg\alpha$ – швидкість процесу на початковій ділянці сорбційної кривої

З кривих сорбції отримані наступні параметри: час періоду до проскоку t_0 ; t_x – час, який відповідає досягненню 10 % від рівня максимального значення сорбційної ємності; динамічна сорбційна ємність A_{dsc} , $tg\alpha$ – тангенс кута нахилу кривої в точці t_x або швидкість процесу сорбції.

Для сорбенту Poros C_{18} вихід на плато відбувається швидко, а повернення до нуля при елююванні – практично миттєво (рис. 3.8). Аналогічні криві

елюювання отримані для всіх досліджуваних сорбентів.

Профіль елюювання для Poros C₁₈ вказує на розділення груп компонентів модельної суміші в процесі десорбції. З наведеного експерименту витікає, що сорбент Poros C₁₈ можна застосувати для концентрування високомолекулярних сполук (50–100 кДа) на лінійних швидкостях потоку до 10 м/год. Для низькомолекулярних сполук можливе застосування ще більш високих швидкостей потоку. Оскільки висока швидкість потоку дозволяє досягти рівноважного стану сорбції, то повна сорбційна ємність Poros C₁₈ має бути близькою до динамічної. Експериментальні величини сорбційної ємності наведені в табл. 3.4.

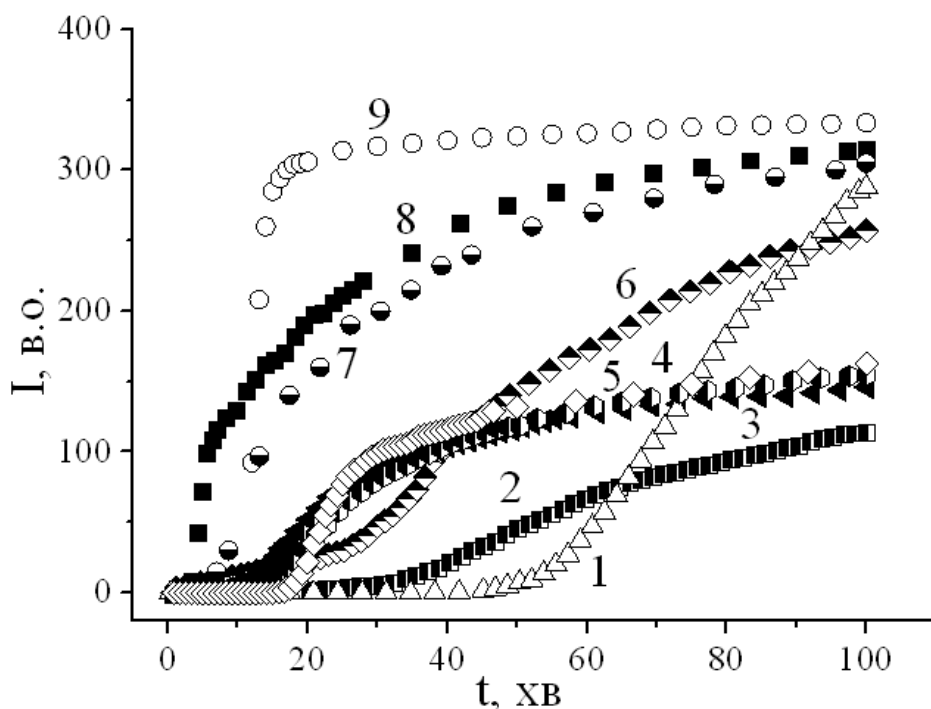


Рис. 3.7. Нормалізовані криві сорбції Triton X-100 із солюбілізованими ХОП, ПХБ і ПАВ відносно лінійної швидкості для сорбента Poros C₁₈: 1 – ХАД-1180, 2 – ХАД-2000, 3 – ХАД-16, 4 – ХАД-2, 5 – ХАД-7, 6 – ХАД-2010, 7 – ХАД-4, 8 – полісорб-1, 9 – Poros C₁₈.

Повільний вихід на плато у амберлітів ХАД свідчить про можливість збільшення їх динамічної ємності шляхом зниження швидкості потоку.

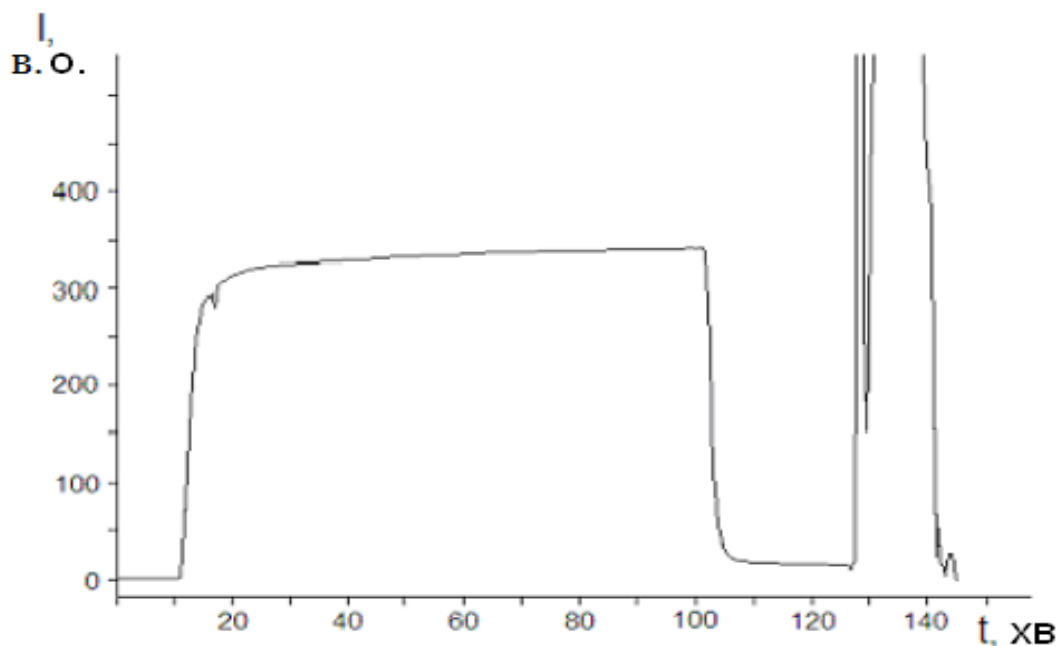


Рис. 3.8. Концентрування Triton X-100 із солюбілізованими ХОП, ПХБ і ПАВ сорбентом Poros C₁₈ (ділянка до 100 хв) та елювання в режимі on-line (ділянка 100–145 хв).

Узагальнений експериментальний матеріал щодо сорбції суміші ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100, вказаними ППС можна представити у вигляді відповідних рядів:

1. Динамічної сорбційної ємності

Polysorb-1 < XAD-4 < Poros C₁₈ < XAD-16 < XAD-2 < XAD-7 < XAD-2010 < XAD-2000 < XAD-1180;

2. Сорбційної ємності через 100 хв (рис. 3.7)

Poros C₁₈ < Polysorb-1 < [XAD-4 < XAD-1180 < XAD-2010] < [XAD-7 < XAD-2 < XAD-16] < XAD-2000;

3. Експериментальної сорбційної ємності через 100 хв

Poros C₁₈ < Polysorb-1 < [XAD-2010 < XAD-1180 < XAD-4] < [XAD-16 < XAD-2 < XAD-7] < XAD-2000.

Встановлені ряди залежностей динамічної сорбційної ємності та експериментальної сорбційної ємності через 100 хв можуть бути використані для проведення процесу концентрування органічних токсикантів із природних

вод, що містять підвищені концентрації ПАР, при застосуванні ППС в установленому для кожного сорбенту діапазоні швидкості потоку практично без проскоку цільових аналітів.

Таким чином, в результаті проведених досліджень отримані експериментальні дані по концентруванню ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100, ППС в екстремальних умовах проведення процесу: високій швидкості пропускання розчину, високих вихідних концентраціях детергента та органічних токсикантів при постійному об'ємі сорбенту в кислому середовищі. Встановлено, що рівноважні процеси сорбції Triton X-100 найбільш швидко протікають на сорбентах Poros C₁₈, полісорб-1, повільніше – на ХАД-4, ХАД-1180, ХАД-2010, проміжне положення займають – ХАД-7, ХАД-2, ХАД-16, а найбільш повільне протікання процесу спостерігається на ХАД-2000. В цілому, всі досліджувані сорбенти здатні до концентрування органічних екотоксикантів із природних вод, що вміщують підвищені концентрації ПАР, при правильно вибраних умовах проведення процесу. Проте, з урахуванням поставлених задач в подальших дослідженнях для виділення ХОП, ПХБ та ПАВ з води р. Дніпра були вибрані сорбенти ХАД-2, ХАД-7, ХАД-16, які володіють достатньою сорбційною ємністю та характеризуються середньою кінетикою протікання процесу.

РОЗДІЛ 4

МОНІТОРИНГ ТА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ

На сьогодні проблема забруднення навколишнього середовища пестицидами все ще є актуальною для України внаслідок широкого використання цих речовин у сільському господарстві в минулому. Використання ХОП в Україні обмежено після підписання Стокгольмської конвенції, проте існує велика кількість занедбаних складів, в яких зберігаються дані екоотоксиканти. Всього в Україні знаходиться 25–30 тисяч тонн непридатних пестицидів [162]. На сьогоднішній день дані про рівні вмісту ХОП в об'єктах водних систем України, в тому числі басейну р. Дніпро, суттєво обмежені, а дані щодо їх дисперсно-фазового розподілу взагалі відсутні. Тому метою даного дослідження було вирішення наступних задач: (1) проведення моніторингу ХОП (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ГХБ, гептахлор, альдрин, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ) у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва; (2) встановлення дисперсно-фазового розподілу цих сполук між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і < 16 – 24 мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок (> 16 – 24 мкм).

4.1. Моніторинг ХОП у поверхневій воді р. Дніпро

В рамках даного дослідження виконано визначення ХОП, а саме: α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ГХБ, гептахлору, альдрину, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ у зразках води р. Дніпро в районі м. Києва із 6 точок відбору, причому дані отримані для зразків із точок 1–5 (осінь 2011 р. і весна 2012 р.) та додатково для зразків із точок 2, 3, 5, 6 (осінь 2013 р.). Карта-схема точок відбору проб наведена на рис. 2.1.

На рис. 4.1 наведені рівні вмісту індивідуальних пестицидів у воді р. Дніпро в точках моніторингу за 2011–2013 рр.

Сумарна концентрація ізомерів ГХЦГ склала 1,42–6,18 нг/дм³ весною 2012 р. та 4,88–6,43 нг/дм³ восени 2013 г.; у зразках, відібраних восени 2011 р., ізомери ГХЦГ не були ідентифіковані. Серед ізомерів ГХЦГ найвищі рівні концентрацій зафіксовані для β-ГХЦГ і γ-ГХЦГ: 0,11–4,50 і 0,49–2,10 нг/дм³ весною 2012 г.; 3,80–5,75 і 0,31–0,85 нг/дм³ восени 2013 г. За співвідношенням ізомерів ГХЦГ у воді можна судити про джерело забруднення. Знайдені високі концентрації γ-ГХЦГ порівняно з α-ГХЦГ свідчать про недавнє надходження γ-ГХЦГ (ліндану) у воду р. Дніпро.

Загальна концентрація сполук групи ДДТ, тобто суми ізомерів 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, становила 1,4–15,76 нг/дм³ восени 2011 р.; 1,26–9,95 нг/дм³ весною 2012 р.; 3,31–5,35 нг/дм³ восени 2013 р. Найбільший вклад в суму ДДТ практично у всіх зразках вніс 4,4'-ДДТ. Його концентрації склали 0,87–11,60 нг/дм³ восени 2011 р.; 0,09–1,20 нг/дм³ весною 2012 р.; 2,38–3,09 нг/дм³ восени 2013 р. Концентрації 4,4'-ДДЕ та 4,4'-ДДД становили: 0,18–1,14 та 0,35–3,2 нг/дм³ восени 2011 р.; 0,11–0,81 та 0,65–8,7 нг/дм³ весною 2012 р.; 0,72–1,69 та 0,20–0,57 нг/дм³ восени 2013 р. Оскільки ДДТ з часом перетворюється в ДДЕ в аеробних умовах і в ДДД в анаеробних умовах, то за співвідношенням (ДДЕ+ДДД)/ДДТ можна оцінити час надходження пестициду в навколишнє середовище. Значення цього співвідношення > 0,5 свідчить про давнє забруднення ДДТ; значення < 0,5, навпаки, є ознакою недавнього надходження ДДТ в природне середовище. Для досліджених зразків води співвідношення (ДДЕ+ДДД)/ДДТ > 0,5, крім точки 3 (осінь 2011 р. і осінь 2013 р.) (рис. 4.1, в), точки 4 (осінь 2011 р.) (рис. 4.1, г), точки 5 (осінь 2011 р.) (рис. 4.1, д). Це свідчить про можливе недавнє надходження ДДТ у водне середовище басейну р. Дніпро.

Концентрації ГХБ та гептахлору становили: 0,21–1,2 і 0,04–0,26 нг/дм³ весною 2012 г.; 0,14–0,92 і 0,04–0,12 нг/дм³ восени 2013 г. ГХБ та гептахлор не були знайдені в зразках, відібраних восени 2011 р., також ГХБ не був

ідентифікований в зразку із точки 3, а гептахлор – в зразку із точки 5 (весна 2012 р.). Альдрин був виявлений лише в одному зразку із точки 5 (осінь 2011 р.) (рис. 4.1, д).

На рис. 4.2 представлені загальні концентрації пестицидів в точках 1–6. В точках моніторингу 1–5 сумарні концентрації ХОП восени 2011 р. і весною 2012 р. склали відповідно: 1,4; 11,3; 15,8; 12,6; 2,6 нг/дм³; 4,2; 8,7; 6,1; 6,3; 17,1 нг/дм³. Для зразків, відібраних восени 2013 р. в точках моніторингу 2, 3, 5, 6, отримані наступні результати: 9,3; 9,1; 11,0; 12,8 нг/дм³.

Таким чином, загальна концентрація ХОП складала 1,4–17,1 нг/дм³. У більшості точок моніторингу превалювали сполуки груп ГХЦГ і ДДТ. Їх частки становили відповідно 0–71 % (в середньому, 34) та 15–100 % (в середньому, 60). Частки ГХБ, гептахлору, альдрину виявилися незначними.

Наведені рівні вмісту ХОП не є високими порівняно з іншими водними системами світу. Так, у природній воді річок Китаю сумарні концентрації ХОП є набагато вищими. По даним публікацій [92, 98, 103, 109] у воді річок Даліао, Хуанхе, Янцзи, Перл максимальні загальні концентрації ХОП становлять відповідно 83, 46, 46, 68 нг/дм³, тобто перевищують концентрації в р. Дніпро в декілька разів. В цих водних системах також превалюють сполуки груп ГХЦГ і ДДТ. При цьому у більшості зразків загальні концентрації ГХЦГ є дещо вищими, ніж ДДТ, що можна пояснити недавнім застосуванням ліндану в даному регіоні.

Надзвичайно високі рівні забруднення зафіксовані у воді озера Парішан (Іран) [163] та р. Гомті (Індія) [164]. Сумарні концентрації ХОП в даних водних системах становили в середньому відповідно 175 і 112 нг/дм³. Проте в деяких зразках вони перевищували значення 0,5 мкг/дм³. Високі рівні забруднення природних вод пестицидами в даних країнах пов'язані із широким використанням цих сполук в народному господарстві.

Порівняно низькі рівні ХОП виявлені в поверхневій воді річок Ріо-де-ла-Плата (Аргентина) [95], Квакен Гранде (Аргентина) [97], Сарно (Італія) [105], Свратка і Світава (Чехія) [165], Пангані (Танзанія) [166]. Вони склали

відповідно 1,2–5,3; 2,3–7,7; 0,5–7,8; 0,6–7,8; 0,2–10,2 нг/дм³. Вказані концентрації не перевищують встановлені рівні забруднення поверхневої води р. Дніпро.

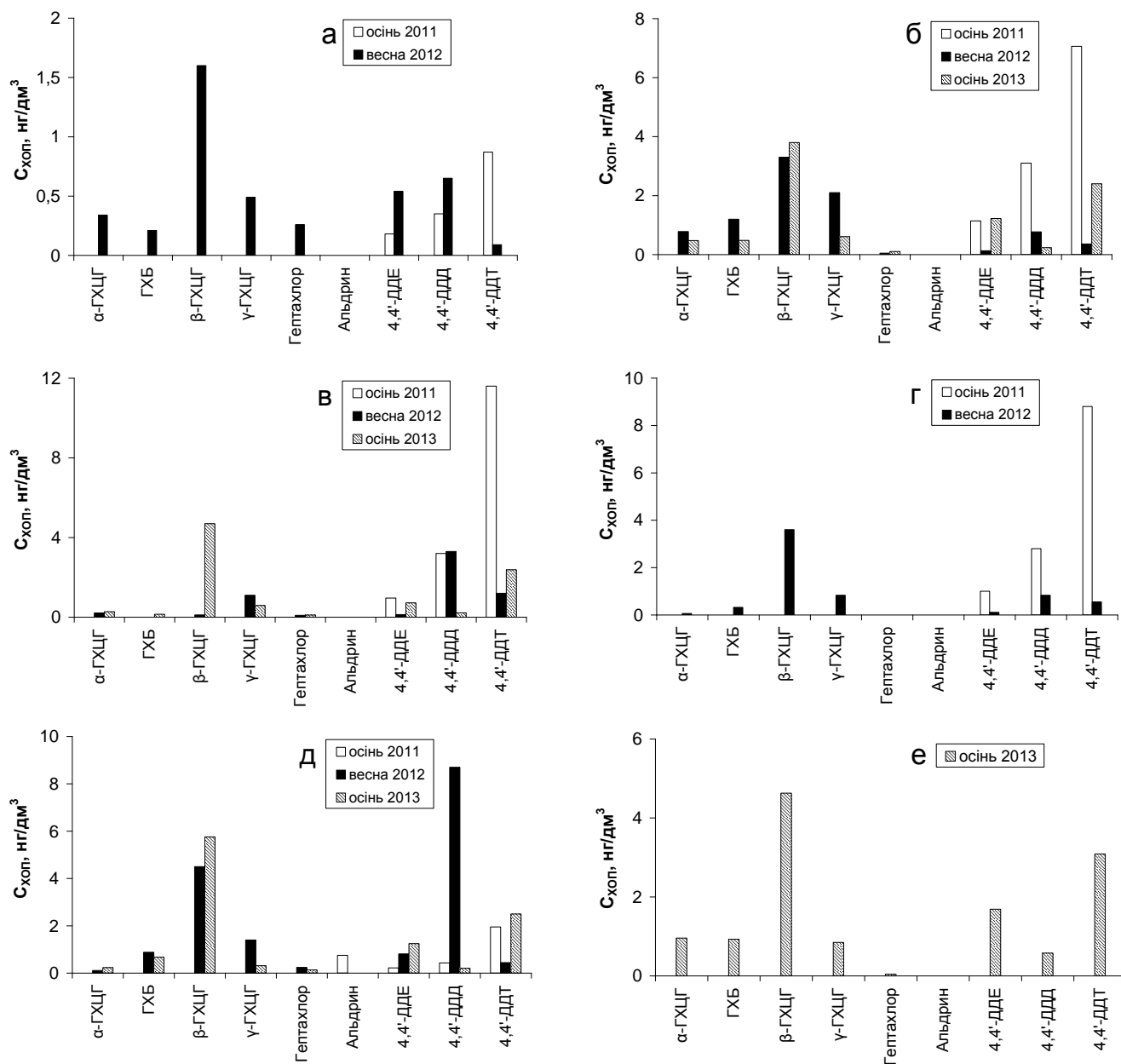


Рис. 4.1. Концентрації індивідуальних ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу за 2011–2013 рр. (а – точка 1, б – точка 2, в – точка 3, г – точка 4, д – точка 5, е – точка 6).

Ще нижчі рівні вмісту ХОП зафіксовані в морській воді. Так, у зразках води із Південнокитайського моря, відібраних поблизу узбережжя Гонконгу

[100] та Сінгапуру [101], загальні концентрації ХОП становили 1,2–6,5; 0,1–9,0 нг/дм³. В роботі [167] повідомляється про концентрації ряду ХОС (ХОП, ПХБ) у зразках води і суспендованої фази із Чорного моря. Серед ХОП переважали сполуки групи ГХЦГ. Їх сумарна концентрація у водній фазі становила від 0,002 до 0,368 нг/дм³.

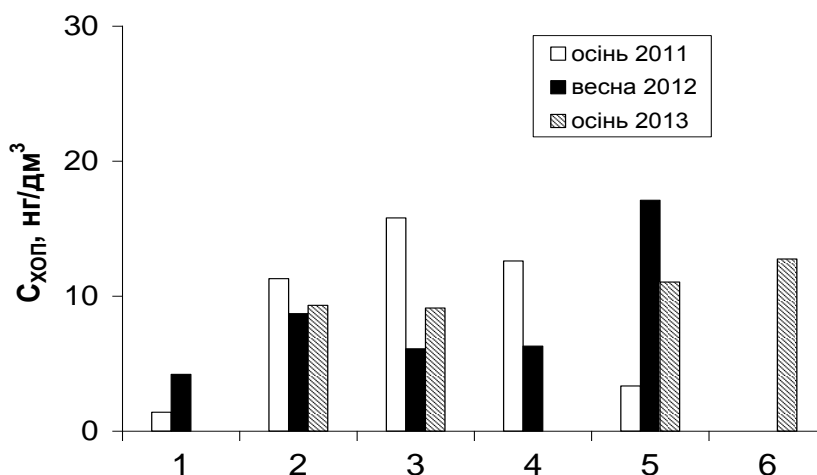


Рис. 4.2. Загальні концентрації ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 1–6 за 2011–2013 рр.

В роботі [168] наведено результати моніторингу ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в районі міст Дніпропетровська, Запоріжжя та Нікополя. Сумарна концентрація ХОП становила відповідно 27,6; 14,2; 12,1 нг/дм³. При цьому переважали сполуки групи ДДТ (4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 2,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ). Їх сумарна концентрація становила 10,7–26,0 нг/дм³. Сумарна концентрація сполук групи ГХЦГ (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, δ -ГХЦГ) становила 0,8–1,6 нг/дм³. Серед усіх сполук в найвищих концентраціях було знайдено 4,4'-ДДТ. На його частку припало 81–85 % загального вмісту ХОП. В цілому, наведені результати є близькими до даних по моніторингу ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва, проте рівні вмісту індивідуальних пестицидів дещо відрізняються. Так, сумарна концентрація сполук групи ДДТ, встановлена в [155], перевищує сумарну концентрацію, зафіксовану в поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва (1,26–15,76 нг/дм³). В той же час сумарна

концентрація сполук групи ГХЦГ у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва (весна 2012 р., осінь 2013 р.) становила 1,42–6,43 нг/дм³ і виявилася вищою, ніж зафіксована в роботі [155].

