

Monitoring and Distribution of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface River Water and Suspended Particulate Matter

M.V. Milyukin^{*†}, M.V. Gorban[†], M.M. Skrynnyk[‡]

[†] A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, blvd. Vernadsky 42, Kyiv, Ukraine, 03680; *e-mail: m_milyukin@ukr.net

[‡] JSC «Farmak», 63, Kirilovskaya Str., Kyiv, 04080, Ukraine

Received: March 18, 2019; Accepted: August 10, 2019

DOI: 10.17721/moca.2019.117-129

The monitoring results of organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Ukrainian and world surface river waters were summarized. Total concentrations of OCPs, PCBs and PAHs in surface waters of Ukrainian rivers (Dnieper and Dniester) were 1.4–17.1; 2.8–57.2; 7.5–378.6 ng/dm³, respectively. These pollution levels are medium on a global scale. Higher concentrations were recorded in the surface water of China, India and other Asian countries. Distribution of these organic ecotoxins between water and suspended particulate matter (dispersion-phase distribution) was analyzed and it was shown that in the majority of river waters ≥50% of them are associated with suspended particles. By the case of River Dnieper antibate correlations between water-soluble parts of individual OCPs, PCBs and PAHs and coefficient of their hydrophobicity were recorded. These correlations were presented graphically. In addition, relevant correlation coefficients and criterions of probability were calculated. The clearest correlation was established for PCBs.

Keywords: surface river water, organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, monitoring, suspended particulate matter, coefficient of hydrophobicity

Мониторинг и распределение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и полициклических ароматических углеводородов в поверхностной речной воде и взвешенной фазе

М.В. Милюкин^{*†}, М.В. Горбань[†], М.М. Скринник[‡]

[†] Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, бул. Акад. Вернадского 42, Киев, 03680, Украина; *e-mail: m_milyukin@ukr.net

[‡] ПАО «Фармак», ул. Кирилловская 63, Киев, Украина, 04080

Поступила: 18 марта 2019 г; Принята: 10 августа 2019 г

DOI: 10.17721/moca.2019.117-129

В статье обобщены результаты мониторинга хлорорганических пестицидов (ХОП), полихлорированных бифенилов (ПХБ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в поверхностных речных водах Украины и мира. Общие концентрации ХОП, ПХБ и ПАУ в поверхностных водах рек Украины (Днепр и Днестр) составляли соответственно 1.4–17.1; 2.8–57.2; 7.5–378.6 нг/дм³. Эти уровни загрязнения являются средними в мировом масштабе. Более высокие концентрации установлены в поверхностных водах Китая, Индии и других стран Азии. Проанализировано распределение данных органических экотоксикантов между водной и взвешенной фазой (дисперсно-фазовое распределение) и показано, что в большинстве речных вод ≥50% этих соединений находится в связанном состоянии со взвешенными частицами. На примере поверхностной воды р.Днепр установлена антибатная корреляция между водорастворимой долей индивидуальных ХОП, ПХБ и ПАУ и коэффициентом их гидрофобности.

Ключевые слова: поверхностная речная вода, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, полициклические ароматические углеводороды, мониторинг, дисперсно-фазовое распределение, коэффициент гидрофобности

Органические экотоксиканты, в том числе хлорорганические пестициды (ХОП), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), характеризуются очень высокой токсичностью, стойкостью в природной среде и склонностью к накоплению в жировой ткани живых организмов. Эти соединения могут проявлять канцерогенное, мутагенное, тератогенное, гепатотоксическое и другие действия на организм человека. Установлено, что они являются опасными для иммунной, репродуктивной, нервной, эндокринной систем человека, его развития и поведения. Эти вещества продвигаются по трофической цепи вследствие накопления в липидной ткани живых организмов и повышения концентрации в каждом новом звене [1, 2].

С целью защиты здоровья населения и экологии ООН приняла ряд важных решений об ограничении производства и использования данных высокотоксических химических веществ. Так, на конференции ООН 22 мая 2001 г. была утверждена Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязняющих веществах (СОЗ) [3]. В первоначальный перечень СОЗ вошли соединения следующих классов: ХОП, ПХБ, полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ). Стороны конвенции приняли обязательства о прекращении или ограничении производства СОЗ, безопасной утилизации их отходов и проведении мониторинга данных соединений в природных объектах, в том числе в объектах водных систем.