Основні дані моніторингу ХОП, отримані в 2011–2013 рр., були доповнені результатами за 2013–2017 рр. На рис. 4.3 наведено середні сумарні концентрації ХОП за 2011–2017 рр. Встановлено, що загальний вміст ХОП у поверхневій воді р. Дніпро суттєво не змінився і склав, в середньому, близько 10 нг/дм³.

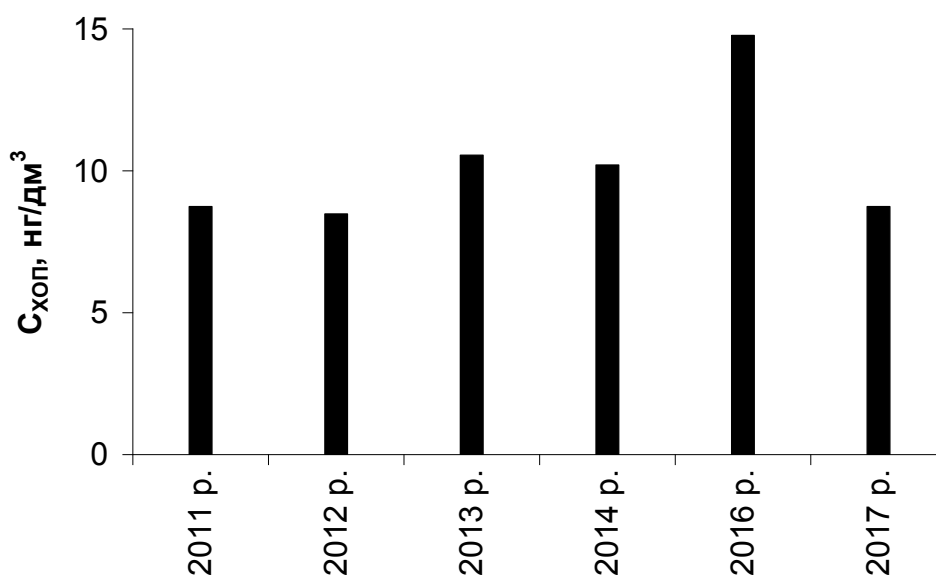


Рис. 4.3. Середні сумарні концентрації ХОП у поверхневій воді р. Дніпро за 2011–2017 рр.

4.2. Дисперсно-фазовий розподіл ХОП у поверхневій воді р. Дніпро

Досліджено розподіл ХОП (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ГХБ, гептахлор, альдрин, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ) між водною фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і < 16 – 24 мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок (> 16 – 24 мкм) у зразках води, відібраних восени 2013 р., в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

На рис. 4.4 представлено розподіл індивідуальних ХОП між водною

фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок і грубою фракцією суспендованих частинок в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

Показано, що α -ГХЦГ і γ -ГХЦГ знаходяться переважно у водорозчинному стані: 48–88 % α -ГХЦГ та 51–63 % γ -ГХЦГ. На тонкій фракції суспендованих частинок перебуває, %: α -ГХЦГ – 0–26, γ -ГХЦГ – 14–28; на грубій фракції суспендованих частинок, %: α -ГХЦГ – 0–40 і γ -ГХЦГ – 10–30. В той же час, β -ГХЦГ знаходиться у природній воді, в основному, в асоційованому стані із суспендованими частинками: 39–50 % на грубій фракції і 21–30 % на тонкій фракції; 25–31 % у водній фазі. Це обумовлено тим, що по даним [71] розчинність у воді α -ГХЦГ ($1,0 \text{ мг/дм}^3$) і γ -ГХЦГ ($6,5 \text{ мг/дм}^3$) значно вища, ніж β -ГХЦГ ($0,1 \text{ мг/дм}^3$).

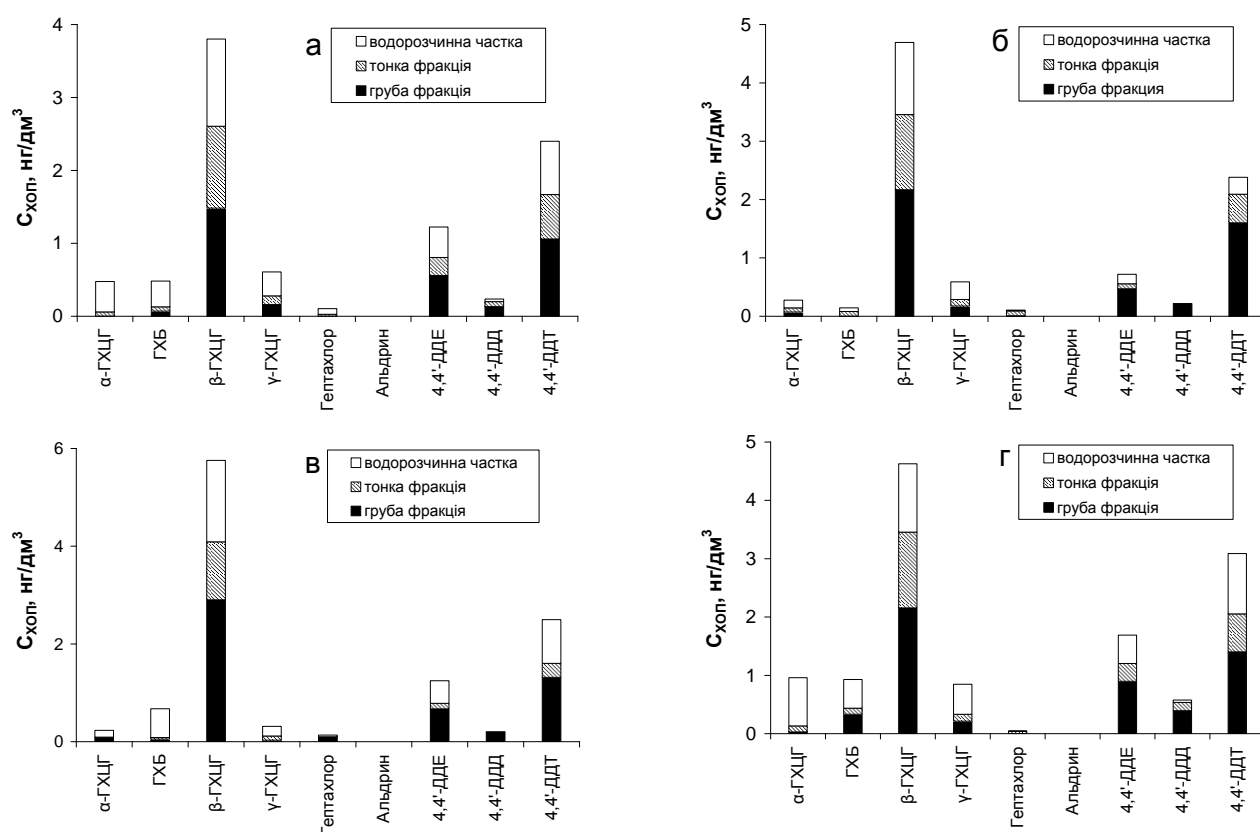


Рис. 4.4. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6 (відповідно а – г) за 2013 р.

Оскільки розчинність у воді 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ достатньо низька ($0,003$ – $0,1 \text{ мг/дм}^3$) [71], більша частина цих пестицидів знаходиться на

суспендованих частинках, в тому числі на грубій фракції суспендованих частинок, % мас.: 4,4'-ДДЕ – 46–65; 4,4'-ДДД – 56–100; 4,4'-ДДТ – 44–67; на тонкій фракції суспендованих частинок, % мас.: 4,4'-ДДЕ – 9–20; 4,4'-ДДД – 0–29; 4,4'-ДДТ – 11–25. У водорозчинному стані перебуває, % мас.: 4,4'-ДДЕ – 23–37; 4,4'-ДДД – 0–15; 4,4'-ДДТ – 12–36.

За експериментальними даними 43–88, % мас. ГХБ та 7–75, % мас. гептахлору знаходяться у водорозчинному стані.

На рис. 4.5 наведено у відсотковому співвідношенні сумарний дисперсно-фазовий розподіл ХОП в точках моніторингу 2, 3, 5, 6. Частки ХОП на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка склали 37, 25, 38, % мас. в точці 2 (рис. 4.4, а), 52, 24, 24, % мас. в точці 3 (рис. 4.4, б); 48, 16, 36, % мас. в точці 5 (рис. 4.4, в); 42, 22, 36, % мас. в точці 6 (рис. 4.4, г). В середньому, частки ХОП на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка склали відповідно 45, 22 і 33, % мас.

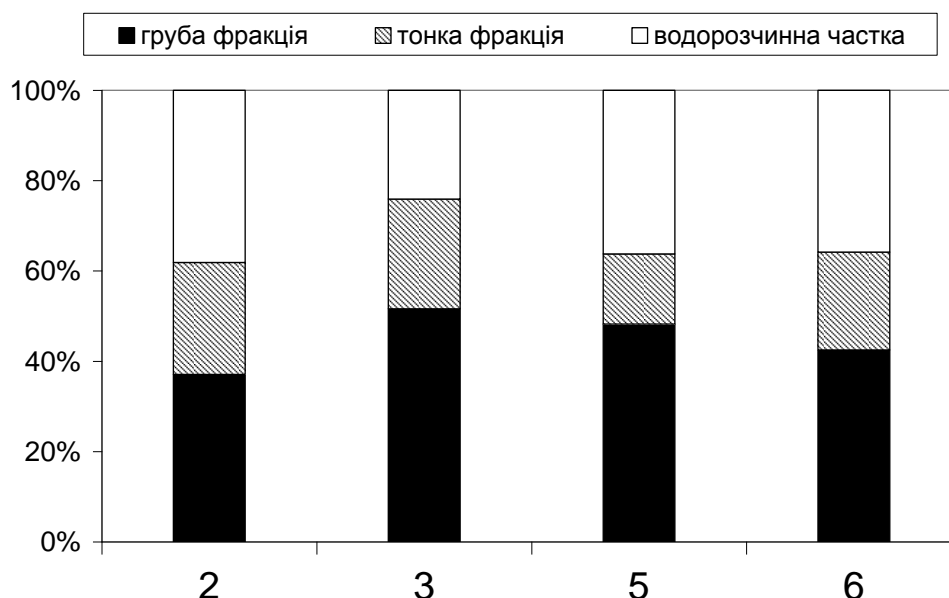


Рис. 4.5. Сумарний дисперсно-фазовий розподіл ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

Основні дані щодо дисперсно-фазового розподілу ХОП у поверхневій воді р. Дніпро були отримані за 2013 р. Додатково було визначено дисперсно-

фазовий розподіл ХОП в зразку води, який відібрали в 2017 р. в точці моніторингу 3 (рис. 4.6). Встановлено, що у даному випадку 29, % мас. ХОП перебувало у водорозчинному стані. Частки ХОП на тонкій і грубій фракціях склали відповідно 60 і 11, % мас. При цьому усі індивідуальні пестициди перебували переважно у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Водорозчинні частки сполук груп ГХЦГ, ДДТ, ГХБ і гептахлору становили відповідно 26, 36, 27 і 21, % мас.

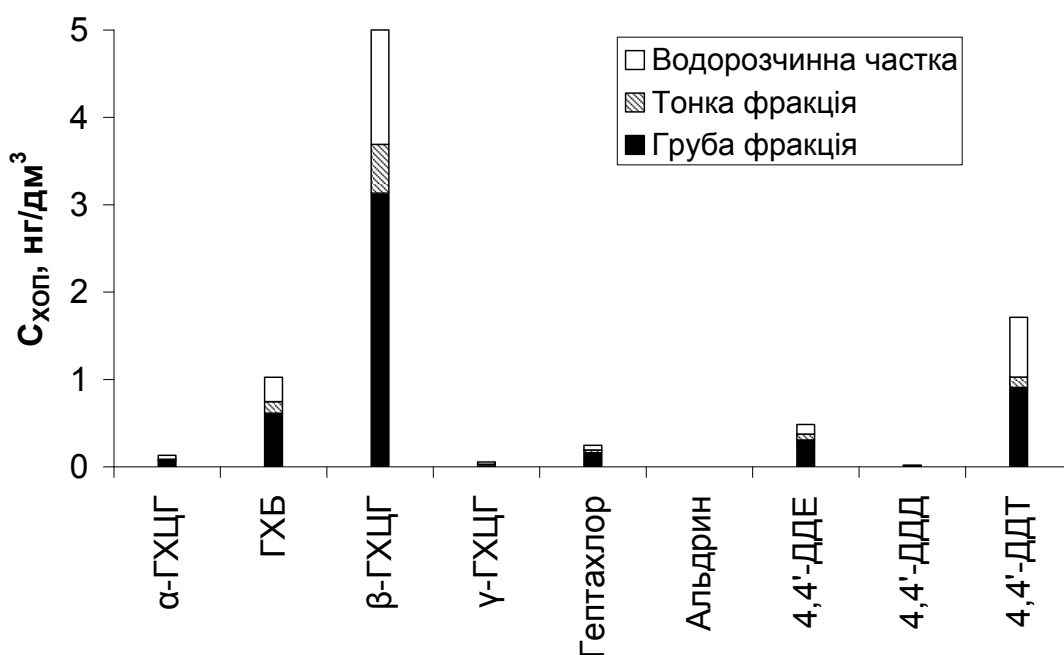


Рис. 4.6. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в точці моніторингу 3 за 2017 р. (весна).

Для порівняння одержаних даних з іншими водними системами України було проведено дослідження дисперсно-фазового розподілу ХОП в поверхневій воді р. Дністер. Зразки були відібрані в 2017 р. в районі м. Могилів-Подільський. На рис. 4.7 представлено дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ХОП у поверхневій воді р. Дністер. Водорозчинна частка індивідуальних ХОП знаходилась в межах від 18 (гептахлор) до 44, % мас. (γ-ГХЦГ). В цілому, у водорозчинному стані перебувало 27, % мас. ХОП. Частки ХОП на грубій і тонкій фракціях суспендованих частинок становили

відповідно 61 і 12, % мас. Таким чином, отримані дані щодо дисперсно-фазового розподілу ХОП у поверхневій воді річок Дніпро і Дністер є достатньо близькими.

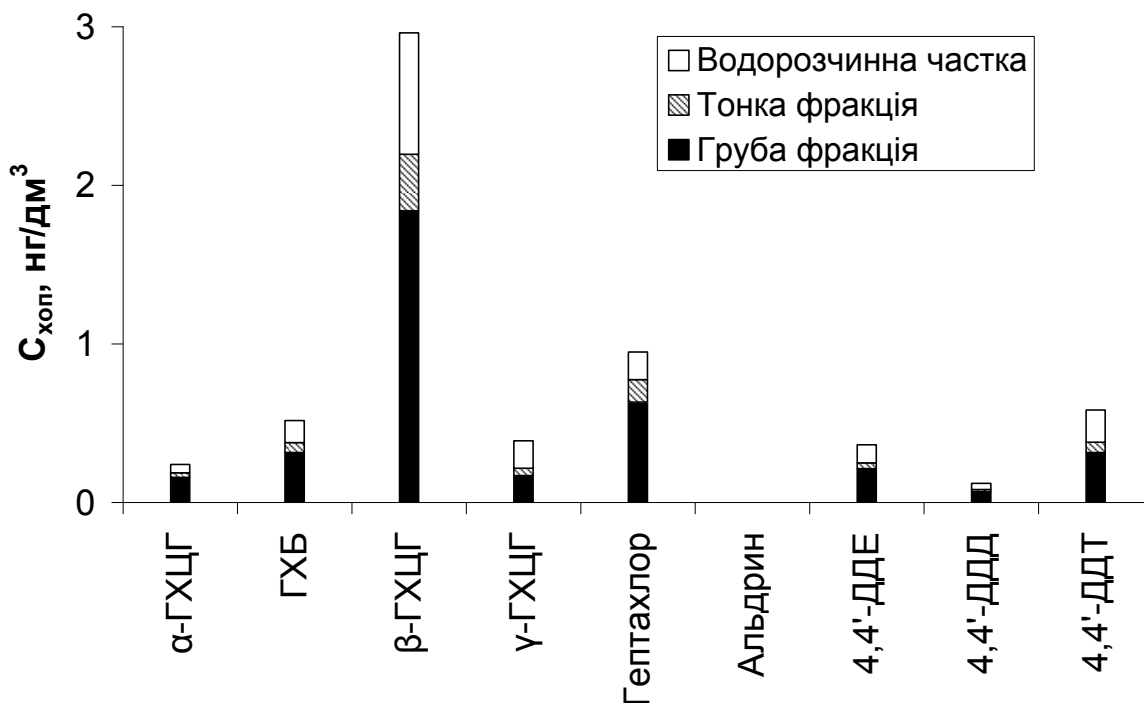


Рис. 4.7. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ХОП у поверхневій воді р. Дністер за 2017 р. (весна).

Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних пестицидів обумовлений їх фізико-хімічними властивостями. Так, водорозчинна частка (середнє значення з урахуванням даних за 2017 р., % мас.) ХОП зменшується в ряду: α-ГХЦГ (56), γ-ГХЦГ (53), ГХБ (52), 4,4'-ДДТ (31), 4,4'-ДДЕ (30), β-ГХЦГ (28), гептахлор (27), 4,4'-ДДД (19). В той же час розчинність у воді зменшується в ряду, мг/дм³: γ-ГХЦГ (6,5), α-ГХЦГ (1,0), β-ГХЦГ (0,1), гептахлор (0,09), 4,4'-ДДД (0,05), 4,4'-ДДЕ (0,04); ГХБ (0,04), 4,4'-ДДТ (0,003), а логарифм константи розподілу в системі октанол/вода (коефіцієнт гідрофобності) збільшується в ряду: γ-ГХЦГ (3,8), α-ГХЦГ (3,81), β-ГХЦГ (3,9), гептахлор (3,9), 4,4'-ДДД (5,5), ГХБ (5,7), 4,4'-ДДЕ (5,7), 4,4'-ДДТ (6,0) (табл. 4.1). Таким чином, за виключенням деяких винятків, існує кореляція між водорозчинною часткою ХОП та їх гідрофобністю. Графік залежності середнього значення водорозчинної частки

індивідуальних ХОП від коефіцієнту гідрофобності наведено на рис. 4.8. При цьому не було враховано водорозчинну частку ГХБ, який значно відрізняється за своїми властивостями від інших ХОП. В цілому, водорозчинна частка індивідуальних ХОП зменшується при збільшенні $\log K_{o/w}$, проте коефіцієнт даної кореляції досить низький, оскільки до групи ХОП належать сполуки різної хімічної природи, та також слід відмітити, що встановлена кореляція не є значимою ($r=-0,532$, $p=0,219>0,05$, ГХБ не враховано p). Статистична обробка даних проведена з використанням кореляційного аналізу Пірсона програмою Statistical Package for the Social Sciences version 19 (SPSS, Inc., IBM Company, Chicago, IL).

Таблиця 4.1. Значення коефіцієнту гідрофобності ($\log K_{o/w}$) та водорозчинної частки індивідуальних ХОП

Назва ХОП	$\log K_{o/w}$	Водорозчинна частка ХОП (середнє значення), % мас.
γ -ГХЦГ	3,8	53
α -ГХЦГ	3,81	56
β -ГХЦГ	3,9	28
Гептахлор	3,9	26,5
4,4'-ДДД	5,5	19
4,4'-ДДЕ	5,7	30
ГХБ	5,7	52
4,4'-ДДТ	6,0	31

Отримані результати дещо відрізняються від наведених у літературі. Так, у поверхневій воді дельти р. Перл [108] ХОП практично повністю знаходилися у водній фазі. Водорозчинні частки ГХЦГ і ДДТ виявилися значно вищими, ніж в р. Дніпро і склали відповідно 73–97 та 44–95, % мас. За даними [109] у природній воді дельти р. Перл водорозчинна частка ГХЦГ становила 73–92, % мас., а ДДТ, на відміну від даних [110], практично повністю знаходився у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Його водорозчинна частка не

перевищувала 10–12, % мас. Результати дослідження дисперсно-фазового розподілу ХОП у поверхневій воді дельти р. Перл наведені також у статті [99]. Вони свідчать про те, що у цій водній системі більше ніж 85, % мас. ГХЦГ знаходилося у водорозчинному стані, а близько 67, % мас. ДДТ перебувало у зв'язаному стані із суспендованими частинками.

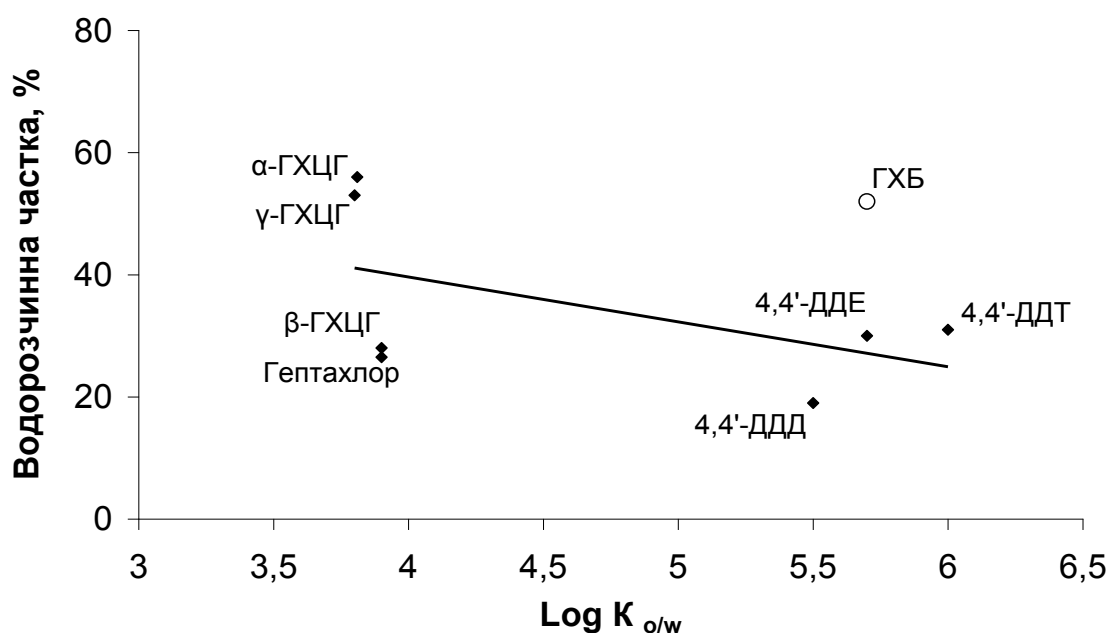


Рис. 4.8. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ХОП від $\log K_{ow}$ ($r=-0,532$, r – коефіцієнт кореляції, $p=0,219$, p – критерій ймовірності, ГХБ не враховано).

Результати, наведені в роботах [100, 101, 167] свідчать про те, що у морській воді ХОП знаходяться переважно у водорозчинному стані. Так, у [169] наведені дані щодо дослідження дисперсно-фазового розподілу у поверхневій воді Чорного моря і вказано, що концентрації ДДТ, ГХЦГ, ГХБ, дильдрину у водній фазі на один чи два порядки перевищили відповідні концентрації у фракції суспендованих частинок.

За результатами дослідження [110] щодо дисперсно-фазового розподілу ХОП у поверхневій воді р. Ебро, Іспанія, водорозчинні частки ГХБ, γ -ГХЦГ, сполук групи ДДТ склали 88, 99 та 45, % мас. і значно перевищили відповідні значення для поверхневої води р. Дніпро (64, 57, 37, % мас.).

Таким чином, водорозчинні частки ДДТ, ГХЦГ та інших ХОП у поверхневій воді р. Дніпро є дещо нижчими ніж в інших водних системах світу. Це може бути пов'язано з високою концентрацією суспендованих частинок органічної природи у воді р. Дніпро, на яких гідрофобні сполуки, в тому числі ХОП, ефективно адсорбуються.

РОЗДІЛ 5

МОНІТОРИНГ ТА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ
ПОЛІХЛОРОВАНИХ БІФЕНІЛІВ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ

На території України ПХБ широко використовуються в якості рідких діелектриків у різному електричному устаткуванні (трансформаторах, конденсаторах). При цьому більша частина цього обладнання уже перевищила свій проектний термін експлуатації, а умови зберігання запасів і відходів, які вміщують ПХБ, часто не відповідають мінімальним вимогам, існує багато випадків потрапляння цих сполук до навколишнього середовища. Тому актуальними проблемами є вибір технологічних рішень щодо знешкодження запасів ПХБ та устаткування, що вміщує останні, а також проведення еколого-аналітичного контролю залишкових кількостей ПХБ та інших діокисиноподібних сполук в об'єктах природного середовища. Мета даного дослідження полягала у проведенні моніторингу ПХБ (29 індивідуальних конгенерів) у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва та встановленні їх дисперсно-фазового розподілу між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і < 16 – 24 мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок (> 16 – 24 мкм).

5.1. Моніторинг ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро

У зразках поверхневої води р. Дніпро, відібраних в районі м. Києва в 6 точках моніторингу протягом 2011–2013 рр, встановлено концентрації наступних ПХБ: 2,4'-ди (номер 8); 2,2',5'-три (18); 2,4,4'-три (28); 2,4',5'-три (31); 2,2',5,5'-тетра (52); 2,2',4,5'-тетра (49); 2,2',3,5'-тетра (44); 2,3',4,4'-тетра (66); 2,2',4,5,5'-пента (101); 2,2',4,4',5-пента (99); 2,3,3',4',6-пента (110); 2,2',3,4',5',6-гекса (149); 2,2',3,5,5',6-гекса (151); 2,3',4,4',5-пента (118); 2,2',4,4',5,5'-гекса (153); 2,3,3',4,4'-пента (105); 2,2',3,4,4',5'-гекса (138); 2,2',3,4',5,5',6-гепта (187);

2,2',3,4,4',5',6-гепта (183); 2,2',3,3',4,4'-гекса (128); 2,2',3,3',4,5,6'-гепта (174); 2,2',3,3',4,5',6'-гепта (177); 2,2',3,4,4',5,5'-гепта (180); 2,2',3,3',4,4',5-гепта (170); 2,2',3,3',4,5,5',6'-окта (199); 2,2',3,3',4,4',5,6-окта (195); 2,2',3,3',4,4',5,5'-окта (194); 2,2',3,3',4,4',5,5',6-нона (206); 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-дека (209).

На рис. 5.1 представлені концентрації індивідуальних конгенерів ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу за 2011–2013 рр.

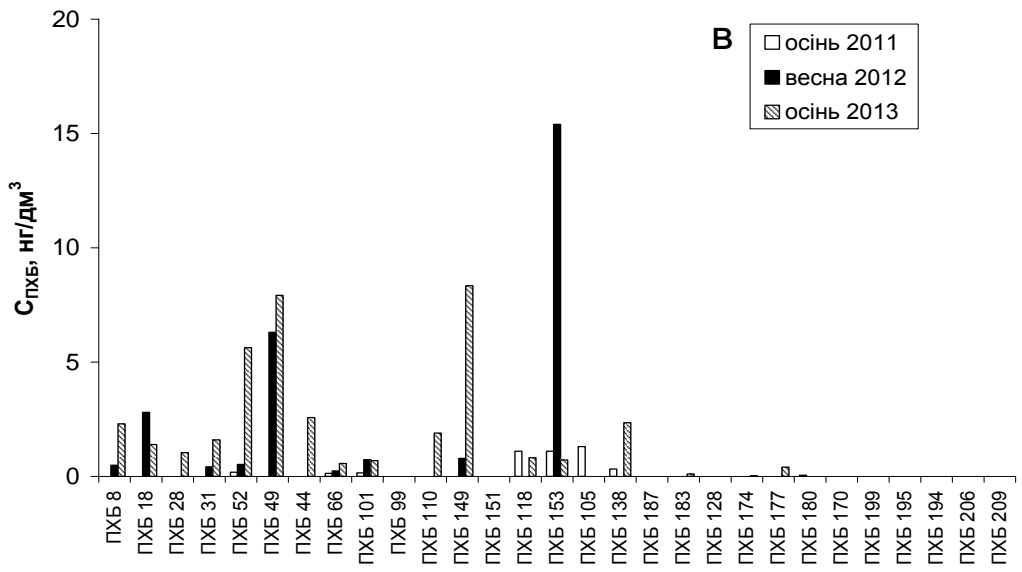
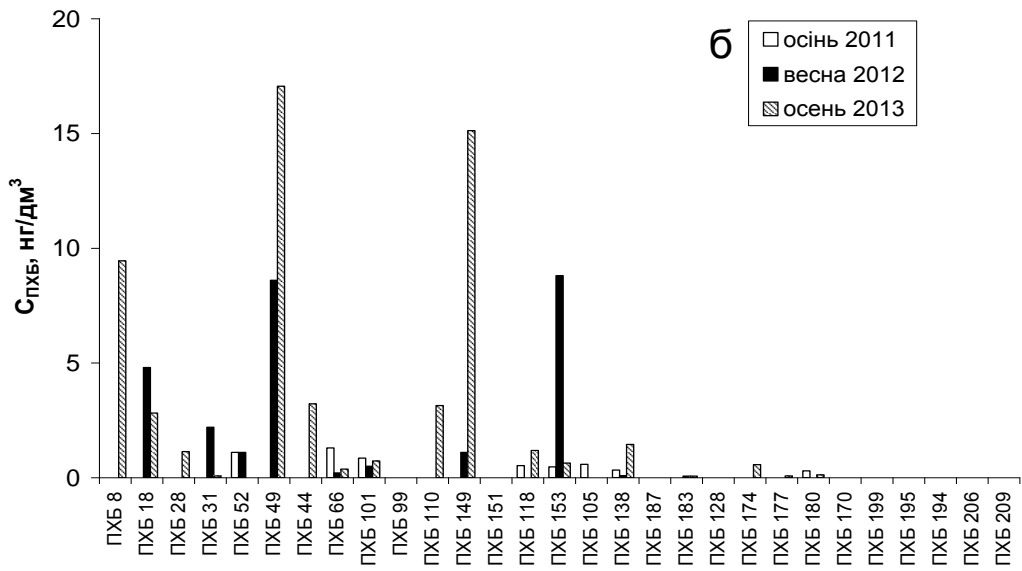
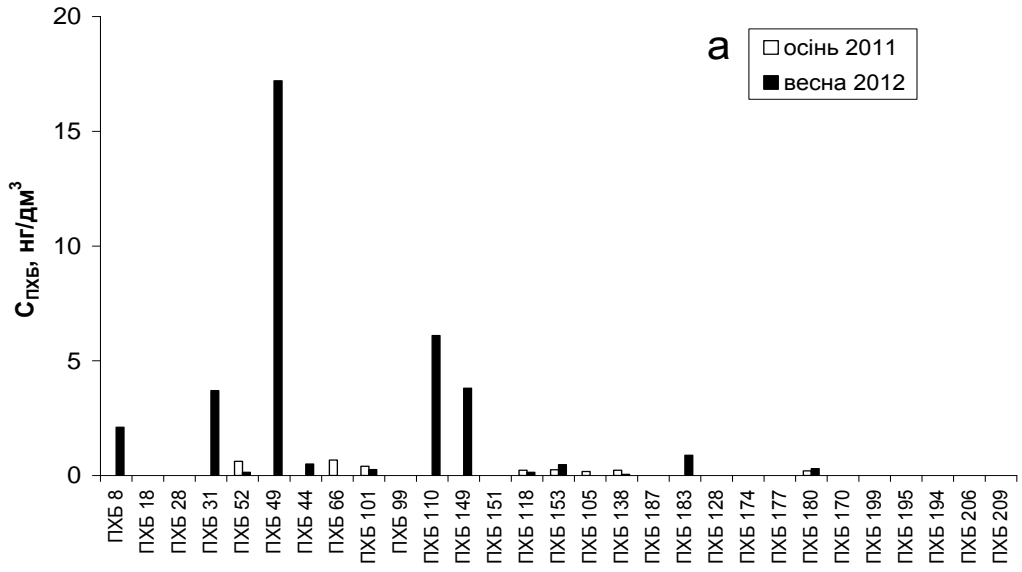
Аналіз ізомерно-специфічного складу ПХБ свідчить про те, що у поверхневій воді р. Дніпро переважали конгенери з числом атомів хлору від 4 до 6. Так, на частки тетра-, пента-, гекса-ПХБ, в середньому, припало 38, 20, 29 % від загальної концентрації. Частки ди-, три-, гепта-ПХБ виявилися незначними і склали відповідно, в середньому, 3, 8, 2 %. Схожі результати щодо ізомерно-специфічного складу ПХБ у поверхневій воді річок Дніпро і Десна зафіксовано в роботі [48]. Максимум вмісту ПХБ в цих водах припав на частку пента- та гекса-ПХБ.

Практично у всіх зразках, відібраних весною 2012 р. та восени 2013 р., найвищі концентрації були зафіксовані для конгенерів з номерами 49, 149, 153. Вони досягали рівня відповідно: 17,2, 15,1, 15,4 нг/дм³. Восени 2011 р. переважали конгенери з номерами 66, 105, 153. Їх максимальні концентрації восени 2011 р. склали відповідно 1,3, 1,4, 1,5 нг/дм³.

Ряд конгенерів (ПХБ 99, 128, 151, 170, 187, 194, 195, 199, 206, 209) не було кількісно визначено ні в одному із зразків. В основному, це сполуки із числом атомів хлору ≥ 7 .

На рис. 5.2 наведено сумарні концентрації ПХБ в точках 1–6. Вони склали в точках моніторингу 1–5 восени 2011 р. та весною 2012 р. відповідно: 2,8; 5,5; 4,3; 6,1; 5,2 нг/дм³; 35,6; 27,5; 27,7; 23,4; 26,9 нг/дм³. Для зразків, відібраних восени 2013 р. в точках моніторингу 2, 3, 5, 6, отримані наступні результати: 57,2; 38,3; 36,9; 39,2 нг/дм³.

Таким чином, загальна концентрація ПХБ в досліджуваних зразках знаходилася в межах від 2,8 до 57,2 нг/дм³. За винятком одного зразку вони не перевищили значення 40 нг/дм³.



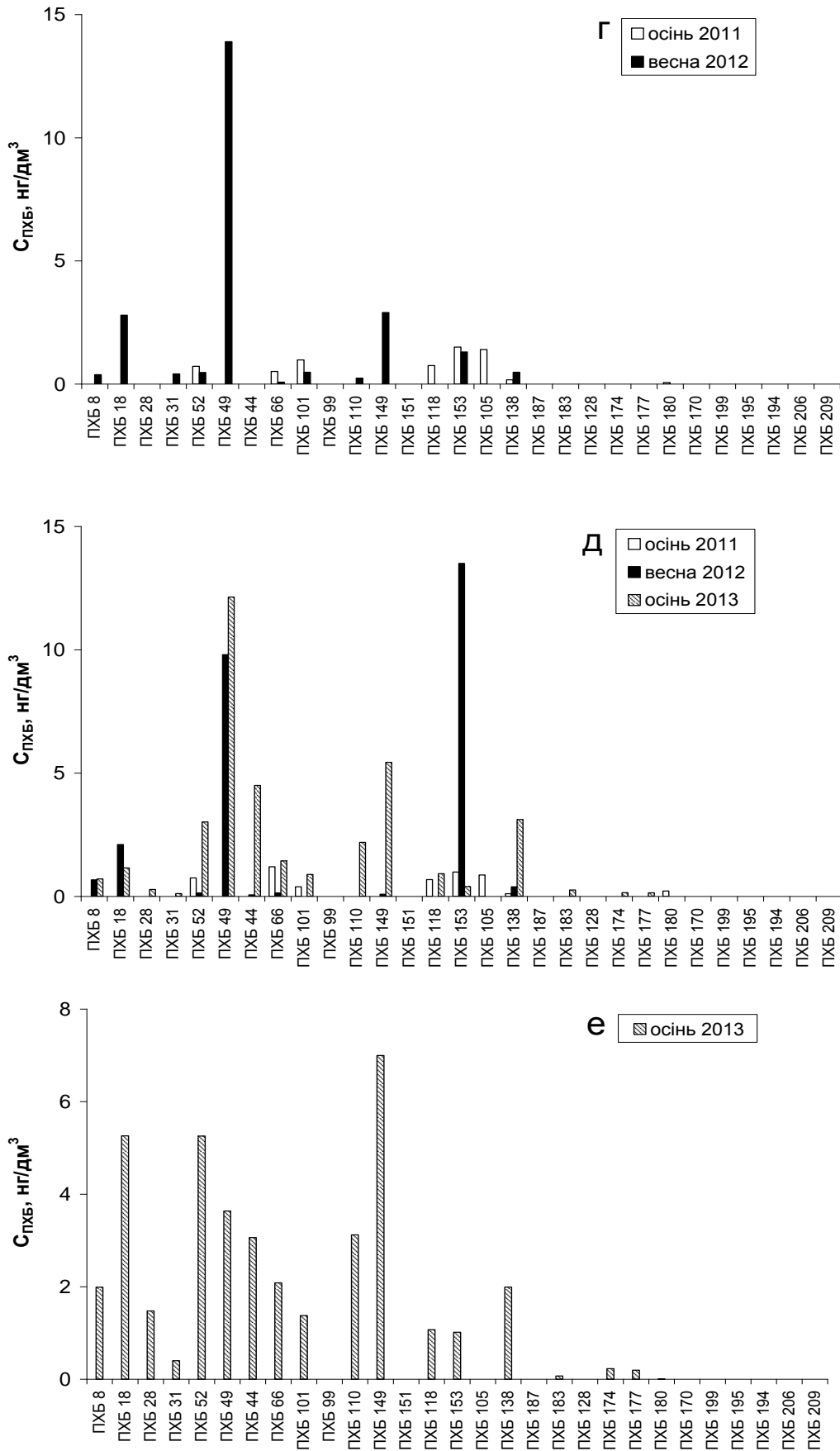


Рис. 5.1. Концентрації індивідуальних ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу за 2011–2013 рр. (а – точка 1, б – точка 2, в – точка 3, г – точка 4, д – точка 5, е – точка 6).

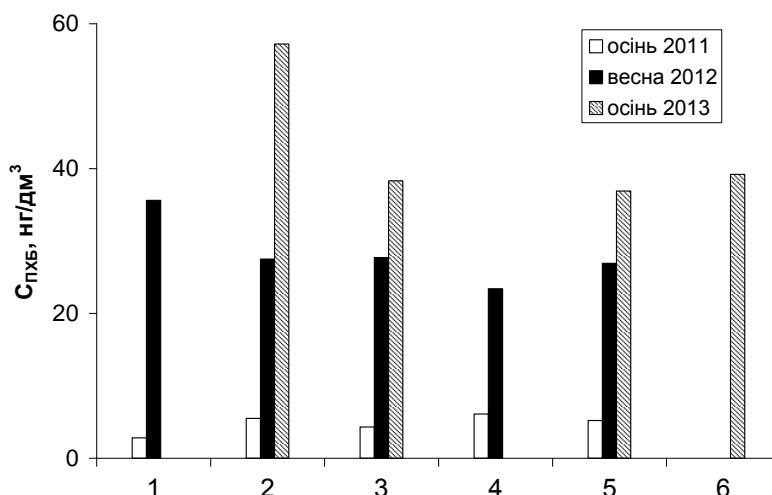


Рис. 5.2. Загальні концентрації ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 1–6 за 2011–2013 рр.

Приблизно такі ж рівні забруднення були встановлені у поверхневій воді, приток р. Янцзи (місто Шанхай, Китай) [169]. Загальні концентрації ПХБ знаходилися в межах від 0,76 до 74,51 нг/дм³, а основними конгенерами виявилися ПХБ 105 і ПХБ 118 (пента-ПХБ). На порядок нижчі сумарні концентрації зафіксовані у воді дельти р. Перл: 0,12–1,47 нг/дм³ [99]. У воді озера Мічіган середня загальна концентрація ПХБ склала 1,8 нг/дм³, причому рівні вмісту ПХБ в прибережній зоні (3,2 нг/дм³) виявилися значно вищими, ніж посередині озера (1,2 нг/дм³) [113].

Загальні концентрації ПХБ у воді Південнокитайського [100], Балтійського [120] і Чорного [167] морів виявилися незначними і не перевищували 1 нг/дм³. Зокрема, в Чорному морі середні сумарні концентрації у водній фазі і фракції суспендованих частинок становили відповідно 57,6 і 13,8 пг/дм³, а найвищі рівні забруднення зафіксовані в дельті р. Дунай. Так, сумарні концентрації ПХБ у водній фазі та фракції суспендованих частинок із дельти р. Дунай становили відповідно 77,7–102 та 4,3–57,4 пг/дм³. У зразках води із дельти річок Дніпро і Дністер відповідні концентрації були в 2–3 рази нижчими. Розраховано, що разом із водою р. Дунай у Чорне море потрапляє близько 20 кг ПХБ.

Про високі рівні забруднення річкових вод повідомляється в публікаціях [111, 170, 171]. Так, у воді дельти р. Сена максимальна сумарна концентрація ПХБ становила 250 нг/дм^3 [111]. У воді р. Мін [170] та Тонгху [171], розташованих в Китаї, загальні концентрації ПХБ знаходилися в межах $203,9\text{--}2473$ та $31,6\text{--}344,9 \text{ нг/дм}^3$. Серед індивідуальних конгенерів [171] переважали ПХБ 18, ПХБ 31, ПХБ 52 (три- і тетра-ПХБ). На їх частку припало 67 % від загальної концентрації.

На рис. 5.3 наведено середні сумарні концентрації ПХБ за 2011–2017 рр. Найвища середня концентрація ($\geq 40 \text{ нг/дм}^3$) зафіксована у 2013 р. У зразках води, відібраних у 2011 і 2016 рр., сумарний вміст ПХБ виявився незначним і не перевищував 10 нг/дм^3 .

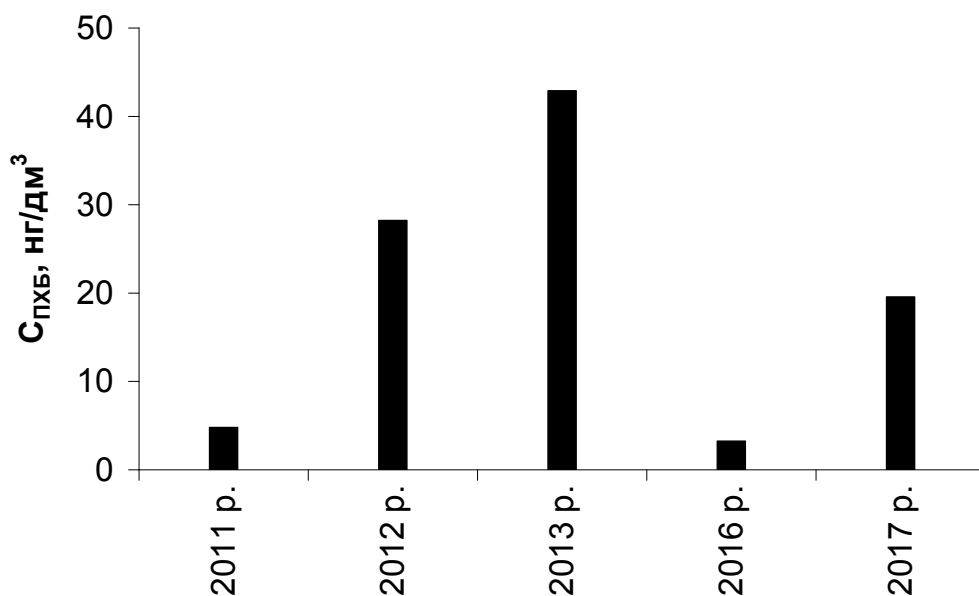


Рис. 5.3. Середні сумарні концентрації ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро за 2011–2017 рр.

Взагалі, внаслідок складності і трудозатратності процедури визначення мікрокількостей органічних екотоксикантів в об'єктах природного середовища, проблемою визначення ПХБ у природних водах займається досить нечисленне коло вчених. Тому інформація щодо моніторингу цих сполук у природних водних системах є обмеженою. Із наведеного аналізу літературних даних можна

зробити висновок, що концентрації ПХБ в поверхневій воді р. Дніпро є середніми в світовому масштабі.

5.2. Дисперсно-фазовий розподіл ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро

У зразках поверхневої води, відібраних восени 2013 р., в точках моніторингу 2, 3, 5, 6 встановлено розподіл 19 індивідуальних конгенерів ПХБ між водною фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм).

На рис. 5.4 наведено розподіл індивідуальних ПХБ між водною фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок і грубою фракцією суспендованих частинок в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

Встановлено, що дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних сполук залежить від їх фізико-хімічних властивостей. Конгенери з меншим числом атомів хлору знаходяться, в основному, у водній фазі. Так, водорозчинна частка складає: 78–99 % для ПХБ з числом атомів хлору 2; 48–84 % для ПХБ з числом атомів хлору 3. Це пояснюється тим, що ці конгенери мають відносно високу розчинність у воді. Найбільш поширені тетра-, пента- і гекса-ПХБ розподіляються між фазами рівномірно. Їх водорозчинні частки складають відповідно: 39–54, 19–56 і 12–37 %. Гепта-ПХБ внаслідок низької розчинності у воді знаходяться переважно (62–100, % мас.) в зв'язаному стані із суспендованими частинками.