ХОП (дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ), гексахлорциклогексаны (α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ), альдрин, дильдрин, эндрин, хлордан, гексахлорбензол (ГХБ), мирекс, токсафен, гептахлор и др.) – это контактные инсектициды широкого спектра действия. После Второй мировой войны они широко распространились и повсеместно использовались для борьбы с инфекциями, которые переносят насекомые (малярия, тиф), а также в сельском хозяйстве. Но со временем оказалось, что ДДТ и другие ХОП имеют высокую токсичность, могут включаться в длинные пищевые цепи и сохраняться в природных объектах на протяжении многих лет. Поэтому использование данных соединений было существенно ограничено. На сегодня ДДТ, γ -ГХЦГ (линдан) продолжают интенсивно применяться в странах Азии, Африки и Латинской Америки. Всего за всю историю было произведено около 4-х миллионов тонн ХОП [2].

ПХБ также являются веществами антропогенного происхождения. Это – ароматические соединения, которые состоят из двух бензольных колец, соединенных через межъядерную связь С–С, и замещенных атомов водорода от одного до десяти атомами хлора. Впервые они были синтезированы в США компанией «Monsanto» в

1929 г. С тех пор и до прекращения их промышленного производства в 1986 г. в мире было произведено около 2-х миллионов тонн ПХБ. Уникальные физико-химические свойства ПХБ (исключительные теплофизические характеристики, низкая электропроводность, термостойкость, инертность по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкость, хорошая растворимость в жирах, маслах и органических растворителях, высокая совместимость со смолами, отличная адгезионная и антикоррозионная способность) обусловили широкое применение ПХБ в качестве диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах, теплоносителей, жидкостей для гидравлических систем, пластификаторов, топографических красок. В разных странах они производились под разными торговыми марками: «ароклор», «пиранол», «инертин» – в США, «канеклор», «сибанол» – в Японии, «пирален» – во Франции, «делор» – в Чехословакии. В бывшем Советском Союзе диэлектрические жидкости, содержащие ПХБ, выпускались под названиями «совол» и «совтол». Хотя промышленное производство ПХБ запрещено, эксплуатация оборудования, содержащего соединения данного класса, продолжается до сих пор. Основными источниками поступления этих экотоксикантов в окружающую среду являются проливы из трансформаторов, конденсаторов, гидравлических систем; испарения из лаков, красок, пластмасс, содержащих ПХБ; выбросы при сжигании промышленных и бытовых отходов; пестициды с примесями ПХБ [4].

Свойствами СОЗ также характеризуются полициклические ароматические углеводороды – органические соединения, состоящие из двух и более конденсированных ароматических колец. Они поступают в окружающую среду вследствие неполного сгорания органических веществ. Существуют природные и антропогенные источники эмиссии ПАУ. Природные – это лесные пожары и вулканические процессы, к антропогенным относятся процессы горения угля, дров, газа, бытовых и промышленных отходов, выхлопные газы автомобилей, сигаретный дым, а также утечка нефтепродуктов. Агентство по охране окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, US EPA) рекомендует контролировать в объектах окружающей среды 16 приоритетных ПАУ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(*a*)антрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, дибенз(*a,h*)антрацен, бенз(*g,h,i*)перилен. При этом наиболее токсическими соединениями являются бенз(*a*)пирен и дибенз(*a,h*)антрацен [1, 2, 5].

По своим физико-химическим свойствам ХОП, ПХБ и ПАУ являются неполярными ограниченно-летучими органическими соединениями, которые обладают низкой растворимостью в воде (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства ХОП, ПХБ и ПАУ.

Класс СОЗ	Р, Па	$\log K_{ow}$	К, Па·м ³ /моль	S, мг/дм ³
ХОП	2·10 ⁻⁵ –4 [6] 1.3·10 ⁻⁵ –0.067 [7]	3–6.9 [6]	0.033–839.37 [6]	7·10 ⁻⁵ –31.4 [6]
ПХБ	2.9·10 ⁻⁹ –2.1 [7] 5.2·10 ⁻⁸ –2.04 [8]	3.75–11.20 [8] 5.8–8.4 [9]	1.72–817.9 [8] 2.2–28.1 [9]	1.2·10 ⁻⁶ –5.5 [8] 1.3·10 ⁻⁶ –0.27 [9]
ПАУ	7.51·10 ⁻⁷ –14.4 [7] 1.84·10 ⁻⁸ –14.2 [10] 1.33·10 ⁻⁸ –7.9 [11]	3.35–7.19 [11] 3.26–6.5 [12] 3.01–7.19 [13]	5.9·10 ⁻³ –56.2 [11] 0.027–46 [12]	2.6·10 ⁻⁴ –30.6 [11] 2.6·10 ⁻⁴ –31 [12]

Примечания. Р – давление насыщенного пара над твердым телом; $\log K_{ow}$ – логарифм константы распределения в системе октанол/вода (коэффициент гидрофобности); К – константа адсорбции Генри; S – растворимость в воде.