На рис. 5.5 наведено у відсотковому співвідношенні сумарний дисперсно-фазовий розподіл ПХБ в точках моніторингу 2, 3, 5, 6. Частки ПХБ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка склали, % мас.: 22, 24, 54 (рис. 5.4, а); 27, 31, 42 в точці 3 (рис. 5.4, б); 32, 25, 43 в точці 5 (рис. 5.4, в); 25, 20, 55 % в точці 6 (рис. 5.4, г). В середньому, частки ПХБ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка склали відповідно 26, 25 і 49, % мас.

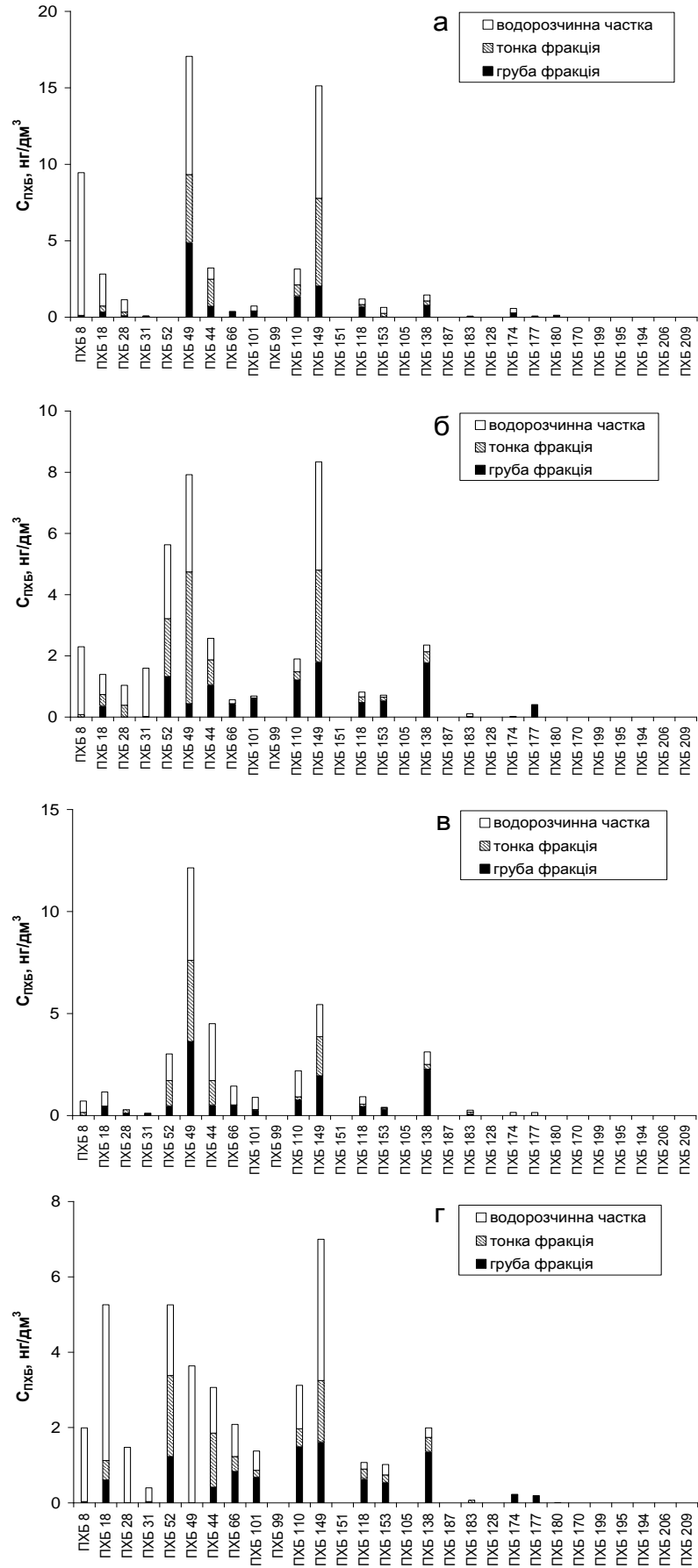


Рис. 5.4. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6 (відповідно а – г) за 2013 р.

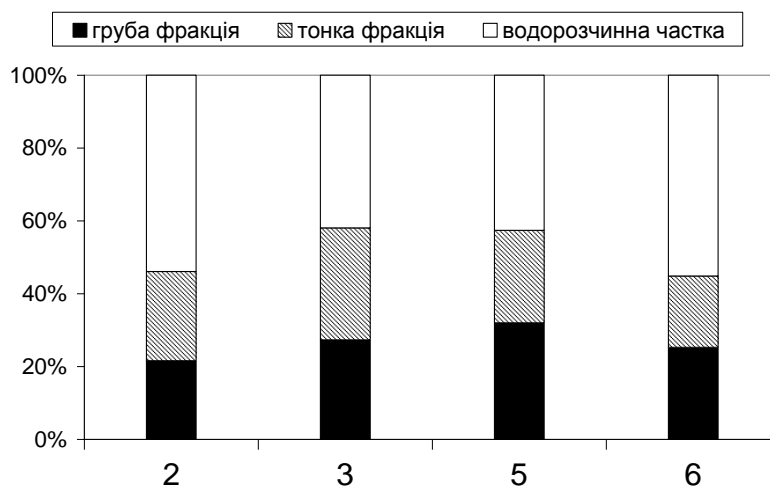


Рис. 5.5. Сумарний дисперсно-фазовий розподіл ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

Додаткові дані по дисперсно-фазовому розподілу ПХБ було отримано за 2017 р. для зразка води з точки моніторингу 3 (рис. 5.6). В даному випадку усі індивідуальні ПХБ знаходилися переважно у зв'язаному стані із суспендованими частинками. На частку водної фази припало всього 23, % мас. від суми ПХБ. Частки ПХБ на грубій і тонкій фракціях суспендованих частинок склали відповідно 60 та 27, % мас.

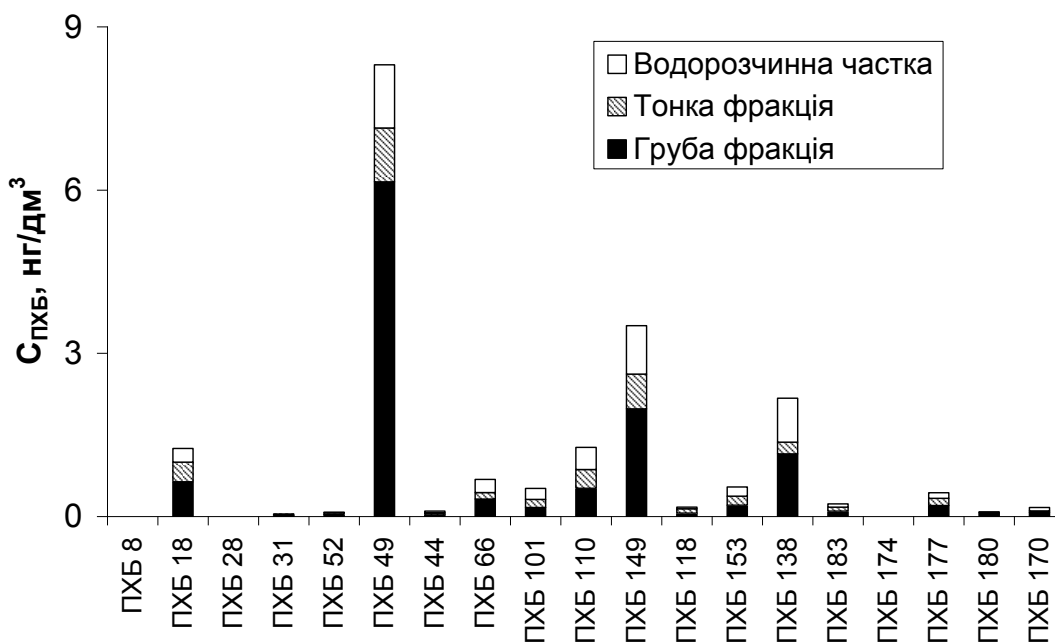


Рис. 5.6. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро в точці моніторингу 3 за 2017 р. (весна).

Також в 2017 р. було встановлено дисперсно-фазовий розподіл ПХБ в поверхневій воді р. Дністер (м. Могилів-Подільський). Зафіксовані результати щодо дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ПХБ у воді р. Дністер наведено на рис. 5.7. Частки ПХБ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка становили відповідно 50, 18 і 32, % мас. Таким чином, водорозчинна частка ПХБ у зразках води, відібраних у річках України в 2017 р., виявилася дещо нижчою, ніж у зразках, проаналізованих у 2013 р.

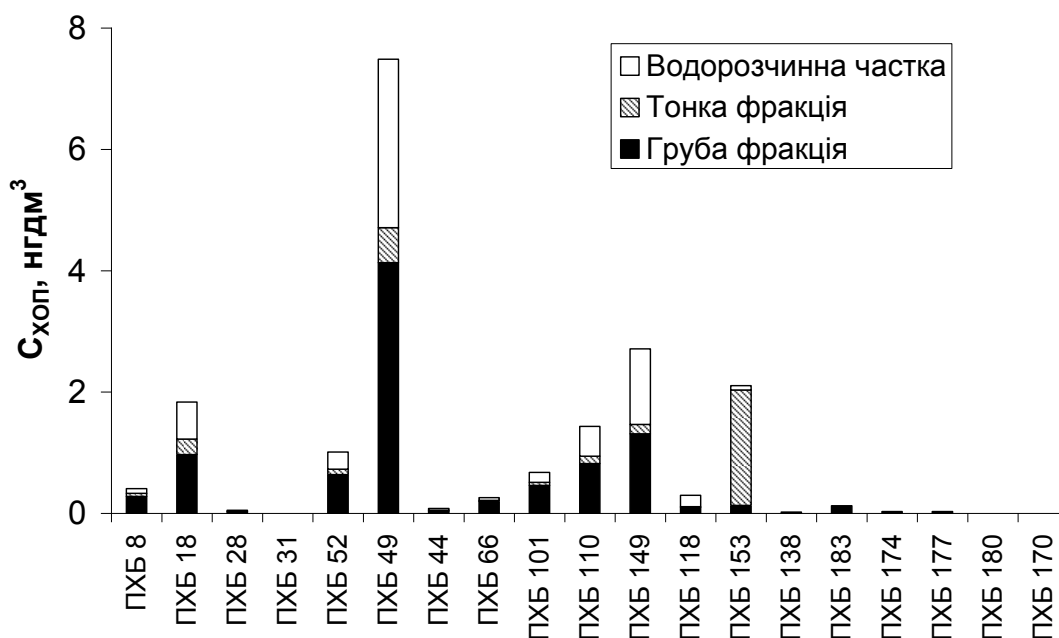


Рис. 5.7. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПХБ у поверхневій воді р. Дністер за 2017 р. (весна).

Була встановлена значима антибатна кореляція між водорозчинною часткою сполуки та її коефіцієнтом гідрофобності i , відповідно, числом атомів хлору в молекулі. Значення коефіцієнту гідрофобності ($\log K_{o/w}$) та водорозчинної частки індивідуальних ПХБ наведено в табл. 5.1. Дана кореляція є більш чіткою, ніж у випадку ХОП, оскільки індивідуальні конгенери ПХБ належать до одного класу сполук і характеризуються близькими властивостями (рис. 5.8). Коефіцієнт кореляції даної залежності дорівнює $r = -0,843$, критерій

ймовірності – $p=0,00001<0,05$.

За отриманими даними водорозчинна частка ПХБ у воді р. Дніпро трохи вища, ніж в р. Ельба [112]. Слід відмітити, що у природній воді обох річок існує антибатна кореляція між числом атомів хлору в молекулі ПХБ і водорозчинною часткою ПХБ. Так, у воді р. Ельба близько 45, % мас. ПХБ 28 знаходиться у водній фазі (в р. Дніпро – 63–100, % мас.). Водорозчинна частка високохлорованого ПХБ 180 у воді р. Ельба складає менше 20, % мас. (в р. Дніпро цей конгенер повністю зв'язаний із суспендованими частинками). Результати дослідження дисперсно-фазового розподілу ПХБ у воді р. Ельба, які наведені в публікації [116], свідчать про те, що ПХБ 28 і ПХБ 52 перебували лише у водній фазі, ПХБ 153 і ПХБ 158 – лише у фракції суспендованих частинок.

Таблиця 5.1. Значення коефіцієнту гідрофобності ($\log K_{o/w}$) та водорозчинної частки індивідуальних конгенерів ПХБ

Назва ПХБ	$\log K_{o/w}$	Водорозчинна частка ПХБ (середнє значення), %
ПХБ 8	5,1	78
ПХБ 18	5,6	52
ПХБ 31	5,7	49
ПХБ 28	5,8	55
ПХБ 66	5,8	32
ПХБ 52	5,84	33
ПХБ 44	6,0	37
ПХБ 49	6,1	46
ПХБ 101	6,4	37
ПХБ 118	6,4	31
ПХБ 110	6,48	36
ПХБ 149	6,8	41
ПХБ 153	6,9	23
ПХБ 138	7,0	18
ПХБ 177	7,08	21
ПХБ 174	7,11	30
ПХБ 183	7,2	25
ПХБ 180	7,36	4

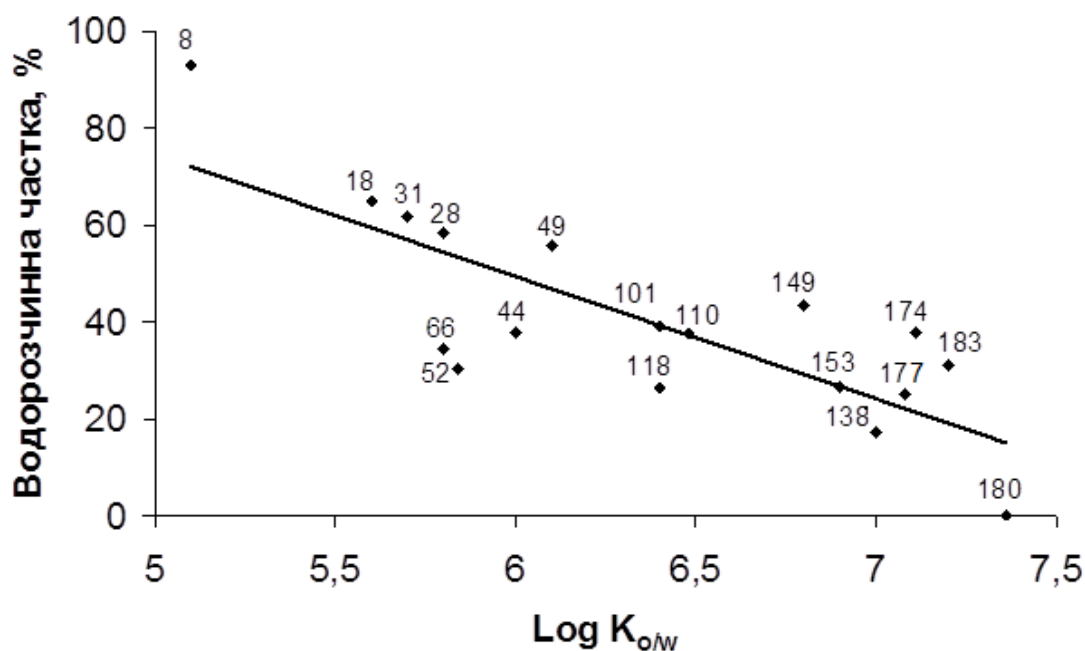


Рис. 5.8. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних конгенерів ПХБ від $\log K_{o/w}$ ($r=-0,846$, $p=0,00001$).

Водорозчинна частка ПХБ у воді озера Мічіган склала в середньому 47, % мас. [113] і виявилася приблизно такою, як в р. Дніпро. В деяких місцях (затока Грін-Бей) вона досягала значення 61, % мас. Встановлено, що дисперсно-фазовий розподіл залежить від багатьох факторів, в тому числі, від природи і розміру суспендованих частинок, вмісту органічного вуглецю в них, і може значно змінюватися протягом року. У поверхневій воді озера Онтаріо за даними дослідження [123] більша частина ПХБ (≥ 68 , % мас.) знаходилася у водорозчинному стані.

У морській воді, зокрема у воді Чорного [167] та Балтійського [120] морів, в більшості зразків ПХБ знаходилися переважно у водорозчинному стані. Виняток становили місця масового виділення планктону (цвітіння води) в Балтійському морі. Тут концентрація ПХБ у фракції суспендованих частинок становила 62–2859 $\mu\text{г}/\text{дм}^3$ і значно перевищувала концентрацію у водній фазі (2–14 $\mu\text{г}/\text{дм}^3$). Таким чином, під час цвітіння води ПХБ були практично повністю зв'язані із частинками планктону.

РОЗДІЛ 6

МОНІТОРИНГ ТА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У ПРИРОДНІЙ ВОДІ

Основними джерелами надходження ПАВ до навколишнього середовища є процеси згоряння палива (вугілля, нафта, бензин та інші) та витіки нафтопродуктів. Також існують природні джерела емісії ПАВ – лісові пожежі та виверження вулканів. ПАВ можуть проявляти канцерогенний, мутагенний, тератогенний, гепатотоксичний ефекти, здатні накопичуватися в ліпідних тканинах живих організмів і викликати різні захворювання. Найбільш токсичними є важкі, тобто п'яти-, шестициклічні ПАВ, зокрема бенз(а)пірен. Еквівалент токсичності бенз(а)пірену прийнято за одиницю. В Україні гранично-допустима концентрація (ГДК) бенз(а)пірену в питній воді складає 1 нг/дм³, в атмосферному повітрі населених місць – 1 нг/м³, в ґрунтах – 0,02 мг/кг. ГДК інших ПАВ в об'єктах навколишнього середовища України знаходяться на стадії розробки. US EPA рекомендує визначати в природних об'єктах 16 пріоритетних ПАВ: нафталін, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пірен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пірен, індено(1,2,3-сd)пірен, дибенз(а,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен.

Слід відзначити, що важкі п'яти- і шестициклічні ПАВ значно відрізняються за своїми властивостями від легких двох- – чотирьохциклічних ПАВ. Важкі ПАВ є більш токсичними сполуками (табл. 6.1) [15], характеризуються меншою леткістю та гіршою розчинністю у воді. При цьому концентрації легких ПАВ у більшості водних об'єктів є набагато вищими, ніж важких. Тому в даній роботі ці класи сполук, тобто легкі та важкі ПАВ, розглядаються окремо.

Основні задачі даної роботи: (1) проведення моніторингу 16 пріоритетних ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва і (2) встановлення їх

дисперсно-фазового розподілу між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм).

Таблиця 6.1. Еквіваленти токсичності, класифікація канцерогенності ПАВ

Назва ПАВ	Еквівалент токсичності	Класифікація канцерогенності US EPA
Бенз(а)пірен	1	B2
Дибенз(а,h)антрацен	5	B2
Індено(1,2,3-cd)пірен	0,1	B2
Бенз(k)флуорантен	0,1	B2
Бенз(b)флуорантен	0,1	B2
Бенз(а)антрацен	0,1	B2
Хризен	0,01	B2
Бенз(g,h,i)перилен	0,01	D
Антрацен	0,01	D
Пірен	0,001	D
Флуорантен	0,001	D
Фенантрен	0,001	D
Флуорен	0,001	D
Аценафтен	0,001	D

Примітка: B2 – канцерогенний для організму людини; D – не класифікується як канцероген для людини

6.1. Моніторинг легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро

Виконано визначення 10 легких ПАВ (нафталін, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пірен, бенз(а)антрацен, хризен) у зразках поверхневої води р. Дніпро в районі м. Києва з 6 точок відбору,

причому дані отримані для зразків із точок 1–5 (осінь 2011 і весна 2012 рр.) та додатково для зразків із точок 2, 3, 5, 6 (осінь 2013 р.). На рис. 6.1 наведено рівні вмісту досліджуваних легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу за 2011–2013 рр.

Практично у всіх зразках найвищі концентрації були зафіксовані для нафталіну, фенантрону та флуорантену. Вони склали відповідно, нг/дм^3 : 0,1–0,6; 2,0–4,2; 1,1–4,1 восени 2011 р.; 48,4–194,5; 2,6–26,6; 6,5–55,7 весною 2012 р.; 0–135,0; 7,5–142,5; 3,1–41,2 восени 2013 р. Концентрації аценафтилену, аценафтену та флуорену виявилися незначними ($< 2 \text{ нг/дм}^3$), причому ці сполуки не були детектовані приблизно в 1/4 досліджуваних зразків. Антрацен, пірен і хризен були виявлені у всіх зразках, а їх концентрації склали відповідно, нг/дм^3 : 0,2–0,4; 0,6–1,0; 0,2–0,4 восени 2011 р.; 0,4–12,0; 0,4–1,1; 0,1–20,8 весною 2012 р.; 0,1–1,7; 0,1–2,3; 1,1–12,4 восени 2013 р. Концентрації бенз(а)антрацену, найбільш токсичного із легких ПАВ, становили, нг/дм^3 : 0,1–0,3 восени 2011 р., 0,2–20,5 весною 2012 р., 0,1–8,6 восени 2013 р.

Із аналізу співвідношення індивідуальних ПАВ у природній воді можливо отримати деякі відомості про джерело забруднення. Для більшості зразків води маркерні співвідношення антрацен/(антрацен+пірен), флуорантен/(флуорантен+пірен), бенз(а)антрацен/(бенз(а)антрацен+хризен) склали відповідно $> 0,1$; 0,5; 0,35. Це вказує на те, що для води р. Дніпро характерним є переважання техногенної складової в структурі ПАВ, викликані процесами горіння органічних речовин (вугілля, деревини, нафтопродуктів та ін.). Проте у зразках, відібраних восени 2013 р., співвідношення антрацен/(антрацен+пірен) склало $< 0,1$. Це може свідчити про те, що надходження ПАВ у води р. Дніпро пов'язане із витоком нафтопродуктів.

На рис. 6.2 показані загальні концентрації легких ПАВ в точках 1–6. Вони склали в точках моніторингу 1–5 восени 2011 р. та весною 2012 р. відповідно: 5,5; 6,9; 5,5; 11,7; 9,1 нг/дм^3 ; 281,7; 227,4; 103,9; 122,2; 209,2 нг/дм^3 . Для зразків, відібраних восени 2013 р. в точках моніторингу 2, 3, 5, 6, отримані наступні результати: 280,0; 287,4; 68,0; 17,8 нг/дм^3 .

В цілому, загальна концентрація ПАВ знаходилася в межах від 5,5 до 287,4 нг/дм³. Приблизно в половині зразків вона перевищила значення 100 нг/дм³.

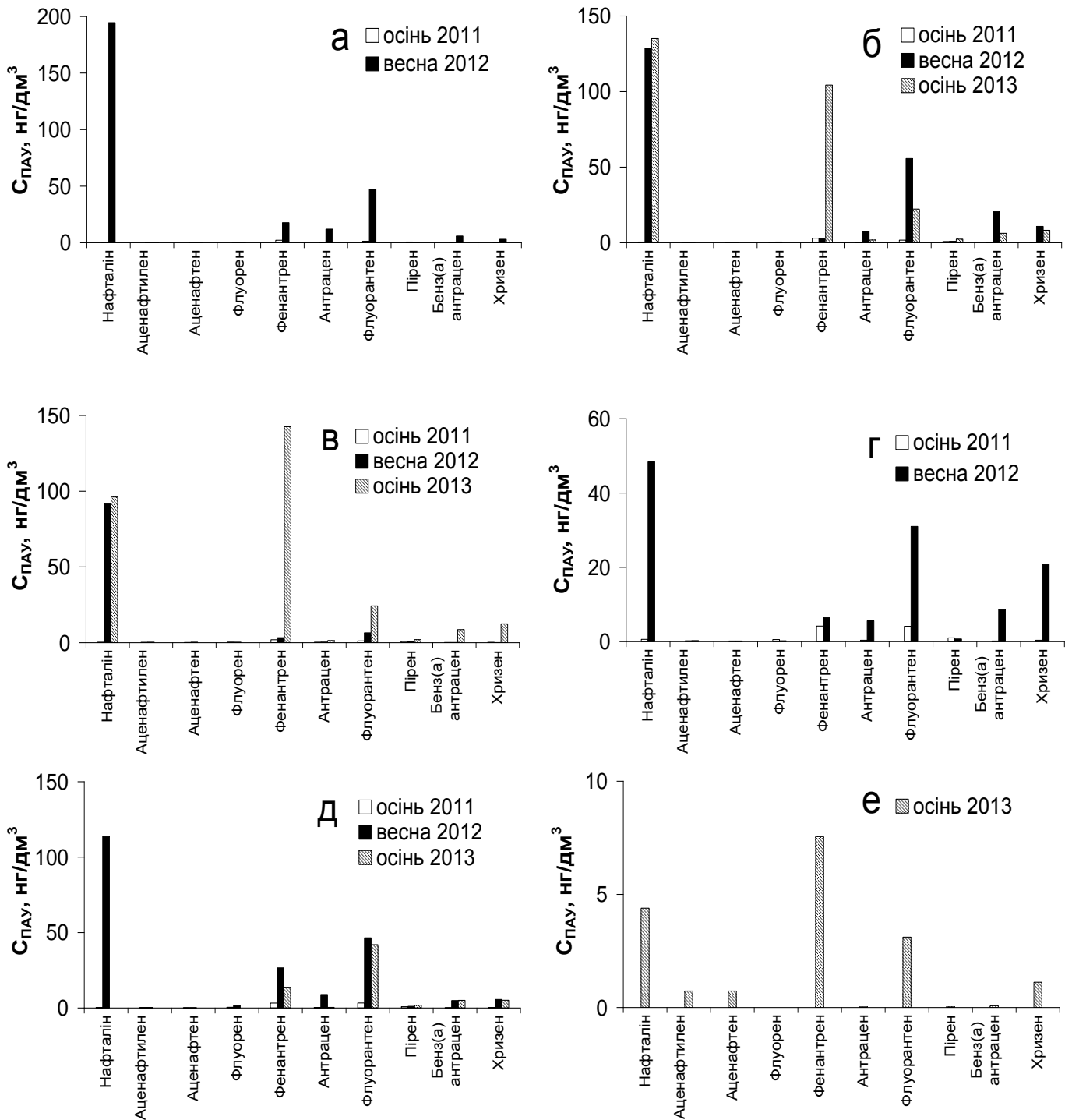


Рис. 6.1. Концентрації індивідуальних легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу за 2011–2013 рр. (а – точка 1, б – точка 2, в – точка 3, г – точка 4, д – точка 5, е – точка 6).

У поверхневій воді р. Янцзи концентрації легких ПАВ виявилися набагато вищими [135]. Так, максимальні концентрації нафталіну, фенантрени та флуорантени склали відповідно 470, 399, 2611 нг/дм³, а загальний вміст легких ПАВ досягав значення 6,235 мкг/дм³. Сумарна концентрація легких ПАВ у воді р. Даляо становила 3,836 мкг/дм³ [136]. В даній водній системі переважали антрацен, флуорантен і пірен. Їх середні концентрації становили відповідно 961, 886, 772 нг/дм³.

Дещо нижчі рівні забруднення детектовані в зразках води з річок, які впадають в затоку Петра Великого (Далекий Схід, Росія). Так, загальний вміст легких ПАВ знаходився в межах від 6,5 до 41,9 нг/дм³ [144].

Сумарні концентрації легких ПАВ в Азовському морі не перевищували значення 300 нг/дм³ [172] і виявилися співрозмірними з концентраціями в р. Дніпро. В Азовському морі також переважали нафталін, флуорантен і фенатрен. На їх частку припало близько половини загального забруднення. Набагато нижчі концентрації ПАВ, в тому числі легких, зафіксовані в Чорному морі [142]. Поблизу дельти р. Дунай і Дністер сумарні концентрації ПАВ досягали значення 6 нг/дм³, а у відкритому морі не перевищували 1 нг/дм³. В Каспійському морі, в якому проводяться роботи по добуванню нафти, загальні концентрації ПАВ змінювалися від слідових кількостей до 321 нг/дм³ [173].

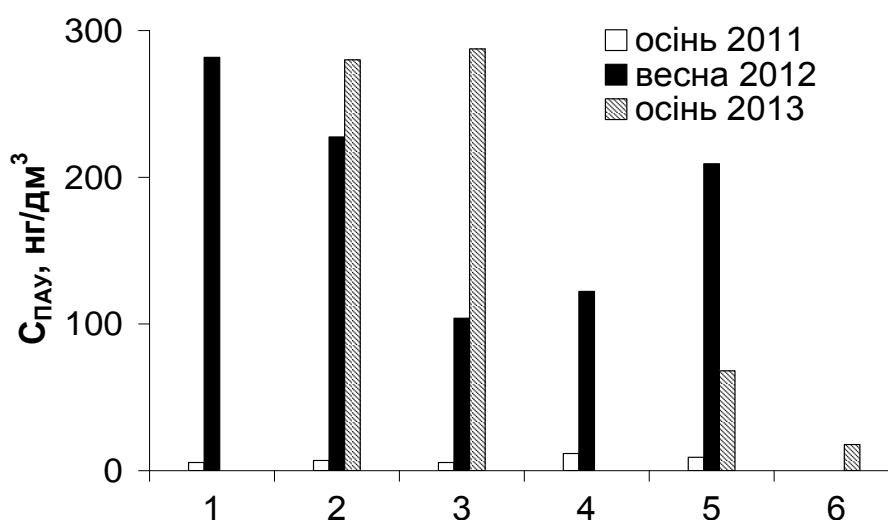


Рис. 6.2. Загальні концентрації легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 1–6 за 2011–2013 рр.

6.2. Дисперсно-фазовий розподіл легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро

Досліджено розподіл 10 легких ПАВ між водною фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм) у зразках поверхневої води, відібраних восени 2013 р., в точках моніторингу 2, 3, 5, 6. На рис. 6.3 наведено розподіл індивідуальних легких ПАВ між водною фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок і грубою фракцією суспендованих частинок в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

Отримані дані свідчать, що у поверхневій воді р. Дніпро більше половини нафталіну (в середньому – 61, % мас.) перебуває у водорозчинному стані. Більш гідрофобні трьох- і чотирьохциклічні ПАВ, навпаки, знаходяться переважно в зв'язаному стані із суспендованими частинками. Так, водорозчинні частки фенантрону, антрацену, флуорантену, пірену, бенз(а)антрацену, хризену становили в середньому відповідно 13, 28, 30, 32, 28, 31, % мас. Концентрації аценафтону, аценафтилену та флуорену в досліджуваних зразках виявилися незначними, внаслідок чого їх дисперсно-фазовий розподіл залишився невстановленим. В більшості зразків спостерігається залежність дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ПАВ від числа ароматичних циклів у молекулі сполуки: чим дане число вище, тим нижче водорозчинна частка ПАВ. Так, водорозчинні частки двох-, трьох- і чотирьохциклічних ПАВ становили в середньому 61, 28 та 29, % мас.

Слід відзначити, що в точках моніторингу 2 і 3 суспендовані легкі ПАВ розподілялись між грубою і тонкою фракціями частинок приблизно порівну, в той час як у точках 5 і 6 вони практично повністю були зв'язані із тонкою фракцією частинок. Це можна пояснити підвищеною концентрацією мікродисперсних суспендованих частинок в даних точках моніторингу в момент відбору зразків природної води. В цілому, частки нафталіну, фенантрону, антрацену, флуорантену, пірену, бенз(а)антрацену, хризену на

тонкій фракції суспендованих частинок склали в середньому відповідно 34, 60, 57, 36, 25, 31, 33, % мас., а частки цих же сполук на грубій фракції – 5, 27, 15, 34, 43, 41, 36, % мас. Таким чином, двох-, трьохциклічні ПАВ, тобто нафталін, фенантрен, антрацен більш схильні до асоціації з тонкою фракцією суспендованих частинок, а чотирьохциклічні ПАВ, тобто, флуорантен, пірен, бенз(а)антрацен, хризен – з грубою фракцією суспендованих частинок.

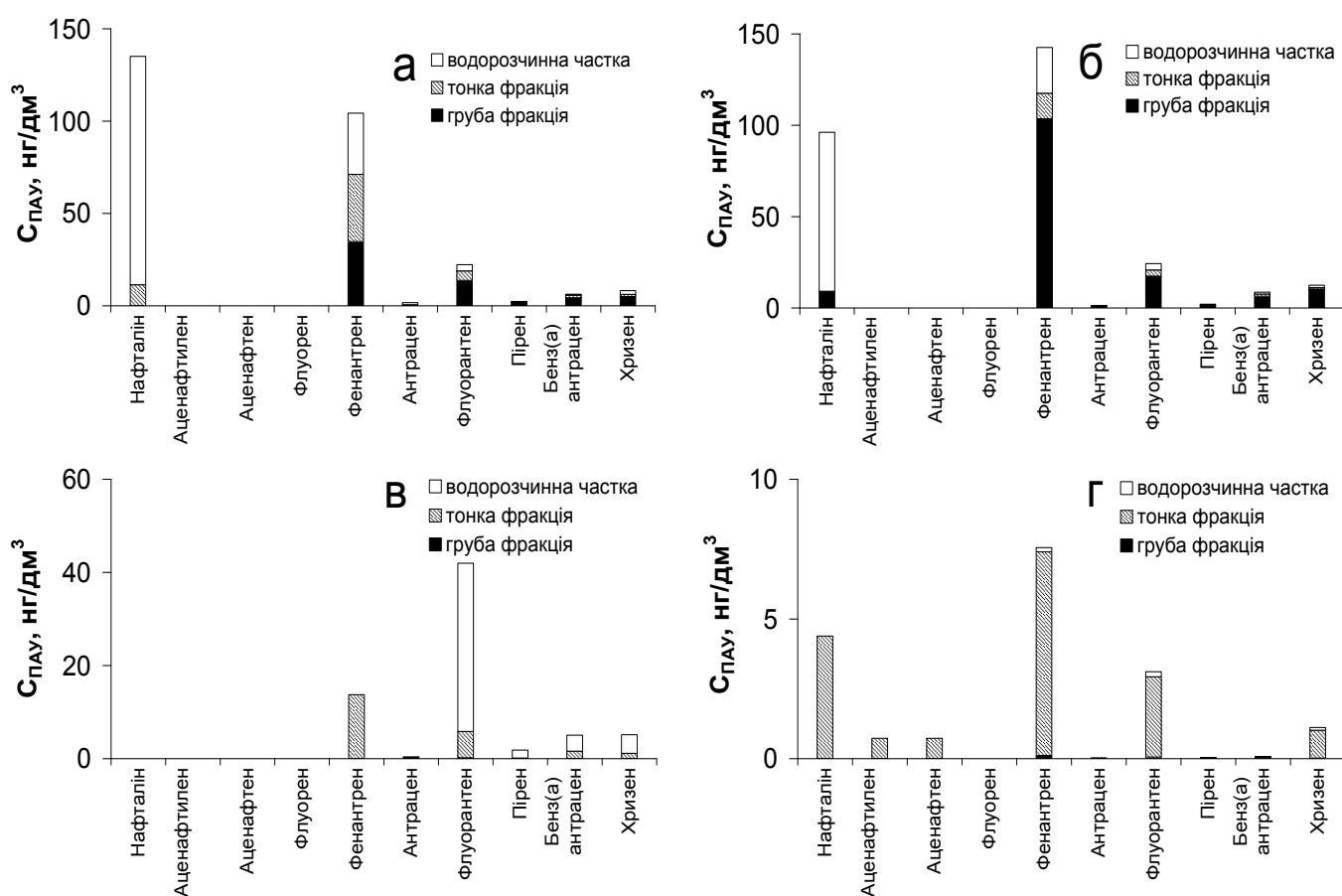


Рис. 6.3. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6 (відповідно а – г) за 2013 р.

На рис. 6.4 наведено у відсотковому співвідношенні сумарний дисперсно-фазовий розподіл легких ПАВ у точках моніторингу 2, 3, 5, 6. Частки легких ПАВ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка склали 21, 20, 59 в точці 2 (рис. 6.3, а), 52, 7, 41 в точці 3 (рис. 6.3, б); 0, 33, 67 в точці 5 (рис. 6.3, в); 1, 97, 2, % мас. в точці 6 (рис. 6.3, г). Таким чином, у поверхневій воді р. Дніпро частки легких ПАВ на грубій і тонкій фракціях

суспендованих частинок в середньому складають 19 та 39, % мас. Водорозчинна частка нараховує в середньому 42, % мас.

Аналогічна залежність дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ПАВ від числа ароматичних циклів у молекулі сполуки встановлена у воді р. Ельба [112]. Так, водорозчинна частка нафталіну виявилася вищою, ніж у воді р. Дніпро і становила більше 80, % мас. Водорозчинні частки трьохциклічних ПАВ аценафтилену, аценафтену, флуорену, фенантрени, антрацену склали відповідно 40, 63, 63, 30, 20, % мас. Водорозчинні частки чотирьохциклічних ПАВ флуорантену, пірену, бенз(а)антрацену, хризену виявилися незначними і становили відповідно 19, 22, 13, 15, % мас.

Водорозчинна частка легких ПАВ у воді з дельти р. Перл виявилася приблизно такою ж, як у р. Дніпро і знаходилася на рівні 27–44, % мас. При цьому більше 90, % мас. суспендованих ПАВ були зв'язані із тонкою фракцією частинок [124]. У річках Далекого Сходу приблизно половина легких ПАВ знаходилася у водорозчинному стані. Частки трьох- і чотирьохциклічних ПАВ у водній фазі становили відповідно 41 і 57, % мас. [144].

За даними [142] у воді Чорного моря більша частина легких ПАВ перебуває у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Їх водорозчинна частка знаходилася на рівні 10–20, % мас.

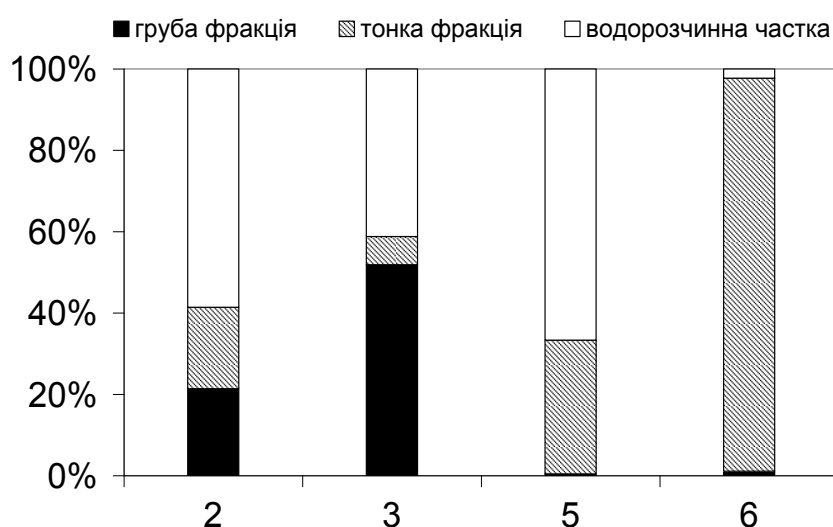


Рис. 6.4. Сумарний дисперсно-фазовий розподіл легких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

6.3. Моніторинг важких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро

В рамках дослідження виконано визначення 6 важких ПАВ (бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пірен, індено(1,2,3-cd)пірен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен) у зразках поверхневої води р. Дніпро в районі м. Києва з 6 точок відбору, причому дані отримані для зразків із точок 1–5 (осінь 2011 р. і весна 2012 р.) та додатково для зразків із точок 2, 3, 5, 6 (осінь 2013 р.). На рис. 6.5 наведені рівні вмісту індивідуальних важких ПАВ, за виключенням бенз(g,h,i)перилену, у воді р. Дніпро в точках моніторингу за 2011–2013 рр.

Рівні вмісту бенз(g,h,i)перилену значно перевищують концентрації інших ПАВ (рис. 6.6). У зразках, відібраних весною 2012 та восени 2013 рр., його вклад в сумарну концентрацію важких ПАВ склав 57–96, % мас. В цілому, концентрація бенз(g,h,i)перилену знаходилася в межах 0,1–87,6 нг/дм³. Високі концентрації даної сполуки порівняно з іншими ПАВ є характерними для природних водних систем у великих містах і пов'язані з інтенсивним транспортним рухом. Рівні вмісту інших індивідуальних ПАВ не перевищували 5 нг/дм³. Так, концентрації бенз(b)флуорантену, бенз(k)флуорантену, бенз(a)пірену, індено(1,2,3-cd)пірену, дибенз(a,h)антрацену становили відповідно 0,04–4,20; 0,02–0,53; 0,05–0,85; 0,03–0,49; 0,09–1,56 нг/дм³.

На рис. 6.7 показані загальні концентрації важких ПАВ в точках 1–6. Вони склали в точках моніторингу 1–5 восени 2011 р. та весною 2012 р. відповідно: 1,9; 2,8; 2,9; 5,1; 4,0 нг/дм³; 24,8; 8,3; 13,5; 15,3; 60,9 нг/дм³. Для зразків, відібраних восени 2013 р. в точках моніторингу 2, 3, 5, 6, отримані наступні результати: 77,0; 91,2; 25,0; 3,0 нг/дм³.

В цілому, загальні концентрації важких ПАВ знаходилися в межах від 1,9 до 91,2 нг/дм³. Вищі рівні забруднення зафіксовані у воді р. Тібер: середні концентрації бенз(b)флуорантену, бенз(k)флуорантену, бенз(a)пірену, індено(1,2,3-cd)пірену, бенз(g,h,i)перилену становили відповідно 27,5; 23,4;

48,3; 69,7; 19,6 [126]. Набагато нижчі рівні вмісту (≤ 1 нг/дм³) індивідуальних важких ПАВ знайдені в поверхневій воді та опадах озера Маджоре [134].

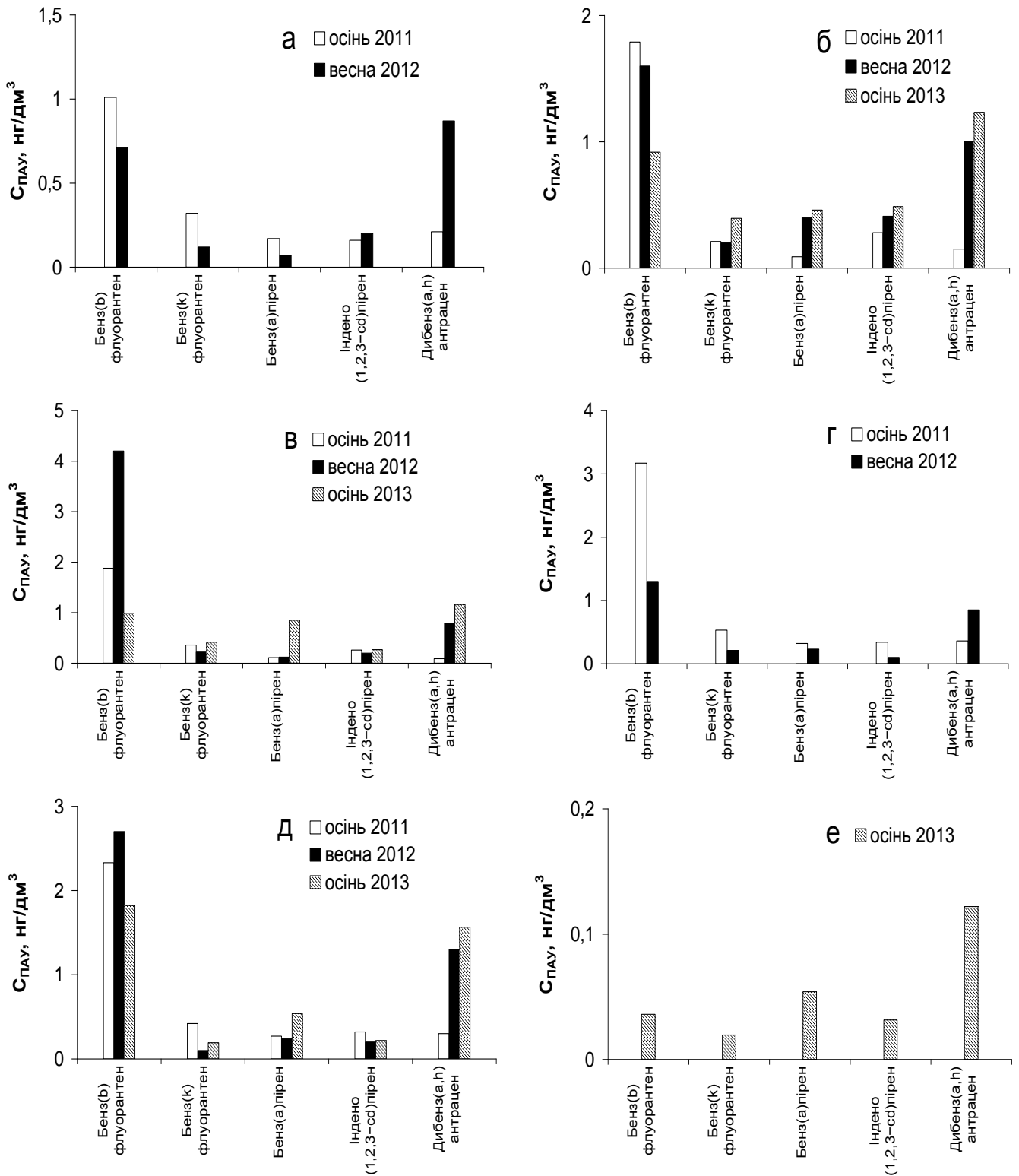


Рис. 6.5. Концентрації індивідуальних важких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу за 2011–2013 рр. (а – точка 1, б – точка 2, в – точка 3, г – точка 4, д – точка 5, е – точка 6).

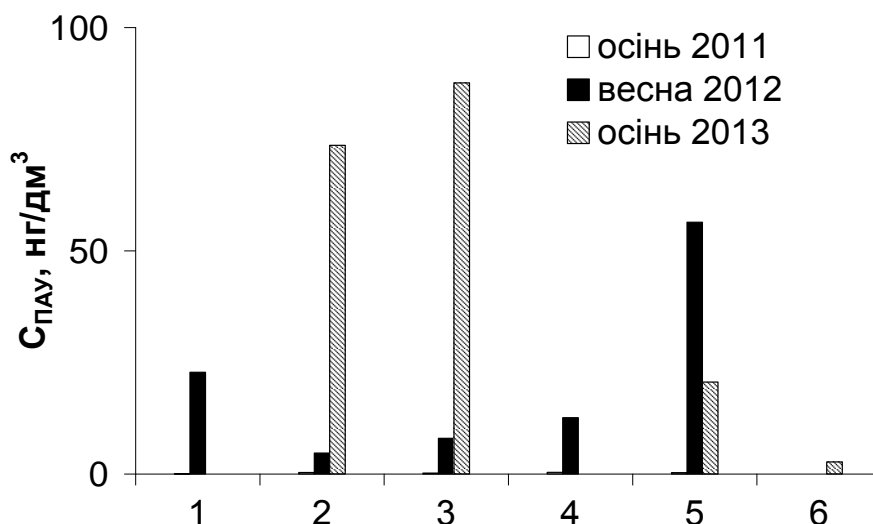


Рис. 6.6. Концентрації бенз(g,h,i)перилену у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 1–6 за 2011–2013 рр.

В річках Далекого Сходу сумарні концентрації важких ПАВ виявилися незначними і становили в середньому $2,6 \text{ нг/дм}^3$ [144]. У воді Азовського моря на частку важких п'яти-, шестициклічних ПАВ припадало близько 2, % мас. загальної концентрації ПАВ і їх сумарна концентрація не перевищувала 20 нг/дм^3 . Наприклад, концентрація бенз(a)пірену знаходилася в межах від слідових кількостей до $2,62 \text{ нг/дм}^3$ [171]. У воді Каспійського моря концентрація бенз(a)пірену не перевищувала значення 1 нг/дм^3 [173].

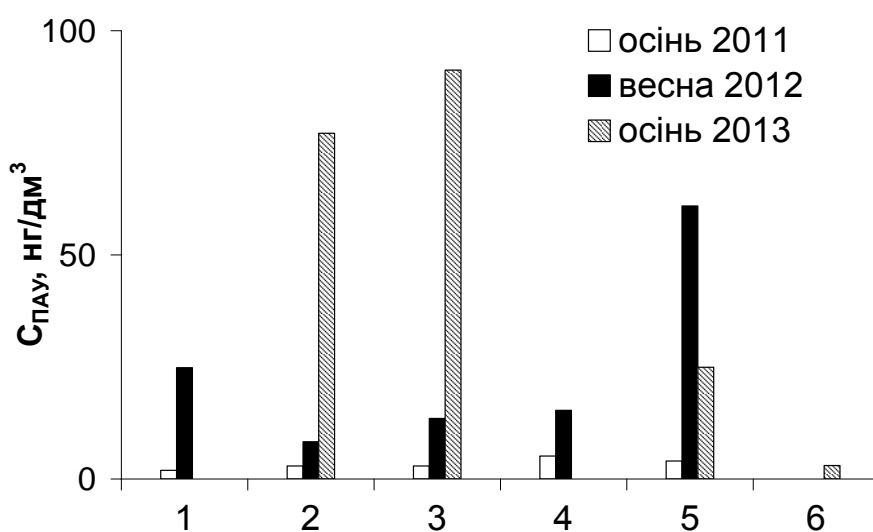


Рис. 6.7. Загальні концентрації важких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 1–6 за 2011–2013 рр.

Моніторинг ПАВ по одній із точок відбору було продовжено. На рис. 6.8 наведено результати моніторингу ПАВ (легких і важких) за 2011–2017 рр. Високі середні загальні концентрації ПАВ (≥ 200 нг/дм³) були визначені в 2012, 2013 та 2017 рр.

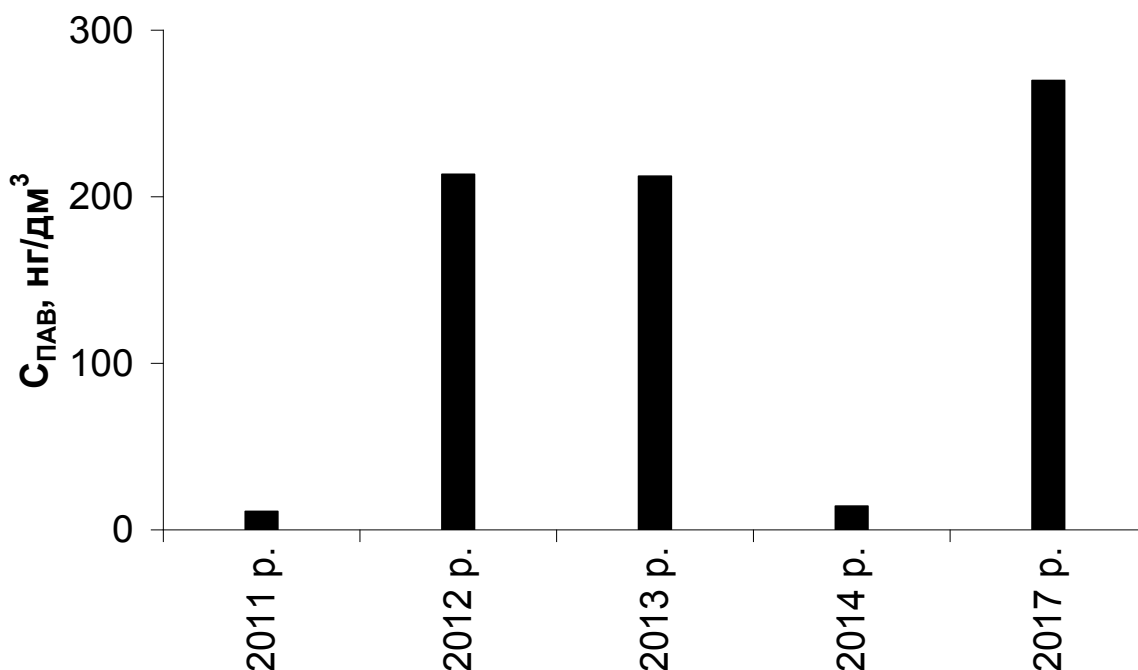


Рис. 6.8. Середні сумарні концентрації ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро за 2011–2017 рр.

6.4. Дисперсно-фазовий розподіл важких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро

Досліджено розподіл 6 важких ПАВ між водною фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм) у зразках поверхневої води, відібраних восени 2013 р., в точках моніторингу 2, 3, 5, 6. На рис. 6.9 наведено розподіл індивідуальних важких ПАВ між водною фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок і грубою фракцією суспендованих частинок в точках моніторингу 2, 3, 5, 6. Дисперсно-фазовий розподіл бенз(g,h,i)перилену наведено окремо на рис. 6.10.

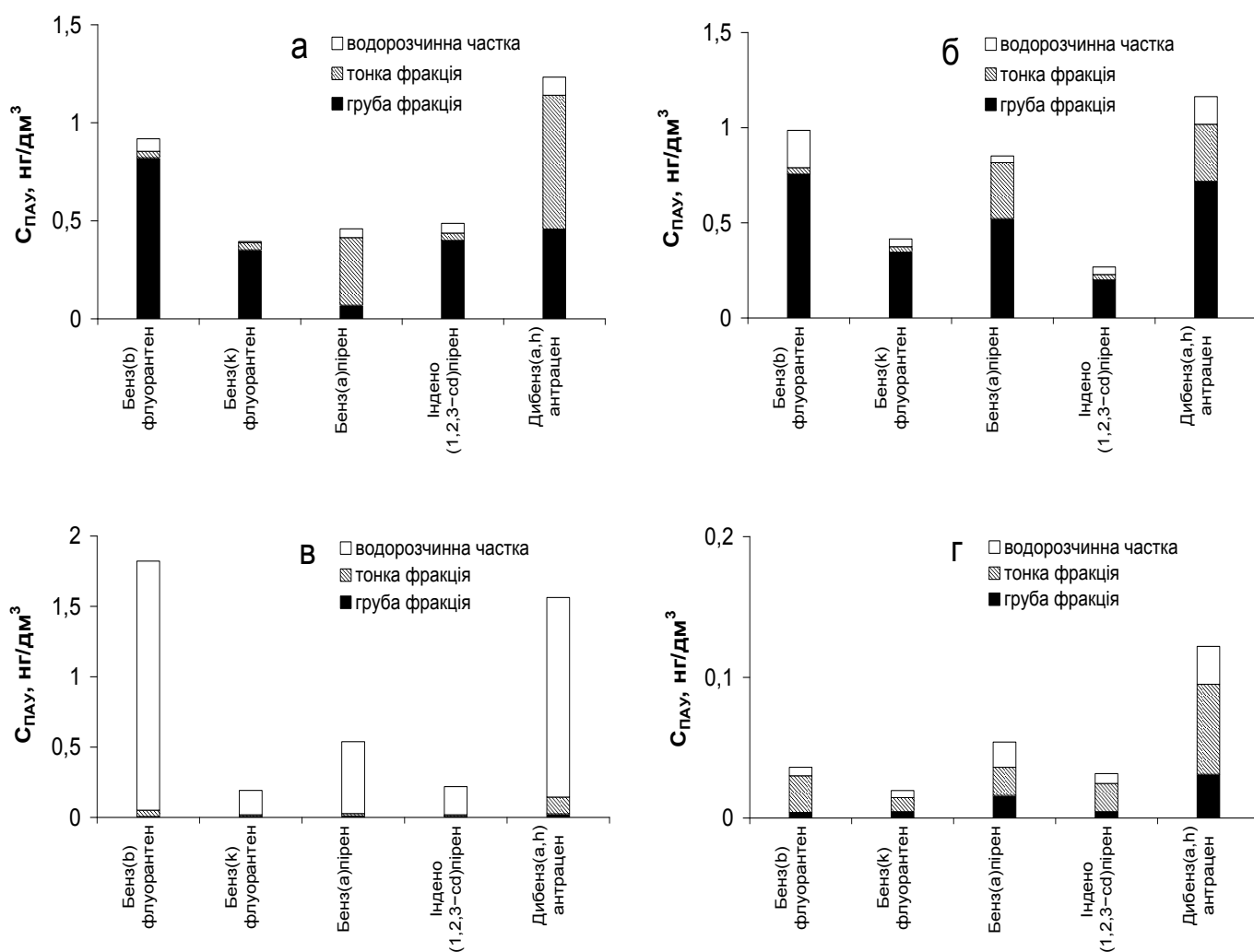


Рис. 6.9. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних важких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6 (відповідно а – г) за 2013 р.

Незважаючи на те, що важкі ПАВ характеризуються близькими фізико-хімічними властивостями (висока гідрофобність, обмежена леткість, стійкість до біодеградації), дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних сполук значно відрізняється. Так, водорозчинна частка бенз(g,h,i)перилену склала в середньому 22 % та виявилася майже в два рази нижчою, ніж інших важких ПАВ. Середні водорозчинні частки бенз(в)флуорантену, бенз(к)флуорантену, бенз(а)пірену, індено(1,2,3-сд)пірену, дибенз(а,н)антрацену нараховували відповідно 35, 32, 37, 34, 36, % мас.

Для важких ПАВ, так як і для легких ПАВ, встановлена антибатна кореляція між водорозчинною часткою сполуки та коефіцієнтом її гідрофобності, який обумовлений числом ароматичних циклів у молекулі. Водорозчинні частки п'яти- і шестициклічних ПАВ становили в середньому 65 і 70, % мас. Слід відзначити, що на частку тонкої фракції суспендованих частинок приходить більше половини суспендованих бенз(а)пірену, дибенз(а,һ)антрацену та бенз(ɡ,һ,і)перилену. Таким чином, саме мікродисперсні частинки найбільш активно беруть участь в переносі даних сполук у водних системах. Суспендовані бенз(Ь)флуорантен, бенз(к)флуорантен, індено(1,2,3-сd)пірен, навпаки, переважно були зв'язані з грубою фракцією суспендованих частинок.

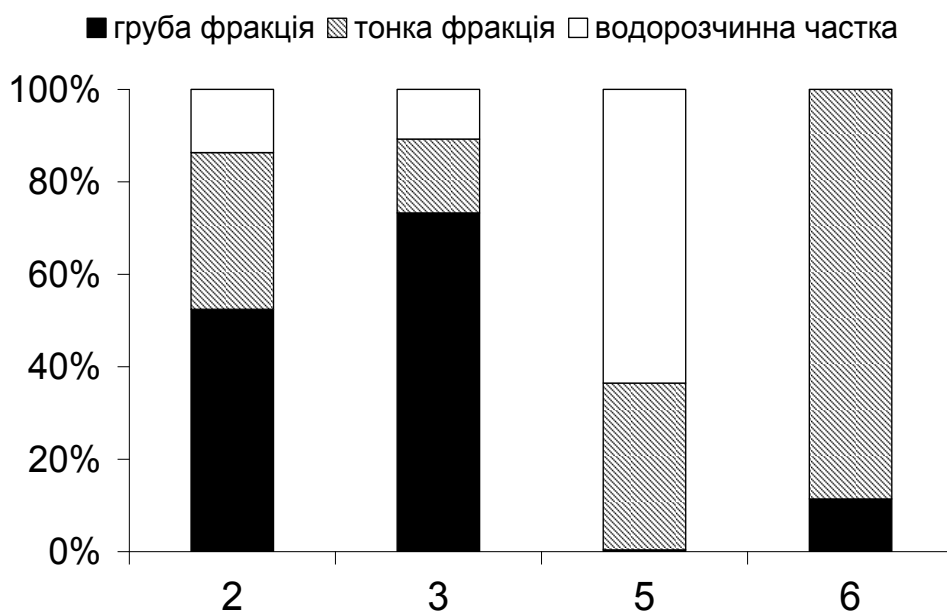


Рис. 6.10. Дисперсно-фазовий розподіл бенз(ɡ,һ,і)перилену у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

На рис. 6.11 наведено у відсотковому співвідношенні сумарний дисперсно-фазовий розподіл важких ПАВ в точках моніторингу 2, 3, 5, 6. Частки важких ПАВ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка склали 53, 34, 13 в точці 2 (рис. 6.9, а), 73, 16, 11 в точці 3 (рис. 6.9, б); 1, 30, 69 в точці 5 (рис. 6.9, в); 12, 86, 2, % мас. в точці 6 (рис. 6.9,

г). В середньому, частки важких ПАВ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка становили відповідно 35, 41 і 24, % мас.

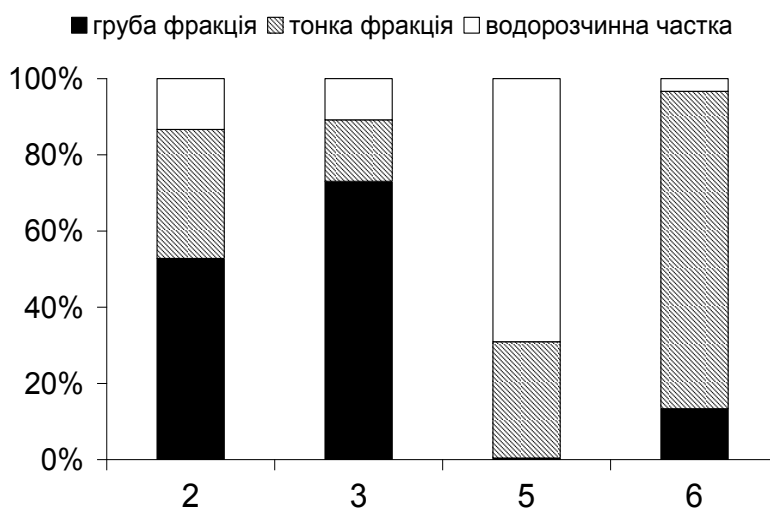


Рис. 6.11. Сумарний дисперсно-фазовий розподіл важких ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу 2, 3, 5, 6.

На рис. 6.12 наведено додаткові дані по дисперсно-фазовому розподілу ПАВ у зразку води, який був відібраний у 2017 р. в точці моніторингу 3 (рис. 6.12). Водорозчинна частка легких ПАВ склала 34, % мас., важких – 22, % мас. На грубій фракції знаходилася відповідно 33 і 46, % мас. легких та важких ПАВ. Частки легких та важких ПАВ на тонкій фракції склали відповідно 33 і 32, % мас. Серед індивідуальних ПАВ лише нафталін знаходився переважно (82, % мас.) у водній фазі. Водорозчинна частка інших ПАВ знаходилася в межах від 0 (аценафтилен, аценафтен, фенантрен, хризен, дибенз(a,h)антрацен) до 52, % мас. (бенз(a)пірен).

Результати аналізу дисперсно-фазового розподілу у поверхневій воді р. Дністер (м. Могилів-Подільський) за 2017 р. показано на рис. 6.13. У водній фазі знаходилося відповідно 74 і 23, % мас. легких та важких ПАВ. При цьому частки нафталіну, хризену, бенз(a)пірену та пірену у водній фазі становили

відповідно 100, 75, 44, 33, % мас., а водорозчинні частки інших ПАВ виявилися незначними.

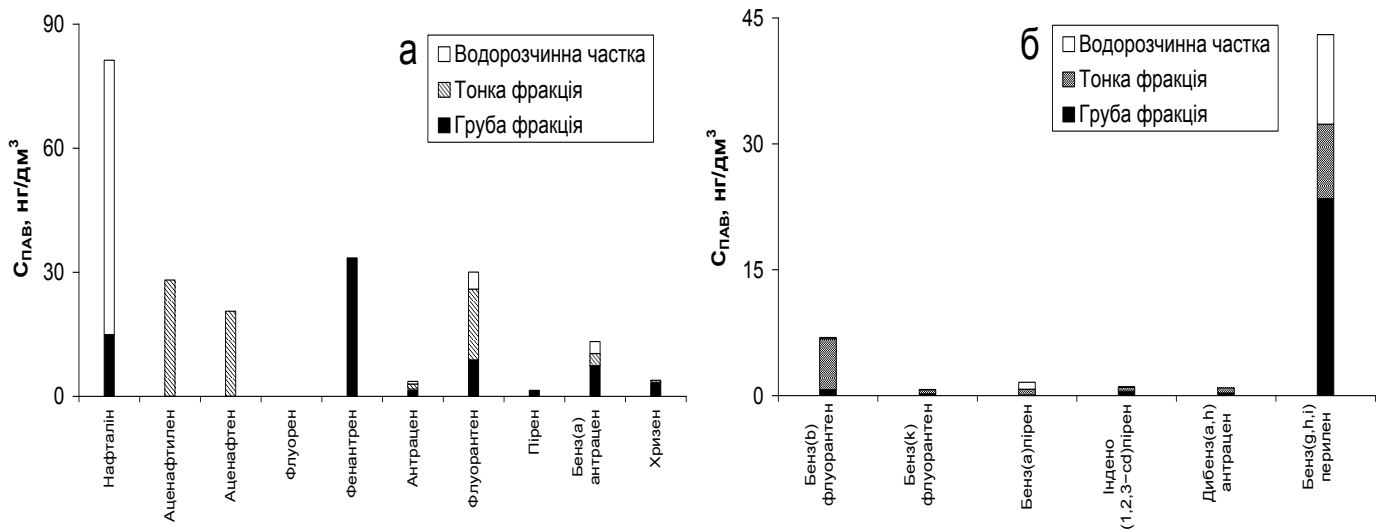


Рис. 6.12. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПАВ (а – легких, б – важких) у поверхневій воді р. Дніпро в точці моніторингу 3 за 2017 р. (весна).

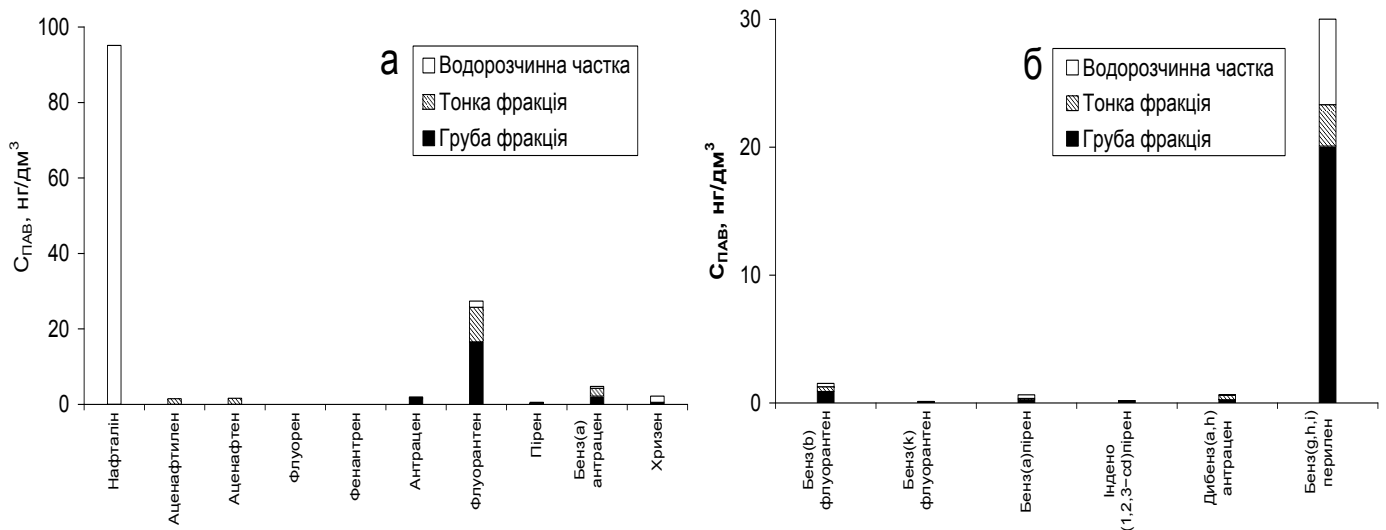


Рис. 6.13. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПАВ (а – легких, б – важких) у поверхневій воді р. Дністер в точці моніторингу 3 за 2017 р. (весна).

Дані для середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ПАВ

(з урахуванням даних за 2017 р.) від коефіцієнту їх гідрофобності наведено в табл. 6.2.

Встановлена загальна тенденція зменшення водорозчинної частки від двох- до шестициклічних ПАВ. Дана залежність має високий коефіцієнт кореляції $r=-0,714$, є значимою, оскільки критерій ймовірності $p=0,006 < 0,05$ і представлена на рис. 6.14.

Показано, що в природній воді р. Дніпро лише нафталін, найменш гідрофобний з усіх ПАВ, знаходиться переважно у водорозчинному стані. Його водорозчинна частка склала в середньому ~ 90 %. Інші ПАВ є близькими за своїми фізико-хімічними властивостями, внаслідок чого їх водорозчинні частки виявилися приблизно рівними та знаходилися у межах від 6 до 28, % мас.

Таблиця 6.2. Значення коефіцієнту гідрофобності ($\log K_{o/w}$) та водорозчинної частки індивідуальних ПАВ

Назва ПАВ	$\log K_{o/w}$	Водорозчинна частка ПАВ (середнє значення), %
Нафталін	3,3	91
Антрацен	4,54	27
Фенантрен	4,57	17
Пірен	5,18	23
Флуорантен	5,22	12
Бенз(b)флуорантен	5,75	12
Бенз(k)флуорантен	5,78	7
Хризен	5,79	28
Бенз(a)антрацен	5,91	13
Бенз(a)пірен	5,97	28
Індено(1,2,3-cd)пірен	6,95	8
Бенз(g,h,i)перилен	7,1	18
Дибенз(a,h)антрацен	7,19	6

В інших природних водних системах важкі ПАВ, так як і в р. Дніпро, практично повністю зв'язані із суспендованими частинками. Наприклад, у воді р. Тібер водорозчинні частки бенз(b)флуорантену, бенз(k)флуорантену,

бенз(а)пірену, бенз(г,н,і)перилену, індено(1,2,3-сд)пірену склали відповідно 30, 25, 20, 30, 15, % мас. [126]. Аналогічні результати отримані для води в р. Ельба [112], частки бенз(б)флуорантену, бенз(а)пірену, дибенз(а,н)антрацену, бенз(г,н,і)перилену виявилися приблизно рівними і не перевищували 15, % мас. В річках Далекого Сходу всього 12, % мас. важких ПАВ перебувало у водорозчинному стані [144].

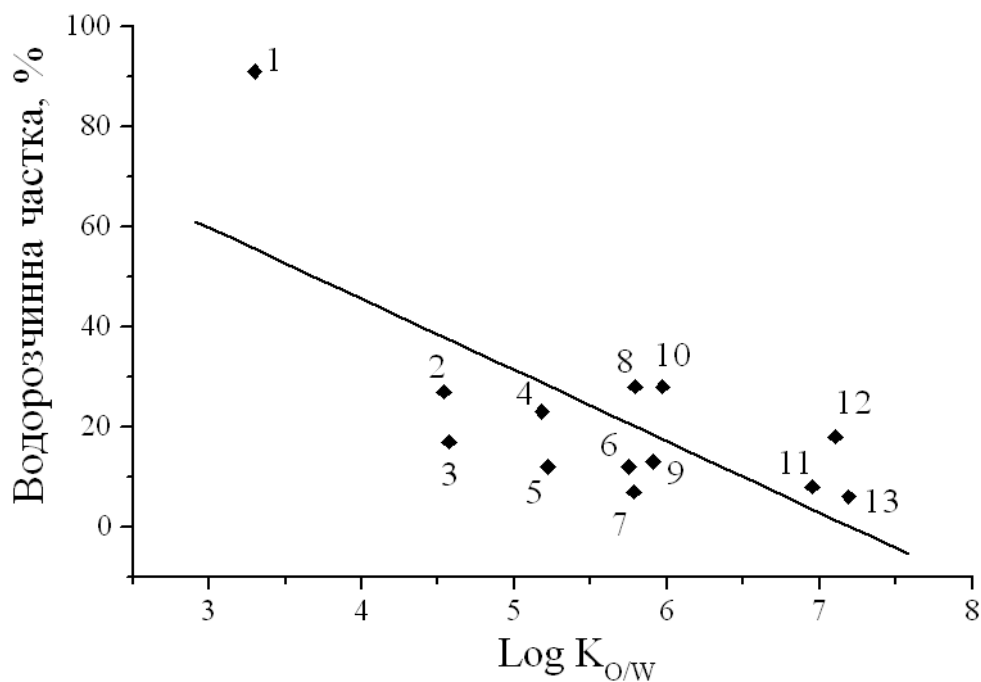


Рис. 6.14. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ПАВ від $\log K_{ow}$. Цифрами позначено назви ПАВ: 1 – нафталін, 2 – антрацен, 3 – фенантрен, 4 – пірен, 5 – флуорантен, 6 – бенз(б)флуорантен, 7 – бенз(к)флуорантен, 8 – хризен, 9 – бенз(а)антрацен, 10 – бенз(а)пірен, 11 – індено(1,2,3-сд)пірен, 12 – бенз(г,н,і)перилен, 13 – дибенз(а,н)антрацен ($r=-0,714$, $p=0,006$).

Таким чином, у природній воді дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПАВ значно відрізняється від екотоксикантів ХОП і ПХБ, при цьому загальна тенденція змін зберігається. Показано, що менш гідрофобна сполука (нафталін) знаходиться переважно у розчинному стані (~ 90, % мас.), інші сполуки є більш гідрофобними (розчинний стан складає 6–28, % мас.) – практично повністю зв'язані з суспендованими частинками.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну екологічну проблему моніторингу наявності органічних токсикантів ХОП, ПХБ і ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва та встановлення дисперсно-фазового розподілу між водною фазою, тонкою та фракціями суспендованих частинок. Отримані дані можуть бути використані у подальших дослідженнях для оцінки біодоступності цих сполук для водних організмів та для прогнозування ефективності їх вилучення у процесах коагуляції-флокуляції при водопідготовці.

Проведені дослідження дозволили зробити наступні висновки:

1. Для здійснення моніторингу розроблена схема дослідження дисперсно-фазового розподілу індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ) у природній воді, що включає наступні стадії: фільтрування води послідовно через грубий і тонкий фільтри; проведення твердофазної екстракції на пористих полімерних сорбентах; екстракція аналітів із грубого та тонкого фільтрів; елюювання аналітів із сорбентів; очистка отриманих екстрактів; кінцевий аналіз концентратів методами ГХ/МС і (або) ГХ/ЕЗД у випадку визначення ХОП і ПХБ та методом ВЕРХ/ФД у випадку визначення ПАВ.

2. Встановлено, що найефективнішими сорбентами для твердофазної екстракції ХОП, ПХБ і ПАВ з води, які перебувають у сорбованому та солюбілізованому станах з ГФК і ПАР, є амберліти XAD-2, XAD-7, XAD-16. Визначено раціональні умови твердофазної екстракції, що залежать від їх сорбційної ємності.

3. На основі даних моніторингу визначено дисперсно-фазовий розподіл ХОП, ПХБ і ПАВ між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм) у поверхневій воді р. Дніпро. Встановлено, що у природній воді сполуки даних класів знаходяться

переважно у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Водорозчинні частки ХОП, ПХБ і ПАВ складають в середньому відповідно 33, 49, 38, % мас. Середні частки ХОП, ПХБ і ПАВ на грубій та тонкій фракціях суспендованих частинок становлять відповідно 45, 26, 22, % мас.; 22, 25, 40, % мас.

4. В результаті проведенного моніторингу ХОП, ПХБ та ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро протягом 2011–2017 рр. встановлено, що сумарні рівні вмісту ХОП, ПХБ та ПАВ становили відповідно 1,4–17,1; 2,8–57,2; 7,5–378,6 нг/дм³.

5. Виявлено антибатну кореляцію між водорозчинною часткою індивідуальних органічних екотоксикантів у воді та коефіцієнтом їх гідрофобності. Для ХОП, ПХБ і ПАВ встановлена загальна тенденція зменшення водорозчинної частки при збільшенні $\log K_{o/w}$. Для ХОП кореляція не є значимою, тому що $p > 0,05$ ($r = -0,532$, $p = 0,219$); для ПАВ кореляція є значимою, тому що $p < 0,05$ ($r = -0,714$, $p = 0,006$); для ПХБ отримана більш чітка обернено пропорційна залежність водорозчинної частки індивідуальних конгенерів від $\log K_{o/w}$, яка є значимою (коефіцієнт даної кореляції $r = -0,846$, $p = 0,00001$, що значно менше критерія ймовірності $p < 0,05$).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ЛІТЕРАТУРИ

1. Милюкин М.В., Гончарук В.В. Химический мониторинг органических экотоксикантов в водных системах. – К.: Наук. думка, 2016. – 312 с.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкотоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 318 с.
3. Björklund E. Determination of persistent organic pollutants in solid environmental samples using accelerated solvent extraction and supercritical fluid extraction: exhaustive extraction and sorption/desorption studies of PCBs (doctoral dissertation). – Lund: Lund University, 1998.
4. Hagen P.E. The Stockholm convention on persistent organic pollutants / P.E. Hagen, M.P. Walls // *Natural Resources and Environment*. – 2005. – Vol. 19, N 4. – P. 49–52.
5. Амирова З.К., Сперанская О.А. Новые стойкие органические суперэкотоксиканты и их влияние на здоровье человека. – М.: Москва, 2016. – 170 с.
6. Jensen S. The PCB story / S. Jensen // *Ambio*. – 1972. – Vol. 1, N 4. – P. 123–131.
7. Лотош В.Е. Фундаментальные основы природопользования. Книга вторая. Экология природопользования. – Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – 554 с.
8. Какарека С.В. Источники поступления стойких органических загрязнителей в окружающую среду: опыт выявления и изучения / С.В. Какарека, Т.И. Кухарчик // *Природопользование*. – 2012. – Вып. 22. – С. 157–164.
9. Кухарчик Т.И. Анализ пространственного распределения полихлорированных бифенилов в составе электрооборудования на территории Беларуси / Т.И. Кухарчик, Т.Л. Лапко // *Природопользование*. – 2012. – Вып. 21. – С. 136–144.

10. Olsson M. DDT and PCB pollution trends in the Swedish aquatic environment / M. Olsson, L. Reutergardh // *Ambio*. – 1972. – Vol. 15, N 2. – P. 103–109.
11. Федоров Л.А. Диоксины: химико-аналитические аспекты проблемы / Л.А. Федоров, Б.Ф. Мясоедов // *Успехи химии*. – 1990. – Т. 59, Вып. 11. – С. 1818–1866.
12. Schecter A. Dioxins: an overview / A. Schecter, L. Birnbaum, J.J. Ryan, J.D. Constable // *Environmental Research*. – 2006. – Vol. 101. – P. 419–428.
13. Weber R. Dioxin – contemporary and future challenges of historical legacies / R. Weber, M. Tysklind, K. Gaus // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2008. – Vol. 15, N 2. – P. 96–100.
14. Hites R.A. Dioxins: an overview and history / R.A. Hites // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45. – P. 16–20.
15. Цымбалюк К.К. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор) / К.К. Цымбалюк, Ю.М. Деньга, В.П. Антонович // *Методы и объекты химического анализа*. – 2013. – Т. 8, № 2. – P. 50–62.
16. Baek S.O. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior / S.O. Baek, R.A. Field, M.E. Goldstone, P.W. Kirk [et al.] // *Water, Air and Soil Pollution*. – 1991. – Vol. 60. – P. 279–300.
17. Wild S.R. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget / S.R. Wild // *Environmental Pollution*. – 1995. – Vol. 88. – P. 91–108.
18. Nisbet J.C.T. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / J.C.T. Nisbet, P.R. LaGoy // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. – 1992. – Vol. 16. – P. 290–300.
19. Muir D. Bioaccumulation of PCBs and chlorinated pesticides in seals, fishes and invertebrates from the White Sea, Russia / D. Muir, T. Savinova, V. Savinov, L. Alexeeva [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2003. – Vol. 306. – P. 111–131.

20. Bright D.A. Differential bioaccumulation of non-*ortho*-substituted and other PCB congeners in coastal Arctic invertebrates and fish / D.A. Bright, S.L. Grundy, K.J. Reimer // *Environ. Sci. Technol.* – 1995. – Vol. 29. – P. 2504–2512.
21. Ankley G.T. Bioaccumulation of PCBs from sediments by oligochaetes and fishes: comparison of laboratory and field studies / G.T. Ankley, P.M. Cook, A.R. Carlson, D.J. Call [et al.] // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* – 1992. – Vol. 49. – P. 2080–2085.
22. Bandowe B.A.M. Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): Bioaccumulation and health risk assessment / B.A.M. Bandowe, M. Bigalke, L. Boamah, L. Nyarko // *Environment International.* – 2014. – Vol. 65. – P. 135–146.
23. Porte C. Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans, and fishes / C. Porte, J. Albaiges // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 1993. – Vol. 26. – P. 273–281.
24. Wu J.P. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China / J.P. Wu, X.J. Luo, Y. Zhang, Y. Luo [et al.] // *Environment International.* – 2008. – Vol. 34. – P. 1109–1113.
25. Van der Oost R. Biomonitoring aquatic pollution with feral eel (*Anguilla anguilla*) I. Bioaccumulation: biota-sediment ratios of PCBs, OCPs, PCDDs and PCDFs / R. Van der Oost, A. Opperhuizen, K. Satumalay, H. Heida [et al.] // *Aquatic Toxicol.* – 1996. – Vol. 35. – P. 21–46.
26. Zhao Z. Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides in surface sediments and benthic organisms from Taihu Lake, China / Z. Zhao, L. Zhang, J. Wu, C. Fan // *Chemosphere.* – 2009. – Vol. 77. – P. 1191–1198.
27. Borga K. Biological and chemical factors of importance in the

- bioaccumulation and trophic transfer of persistent organochlorine contaminants in arctic marine food webs / K. Borga, A.T. Fisk, P.F. Hoekstra, D.C.G. Muir // *Environ. Toxicol. and Chem.* – 2004. – Vol. 23, N 10. – P. 2367–2385.
28. Dewailly E. Exposure of remote maritime populations to coplanar PCBs / E. Dewailly, J.J. Ryan, C. Laliberte, S. Bruneau [et al.] // *Environ. Health Perspectives.* – 1994. – V. 102. – Suppl. 1. – P. 205–209.
29. Dewailly E. High levels of PCBs in breast milk of Inuit women from Arctic Quebec / E. Dewailly, A. Nantel, J.P. Weber, F. Meyer // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 1989. – Vol. 43. – P. 641–646.
30. Ayotte P. PCBs and dioxine-like compounds in plasma of adult Inuit living in Nunavic (Arctic Quebec) / P. Ayotte, E. Dewailly, J. Ryan, S. Bruneau [et al.] // *Chemosphere.* – 1997. – Vol. 34, N 5–7. – P. 1459–1468.
31. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. – М.: Мир, 1987. – 462 с.
32. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41–66.
33. Liska I. The use of solid sorbents for direct accumulation of organic compounds from water matrices – a review of solid-phase extraction techniques./ I. Liska, J. Krupcik, P.A. Leclercq // *J. High Res. Chrom.* – 1989. – Vol. 12.– P. 577–590.
34. Пилипенко А.Т. Концентрирование, идентификация и определение микропримесей органических соединений в водах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами / А.Т. Пилипенко, М.В. Милюкин, Ф.М. Тулюпа // *Химия и технология воды.* – 1991. – Т. 13, № 9. – С. 805–843.
35. Милюкин М.В. Выделение и концентрирование микропримесей

- ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред методом твердофазной экстракции / М.В. Милюкин, А.Т. Пилипенко // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 6. – С. 419–424.
36. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред / М.В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 6. – С. 606–614.
37. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных вод / М.В. Милюкин // Гидробиологический журнал. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 102–112.
38. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция, идентификация и количественная оценка содержания микропримесей ограниченно-летучих органических соединений деионированных вод, используемых в энергетической промышленности, методом хромато-масс-спектрометрии / М.В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 3. – С. 262–284.
39. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция, идентификация и количественная оценка содержания микропримесей ограниченно-летучих органических соединений деионированных вод, используемых в электронной промышленности, методом хромато-масс-спектрометрии / М.В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 4. – С. 353–379.
40. Милюкин М.В. Идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии / М.В. Милюкин, А.Т. Пилипенко // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 6. – С. 424–435.

41. Милюкин М.В. Идентификация микропримесей ароматических ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ/МС) / М.В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, № 4. – С. 377–384.
42. Милюкин М.В. Идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в концентратах природных и питьевых вод после твердофазной экстракции методом хромато-масс-спектрометрии / М.В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 6. – С. 615–631.
43. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция и идентификация неионогенных поверхностно-активных веществ класса оксиэтилированных фенолов и алкилфенолов в шахтных водах методом хромато-масс-спектрометрии / М.В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1997. – Т. 19, № 6. – С. 588–604.
44. Милюкин М.В. Аналитические проблемы выделения, концентрирования, идентификации и определения микропримесей органических соединений в водах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами / М.В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 92–98.
45. Goncharuk V.V. Evaluation of contamination level of Dnieper river basin by organic and inorganic toxicants / V.V. Goncharuk, M.V. Milyukin // Chapter in the Book «Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment – Practical Consequences for the Environment» / [ed. Ph. Baveye, J.C. Block, V.V. Goncharuk]. – Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Acad. Publ., 1999. – NATO ASI Series 2: Environment. – Vol. 64. – P. 35–56.
46. Милюкин М.В. Идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в воде Запорожского и Каховского водохранилищ методом хромато-масс-

- спектрометрии / М.В. Милюкин // Гидробиологический журнал. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 66–83.
47. Milyukin M.V. Identification and determination of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region by GC/MS / M.V. Milyukin // Ecological Congress (Int. Jour., USA). – 2001. – Vol. 5, N 1. – P. 37–44.
48. Милюкин М.В. Идентификация и определение полихлорированных бифенилов в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии / М.В. Милюкин // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 7. – С. 43–51.
49. Milyukin M.V. Determination of isomeric-specific composition of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region using gas chromatography and mass spectrometry / M.V. Milyukin // Role of Interfaces in Environmental Protection / [ed. by S. Barany]. – Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Acad. Publ., 2003. – NATO Science Series: 4. Earth and Environmental Sciences. – Vol. 24. – P. 103–120.
50. Милюкин М.В. Мониторинг органических загрязняющих веществ природных и питьевых вод / М.В. Милюкин // Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / [под ред. В.В. Гончарука]. – К.: Наук. думка, 2005. – Гл. 9. – С. 306–321, С. 387–389.
51. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция в определении ограниченно-летучих органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии / М.В. Милюкин // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 10. – С. 93–104.
52. Bhuian A.A. Solid phase extraction of pesticides with determination by gas chromatography./ A.A. Bhuian, H.A. Brotherton // J. Arkansas Acad. Sci. – 2002. – Vol. 56. – P. 18–26.
53. Gulbakan B. Solid phase extraction of organochlorine pesticides with

- modified poly (styrene-divinylbenzene) microbeads using home-made solid phase extraction syringes / B. Gulbakan, C. Uzun, O. Celikbicak, O. Guven [et al.] // *J. React. Fun. Pol.* – 2008. – Vol. 68. – P. 580–593.
54. Westbom R. Development of a solid-phase extraction method for the determination of polychlorinated biphenyls in water / R. Westbom, L. Thorneby, S. Zorita, L. Mathiasson [et al.] // *J. Chromatography A.* – 2004. – Vol. 1033. – P. 1–8.
55. Sun T. Determination of 17 kinds of banned organochlorine pesticides in water by activated carbon fiber-solid phase microextraction coupled with GC–MS / T. Sun, J. Jinping, D. Zhong, Y. Wang // *Anal. Sci.* – 2006. – Vol. 22. – P. 293–298.
56. Wang J. Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD) / J. Wang, Y. Bi, G. Pfister, B. Henkelmann [et al.] // *Chemosphere.* – 2009. – Vol. 75. – P. 1119–1127.
57. Zorita S. Development of a combined solid-phase extraction–supercritical fluid extraction procedure for the determination of polychlorinated biphenyls in wastewater / S. Zorita, R. Westbom, L. Thorneby, E. Bjorklund [et al.] // *Anal. Sci.* – 2006. – Vol. 22. – P. 1455–1459.
58. Tarola A.M. Monitoring of pesticides residues in Italian mineral waters by solid phase extraction and gas chromatography mass spectrometry / A.M. Tarola, R. Preti // *J. Water Res. and Protect.* – 2012. – Vol. 4. – P. 842–846.
59. Брагинский Л.П., Комаровский Ф.Я., Мережко А.И. Персистентные пестициды в экологии пресных вод. – Киев: Наук. думка, 1979. – 141 с.
60. Брагинский Л.П. Пестициды и жизнь водоемов. – Киев: Наук. думка, 1972. – 228 с.
61. Lockhart W.L. Chemical contaminants in fish and sediment core samples from the Dnipro river, Ukraine, 1994 / W.L. Lockhart, C.G. Muir,

- P. Wilkinson, A. Yarechevski [et al.] // *Water Quality Research Journal of Canada*. – 1998. – Vol. 33, N 4. – P. 489–509.
62. Burgess R.M. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine / R.M. Burgess, A.V. Terletskaia, M.V. Milyukin, M.I. Povolotsky [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2009. – Vol. 58, N 8. – P. 1103–1115.
63. Митропольський О.Ю., Насєдкін Є.І., Осокіна Н.П. Екогеохімія Чорного моря. – К.: Академперіодика, 2006. – 279 с.
64. Осокіна Н.П. Пестициды в минеральных водах Закарпатского региона и здоровье / Н.П. Осокіна, В.М. Шестопапов, И.П. Онищенко // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2002. – № 1. – С. 66–71.
65. Жерко Н.В. Хлорорганические соединения в северо-западной части Черного моря / Н.В. Жерко, В.Н. Егоров, Л.В. Малахова, Ю.Г. Артемов // *Экология моря*. – 2000. – Вып. 51. – С. 88–91.
66. Малахова Л.В. Вміст і розподіл хлорорганічних ксенобіотиків у компонентах екосистем Чорного моря: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук / Л.В. Малахова. – Севастополь, 2006. – 21 с.
67. Korshenko A. Chapter 3. The State of Chemical Pollution (3.2. The State of Chlorinated Pesticides) / A. Korshenko, S. Melnikov // *State of the Environment of the Black Sea (2001–2006/7)* / [ed. Temel Oguz. Publications of the Commission on the Protection of the Black Sea Against Pollution (BSC)]. – Istanbul, Turkey, 2008-3. – 448 p.
68. Sapozhnikova Y. Occurrence of pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs), and heavy metals in sediments from the Dniester river, Moldova / Y. Sapozhnikova, E. Zubcov, N. Zubcov, D. Schlenk // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2005. – Vol. 49. – P. 439–448.
69. Миліюкін М.В. Идентификация и определение хлорорганических пестицидов в природной воде бассейна Днепра методом газовой

- хроматографии/масс-спектрометрии / М.В. Милюкин, И.В. Гогоман // Методы и объекты химического анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 214–223.
70. Petrov A. Structure and taxonomic diversity of benthic diatom assemblage in a polluted marine environment (Balaklava Bay, Black Sea) / A. Petrov, E. Nevrova, A. Terletsкая, M. Milyukin [et al.] // Polish Botanical Journal. – 2010. – Vol. 55, № 1. – P. 183–197.
71. Suntio L.R. Critical review of Henry's law constants for pesticides / L.R. Suntio, W.Y. Shiu, D. Mackay, J.N. Seiber [et al.] // Rev. Environ. Contam. Toxicology. – 1988. – Vol. 103. – P. 1–59.
72. Delle Site A. The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: a review of methods and data at ambient temperature / A. Delle Site // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1997. – Vol. 26, N 1. – P. 157–193.
73. Shiu W.Y. A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures, Henry's law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls / W.Y. Shiu, D. Mackay // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1986. – Vol. 15, N 2. – P. 911–929.
74. Gdaniec-Pietryka M. Physical speciation of polychlorinated biphenyls in the aquatic environment / M. Gdaniec-Pietryka, L. Wolska, J. Namiesnik // Trends in Anal. Chem. – 2007. – Vol. 26, N 10. – P. 1005–1012.
75. Shiu Y.W. Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins / Y.W. Shiu, W. Doucette, F.A.P.C. Gobas, A. Andren [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 1988 – Vol. 22. – P. 651–658.
76. Friesen K.J. Aqueous solubilities of selected 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) / K.J. Friesen, J. Vilks, D.C.G. Muir // Chemosphere. – 1990. – Vol. 20, N 1–2. – P. 27–32.
77. Govers H.A.J. Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins / H.A.J. Govers, Krop H.B. // Chemosphere. – 1998. – Vol. 37, N 9–12. – P. 2139–2152.

78. Lei Y.D. Supercooled liquid vapor pressures of the polycyclic aromatic hydrocarbons / Y.D. Lei, R. Chankalal, A. Chan, F. Wania // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – Vol. 47. – P. 801–806.
79. Eastcott L. Environmentally relevant physical-chemical properties of hydrocarbons: a review of data and development of simple correlations / L. Eastcott, W.Y. Shiu, D. Mackay // Oil Chem. Pollut. – 1988. – Vol. 4. – P. 191–216.
80. De Maagd P.G.J. Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, *n*-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants / P.G.J. de Maagd, D.T.E.M. ten Hulscher, H. van den Heuvel, A. Opperhuizen [et al.] // Environ. Toxicol. Chem. – 1998. – Vol. 17, N 2. – P. 251–257.
81. Sangster J. Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds / J. Sangster // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – Vol.18, N 3. – P. 1111–1227.
82. Horowitz A.J. Comparison of methods for the concentration of suspended sediment in river water for subsequent chemical analysis / A.J. Horowitz // Environ. Sci. Technol. – 1986. – Vol. 20. – P. 155–160.
83. Horowitz A.J. A comparison of instrumental dewatering methods for the separation and concentration of suspended sediment for subsequent trace element analysis / A.J. Horowitz, K.A. Elrick, R.C. Hooper // Hydrological Processes. – 1989. – Vol. 2. – P. 163–184.
84. Horowitz A.J. Variations in suspended sediment and associated trace element concentrations in selected riverine cross sections / A.J. Horowitz, F.A. Rinella, P. Lamothe, T.L. Miller [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 1990. – Vol. 24. – P. 1313–1320.
85. Meybeck M. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index / M. Meybeck, A.J. Horowitz, C. Grosbois // Sci. Total Environ. – 2004. – Vol. 328. –

- P. 219–236.
86. Ran Y. Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers / Y. Ran, J.M. Fu, G.Y. Sheng, R. Beckett [et al.] // *Chemosphere*. – 2000. – Vol. 41. – P. 33–43.
 87. Lee J.F. Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids / J.F. Lee, P.M. Liao, C.C. Kuo, H.T. Yang [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol. 229. – P. 445–452.
 88. Zhu L. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants / L. Zhu, S. Feng // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 53. – P. 459–467.
 89. Xiarchos I. Effect of nonionic surfactants on the solubilization of alachlor / I. Xiarchos, D. Doulia // *J. Hazard. Materials B*. – 2006. – Vol. 136. – P. 882–888.
 90. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A., Zelenev A.S. *Colloid and surface chemistry*. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 748 p.
 91. Yang D. Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China / D. Yang, S. Qi, J. Zhang, C. Wu [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2013. – Vol. 89. – P. 59–65.
 92. Tan L. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China) / L. Tan, M. He, B. Men, C. Lin // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2009. – Vol. 84. – P. 119–127.
 93. Li W. Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from Xiangshan Bay, East China Sea / W. Li, H. Yang, Q. Gao, H. Pan [et al.] // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2012. – Vol. 89. – P. 811–815.
 94. Barco-Bonilla N. Analysis and study of the distribution of polar and non-polar

- pesticides in wastewater effluents from modern and conventional treatments / N. Barco-Bonilla, R. Romero-Gonzalez, P. Plaza-Bolanos, A.G. Frenich [et al.] // *Chromatography A.* – 2010. – Vol. 1217 – P. 7817–7825.
95. Colombo J.C. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by the Asiatic clam *Corbicula fluminea*: its use as sentinel organism in the Rio de la Plata estuary, Argentina / J.C. Colombo, C. Bilos, M. Campanaro, M.J.R. Presa [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 1995. – Vol. 29. – P. 914–927.
96. Miglioranza K.S.B. Assessment of Argentinean Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Rio Negro basin / K.S.B. Miglioranza, M. Gonzalez, P.M. Ondarza, V.M. Shimabukuro [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2013. – Vol. 452–453. – P. 275–285.
97. Gonzalez M. Surface and groundwater pollution by organochlorine compounds in a typical soybean system from the south Pampa, Argentina / M. Gonzalez, K.S.B. Miglioranza, V.M. Shimabukuro, O.M.Q. Londono [et al.] // *Environ. Earth Sci.* – 2012. – Vol. 65. – P. 481–491.
98. Feng J. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the Huaihe River, East China / J. Feng, M. Zhai, Q. Liu, J. Sun [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* – 2011. – Vol. 74. – P. 2252–2259.
99. Guan Y.F. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, input source and environmental fate / Y.F. Guan, J.Z. Wang, H.G. Ni, E.Y. Zeng // *Environmental Pollution.* – 2009. – Vol. 157. – P. 618–624.
100. Wurl O. Distribution of organochlorines in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China / O. Wurl, J.P. Obbard, P.K.S. Lam // *Marine Pollution Bulletin.* – 2006. – Vol. 52. – P. 768–777.
101. Wurl O. Distribution of organochlorine compounds in the sea-surface microlayer, water column and sediment of singapore's coastal environment /

- O. Wurl, J.P. Obbard // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 62. – P. 1105–1115.
102. Liu M. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China / M. Liu, S. Cheng, D. Ou, Y. Yang [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2008. – Vol. 156. – P. 168–173.
103. Tang Z. Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from the Yangtze River catchment of Wuhan, China / Z. Tang, Z. Yang, Z. Shen, J. Niu [et al.] // *Environ. Monit. Assess.* – 2008. – Vol. 137. – P. 427–439.
104. Liu W.X. The residues, distribution, and partition of organochlorine pesticides in the water, suspended solids, and sediments from a large Chinese lake (Lake Chaohu) during the high water level period / W.X Liu, W. He, N. Qin, X.Z. Kong [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2013. – Vol. 20. – P. 2033–2045.
105. Montuori P. Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide in water and sediment from Sarno River and Estuary, Southern Italy / P. Montuori, T. Cirillo, E. Fasano, A. Nardone [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2014. – Vol. 21. – P. 5023–5035.
106. Li W. Residues and distribution of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from Hangzhou Bay, East China Sea / W. Li, H. Yang, X. Jiang, Q. Liu [et al.] // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2016. – Vol. 96. – P. 295–302.
107. Wang D. Residues and distributions of organochlorine pesticides in China's Weihe River / D. Wang, S. Yang, G. Wang, L. Gao [et al.] // *Pol. J. Environ. Stud.* – 2016. – Vol. 25, N 3. – P. 1285–1292.
108. Yu M. Organochlorine pesticides in the surface water and sediments of the Pearl River Estuary, South China / M. Yu, X. Luo, S. Chen, B. Mai [et al.] // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2008. – Vol. 27, N 1. – P. 10–17.
109. Luo X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine

- pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China / X. Luo, B. Mai, Q. Yang, J. Fu [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2004. – Vol. 48. – P. 1102–1115.
110. Gomez-Gutierrez A.I. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs / A.I. Gomez-Gutierrez, E. Jover, L. Bodineau, J. Albaiges [et al.] // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 65. – P. 224–236.
111. Abarnou A. Role of suspended sediments on the distribution of PCB in the Seine Estuary (France) / A. Abarnou, J. Avoine, J.P. Dupont, R. Lafite [et al.] // *Continental Shelf Research*. – 1987. – Vol. 7, N 11/12. – P. 1345–1350.
112. Heemken O.P. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany / O.P. Heemken, B. Stachel, N. Theobald, B.W. Wenclawiak // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 2000. – Vol. 38. – P. 11–31.
113. Swackhamer D.L. Distribution and characterization of PCBs in Lake Michigan water / D.L. Swackhamer, D.E. Armstrong // *J. Great Lakes Res.* – 1987. – Vol. 13, N 1. – P. 24–36.
114. He M. Distribution patterns of nitrobenzenes and polychlorinated biphenyls in water, suspended particulate matter and sediment from mid- and down-stream of the Yellow River (China) / M. He, Y. Sun, X. Li, Z. Yang // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 65. – P. 365–374.
115. Hong H. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary / H. Hong, W. Chen, L. Xu, X. Wang [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 1999. – Vol. 39, N 1–12. – P. 376–382.
116. Gotz R. Quantification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in the picogram/liter range in water of the river Elbe / R. Gotz, P. Enge, P. Friesel, K. Roch [et al.] // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1994. – Vol. 348. – P. 694–695.

117. Stachel B. The Elbe flood in August 2002 – occurrence of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F) and dioxin-like PCB in suspended particulate matter (SPM), sediment and fish / B. Stachel, R. Gotz, T. Herrmann, F. Kruger // *Water Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 50, N 5. – P. 309–316.
118. Raccanelli S. Polychlorinated biphenyl pollution caused by resuspension of surface sediments in the lagoon of Venice / S. Raccanelli, B. Pavoni, A. Marcomini, A.A. Orio // *Sci. Total Environ.* – 1989. – Vol. 79. – P. 111–123.
119. Pavlou S.P. Distribution of polychlorinated biphenyls (PCB) in estuarine ecosystems. Testing the concept of equilibrium partitioning in the marine environment / S.P. Pavlou, R.N. Dexter // *American Chemical Society.* – 1979. – Vol. 13, N 1. – P. 65–71.
120. Schulz-Bull D.E. Distribution of individual chlorobiphenyls (PCB) in solution and suspension in the Baltic Sea / D.E. Schulz-Bull, G. Petrick, N. Kannan, J.C. Duinker // *Marine Chemistry.* – 1995. – Vol. 48. – P. 245–270.
121. Duinker J.C. The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea area) / J.C. Duinker // *Netherlands Journal of Sea Research.* – 1986. – Vol. 20, N 2/3. – P. 229–238.
122. Marvin C. Persistent organic pollutants in Detroit River suspended sediments: polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes / C. Marvin, M. Alaei, S. Painter, M. Charlton [et al.] // *Chemosphere.* – 2002. – Vol. 49. – P. 111–120.
123. Mudroch A. Particle-associated PCBs in Lake Ontario / A. Mudroch, K.L.E. Kaiser, M.E. Comba, M. Neilson // *The Science of the Total Environment.* – 1994. – Vol. 158. – P. 113–125.
124. Liu F. Distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons

- (PAHs) at the Humen river mouth in the Pearl River delta and their influencing factors / F. Liu, Q. Yang, Y. Hu, H. Du [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2014. – Vol. 84, N 1–2. – P. 401–410.
125. Lim L. Atmospheric wet deposition of PAHs to the sea-surface microlayer / L. Lim, O. Wurl, S. Karuppiah, J.P. Obbard // *Marine Pollution Bull.* – 2007. – Vol. 54. – P. 1212–1219.
126. Patrolecco L. Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy) / L. Patrolecco, N. Ademollo, S. Capri, R. Pagnotta [et al.] // *Chemosphere*. – 2010. – Vol. 81. – P. 1386–1392.
127. Deng H. Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China / H. Deng, P. Peng, W. Huang, J. Song // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 64. – P. 1401–1411.
128. Wang L. Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world / L. Wang, Z. Yang, J. Niu, J. Wang // *J. Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 169. – P. 460–465.
129. Wu Y. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China / Y. Wu, X. Wang, Y. Li, H. Hong // *Marine Pollution Bulletin*. – 2011. – Vol. 63. – P. 459–463.
130. Mzoughi N. Distribution and partitioning of aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons between water, suspended particulate matter, and sediment in harbours of the West coastal of the Gulf of Tunis (Tunisia) / N. Mzoughi, L. Chouba // *J. Environ. Monit.* – 2011. – Vol. 13. – P. 689–698.
131. Qiu Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China / Y. Qiu, G. Zhang, G. Liu, L. Guo [et al.] // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2009. – Vol. 83. – P.60–66.

132. Curtosi A. Distribution of PAHs in the water column, sediments and biota of Potter Cove, South Shetland Islands, Antarctica / A. Curtosi, E. Pelletier, C.L. Vodopivec, W.P Mac Cormack // *Antarctic Science*. – 2009. – Vol. 21, N 4. – P. 329–339.
133. Maskaoui K. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China / K. Maskaoui, J.L. Zhou, H.S. Hong, Z.L. Zhang // *Environmental Pollution*. – 2002. – Vol. 118. – P. 109–122.
134. Olivella M.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy / M.A. Olivella // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 63. – P. 116–131.
135. Feng C. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Wuhan section of the Yangtze River, China / C. Feng, X. Xia, Z. Shen, Z. Zhou // *Environ. Monit. Assess.* – 2007. – Vol. 133. – P. 447–458.
136. Guo W. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China / W. Guo, M. He, Z. Yang, C. Lin [et al.] // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 68. – P. 93–104.
137. Luo X. Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China / X. Luo, S. Chen, B. Mai, Q. Yang [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2006. – Vol. 139. – P. 9–20.
138. Shi Z. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons / Z. Shi, S. Tao, B. Pan, W. Fan [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2005. – Vol. 134. – P. 97–111.
139. Qiao M. Partitioning characteristics of PAHs between sediment and water in a shallow lake / M. Qiao, S. Huang, Z. Wang // *J. Soils and Sediments*. – 2008. – Vol. 8, N 2. – P. 69–73.
140. Qin N. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic

- hydrocarbons in the water–SPM–sediment system of Lake Chaohu, China / N. Qin, W. He, X. Kong, W. Liu [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2014. – Vol. 496. – P. 414–423.
141. Qi W. Partitioning and sources of PAHs in wastewater receiving streams of Tianjin, China / W. Qi, J. Qu, H. Liu, C. Hu // *Environ. Monit. Assess.* – 2012. – Vol. 184. – P. 1847–1855.
142. Maldonado C. Sources, distribution and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northwestern Black Sea water / C. Maldonado, J.M. Bayona, L. Bodineau // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 31, N 16. – P. 2693–2702.
143. Maioli O.L.G. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems / O.L.G. Maioli, K.C. Rodrigues, B.A. Knoppers, D.A. Azevedo // *Continental Shelf Research* – 2011. – Vol. 31. – P. 1116–1127.
144. Чиждва Т.Л. Распределение полициклических ароматических углеводородов в воде, взвеси и донных отложениях эстуариев рек залива Петра Великого / Т.Л. Чиждва, Ю.В. Кудряшова, Н.А. Прокуда, П.Я. Тищенко // *Вестник ДВО РАН.* – 2013. – Т. 6. – С. 149–155.
145. Broman D. The importance of spheroidal carbonaceous particles (SCPs) for the distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an estuarine-like urban coastal water area / D. Broman, C. Naf // *Chemosphere.* – 1990. – Vol. 21, N 1–2. – P. 69–77.
146. Burgess R.M. Distribution, magnitude and characterization of the toxicity of Ukrainian estuarine sediments / R.M. Burgess, I.M. Konovets, L.S. Kipnis, A.V. Lyashenko [et al.] // *Marine Pollution Bulletin.* – 2011. – Vol. 62, N 11. – P. 2442–2462.
147. EPA 905/R-00/007. Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines / C.G. Ingersoll, D.D. MacDonald,

- N. Wang [et al.] – Chicago, 2000.
148. EPA/600/R-07/080. Sediment toxicity identification evaluation (TIE). Phases I, II, and III guidance document / K.T. Ho, R.M. Burgess, D.R. Mount [et al.] – Washington, 2007.
149. Скринник М.М. Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в гидробионтах методом хромато-масс-спектрометрии. Автореф. ... канд. хим. наук, Ужгород, 2017. – 24 с.
150. EPA Guidance for assessing bioaccumulative chemicals of concern in sediment. Oregon Department Environmental Quality Division. – 2007.
151. Романенко О.В., Арсан О.М., Кіпніс Л.С., Ситник Ю.М. Екологічні проблеми київських водойм і прилеглих територій. – К.: Наук. думка, 2015. – 192 с.
152. Swackhamer D.L. Bioaccumulation of PCBs by algae: kinetics versus equilibrium / D.L. Swackhamer, R.S. Scoglund // *Environ. Toxicol. and Chem.* – 1992. – Vol. 12. – P. 831–838.
153. Yang X. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC–MS / X. Yang, H. Zhang, Y. Liu, J. Wang [et al.] // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 127. – P. 855–865.
154. Bajpai A. Concentrations of organochlorine insecticides in edible oils from different regions of India / A. Bajpai, P. Shukla, B.S. Dixit, R. Banerji // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 67. – P. 1403–1407.
155. Mahmood A. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air, soil, and cereal crops along the two tributaries of river Chenab, Pakistan: concentration, distribution, and screening level risk assessment / A. Mahmood, J.H. Syed, R.N. Malik, Q. Zheng [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2014. – Vol. 481. – P. 596–604.
156. McLachlan M.S. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains / M.S. McLachlan // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30. – P.

- 252–259.
157. Skrbic B. Non-dioxin-like PCBs in crops and related products: levels and intakes in Serbia / B. Skrbic, N. Durisic-Mladenovic // *Food Addit. and Contam.* – 2007 – Vol. 24, N 6. – P. 652–662.
 158. Tao S. Accumulation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice (*Oryza sativa*) / S. Tao, X.C. Jiao, S.H. Chen, W.X. Liu [et al.] // *Environmental Pollution.* – 2006. – Vol. 140. – P. 406–415.
 159. Остерман Л.А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: электрофорез и ультрацентрифугирование (практическое пособие). – М.: Наука, 1981. – 288 с.
 160. Линник П.Н. Причины ухудшения качества воды в Киевском и Каневском водохранилищах / П.Н. Линник // *Химия и технология воды.* – 2003. – Т. 25, № 4. – С. 384–402.
 161. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
 162. Чмиль В.Д. Накопленные запасы непригодных пестицидов в Украине: тактика утилизации / В.Д. Чмиль // *Сучасні проблеми токсикології.* – 2005. – № 2. – С. 17–24.
 163. Kafilzadeh F. Determination of organochlorine pesticide residues in water, sediments and fish from Lake Parishan, Iran / F. Kafilzadeh, A.H. Shiva, R. Malekpour, H.N. Azad // *World J. Fish Marine Sci.* – 2012. – Vol. 4, N 2. – P. 150–154.
 164. Malik A. Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India) – a tributary of the Ganges River / A. Malik, P. Ojha, K.P. Singh // *Environ. Monit. Assess.* – 2009. – Vol. 148. – P. 421–435.
 165. Grabic R. Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svatka and Svitava rivers in the Czech Republic / R. Grabic, J. Jurcikova, S. Tomsejova, T. Ocelka [et al.] // *Environ. Toxicol. and Chem.* – 2010. –

- Vol. 29, N 3. – P. 550–555.
166. Hellar-Kihampa H. Spatial monitoring of organohalogen compounds in surface water and sediments of a rural-urban river basin in Tanzania / H. Hellar-Kihampa, K.D. Wael, E. Lugwisha, G. Malarvannan [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2013. – Vol. 447. – P. 186–197.
 167. Maldonado C. Organochlorine compounds in the north-western Black Sea water: distribution, and water column process / C. Maldonado, J.M. Bayona // *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* – 2002. – Vol. 54, N 3. – P. 527–540.
 168. Милюкин М.В. Идентификация и определение хлорорганических пестицидов в природной воде бассейна р. Днепр методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии / М.В. Милюкин, И.В. Гогоман // *Методы и объекты химического анализа.* – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 214–224.
 169. Wang X. Distribution, sources, and risk assessment of polychlorinated biphenyls in surface waters and sediments of rivers in Shanghai, China / X. Wang, J. Han, C. Bi, H. Huang [et al.] // *Front. Earth Sci.* – 2017. – Vol. 11, N 2. – P. 283–296.
 170. Zhang Z.L. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China / Z.L. Zhang, Hong H.S., Zhou J.L., J. Huang [et al.] // *Chemosphere.* – 2003. – Vol. 52. – P. 1423–1430.
 171. Zhang Z.L. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China / Z.L. Zhang, J. Huang, G. Yu, H. Hong // *Environmental pollution.* – 2004. – Vol. 130. – P. 249–261.
 172. Павленко Л.Ф. Загрязнение Азовского моря полиароматическими углеводородами / Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова // *Вопросы рыболовства.* – 2008. – Т.9, № 4. – С. 861–869.
 173. Островская Е.В. Углеводородное загрязнение северо-западной части Каспийского моря / Е.В. Островская, Е.В. Колмыков, О.И. Холина,

Т.С. Пронина [и др.] // Юг России: экология, развитие. – 2016. – Т.11, № 1. – С. 137–148.