Вследствие таких физико-химических свойств, в природной воде соединения указанных классов могут находиться в разных физических формах: в растворимом состоянии; в связанном состоянии со взвешенными частицами; в солюбилизированном состоянии с органическими соединениями природного (гуминовые и фульвокислоты (ГФК), белковоподобные вещества) и антропогенного (поверхностно-активные вещества (ПАВ)) происхождения. Поскольку физические формы СОЗ отличаются по степени биодоступности, для оценки экологической угрозы важно установить кроме интегральной концентрации токсиканта в воде его дисперсно-фазовое распределение. Данные по дисперсно-фазовому распределению СОЗ могут быть использованы при разработке эффективных технологий водоподготовки. При условии правильного выбора коагулянтов и флокулянтов на стадии водоподготовки значительную часть органических экотоксикантов можно удалить из воды.

Поскольку органические экотоксиканты содержатся в природных и питьевых водах в низких концентрациях (на уровне 1·10⁻¹²–1·10⁻⁶ г/дм³), хроматографические и хромато-масс-спектрометрические методы анализа не позволяют проводить идентификацию и определение таких компонентов непосредственно в воде. Поэтому возникает необходимость их предварительного выделения и концентрирования с целью достижения требуемой степени обогащения (концентрирования) для обеспечения чувствительности детекторов в физико-химических методах анализа по определяемым компонентам. Таким образом, процедура определения данных соединений в природной воде является достаточно сложной и трудозатратной. Вследствие этого проблемой определения органических экотоксикантов в природных водах занимается узкий круг ученых, а информация об уровнях содержания и дисперсно-фазовом распределении данных компонентов в природных водах мира, в том числе Украины, является весьма ограниченной.

За последнее время отдельные работы по

мониторингу ХОП, ПХБ и ПАУ в природной воде проводились в разных странах мира, в том числе в Украине. Результаты исследований по мониторингу ХОП, ПХБ и ПАУ в природных поверхностных водах Украины приведены в публикациях [1, 14–17]. Важной задачей является анализ и обобщение полученных результатов с привлечением данных мировой литературы.

Цель данной статьи состоит в обобщении информации об уровнях содержания ХОП, ПХБ и ПАУ в поверхностных водах Украины и мира, анализе тенденций по изменению концентрации этих веществ, а также в установлении закономерностей их дисперсно-фазового распределения.

Методология определения концентраций и дисперсно-фазового распределения органических экотоксикантов в поверхностной воде.

Для определения концентраций и дисперсно-фазового распределения органических экотоксикантов в воде необходимо выполнить отделение фракции взвешенных частиц от водной фазы. Обычно для этого используют процедуру фильтрования воды через фильтр с размером пор 0.45 или 0.7 мкм, при этом коллоидные частицы меньшего размера включаются в состав растворимой фазы. При определении дисперсно-фазового распределения органических экотоксикантов в поверхностной воде р.Днепр фильтрование образцов воды проводили в два этапа – через грубый (размер пор 16–24 мкм) и тонкий (0.45 мкм) фильтры [14–17]. В целом, данная методика определения дисперсно-фазового распределения ХОП, ПХБ, ПАУ в воде включает следующие стадии: фильтрование воды последовательно через грубый и тонкий фильтры; проведение твердофазной экстракции (ТФЭ) на пористых полимерных сорбентах (ППС); экстракция аналитов из грубого и тонкого фильтров; элюирование аналитов из сорбентов; очистка полученных экстрактов; конечный анализ концентратов методами газовой хроматографии при масс-селективном детектировании (ГХ/МС) и (или) газовой хроматографии при

электронно-захватном детектировании (ГХ/ЭЗД) в случае определения ХОП и ПХБ и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии при флуоресцентном детектировании (ВЭЖХ/ФД) в случае определения ПАУ (рис. 1).

С помощью представленной методики было установлено дисперсно-фазовое распределение ХОП, ПХБ и ПАУ между водной фазой (истинно водорастворимое состояние), тонкой фракцией

взвешенных частиц (размер частиц > 0.45 и $< 16-24$ мкм) и грубой фракцией взвешенных частиц ($> 16-24$ мкм) в поверхностной воде рек Днепр и Днестр. Многостадийное фильтрование воды с целью выделения разных фракций взвешенных частиц проводили также в исследовании [18], в котором воду пропускали последовательно через фильтры с размером пор 200, 20, 2.7 и 0.7 мкм.

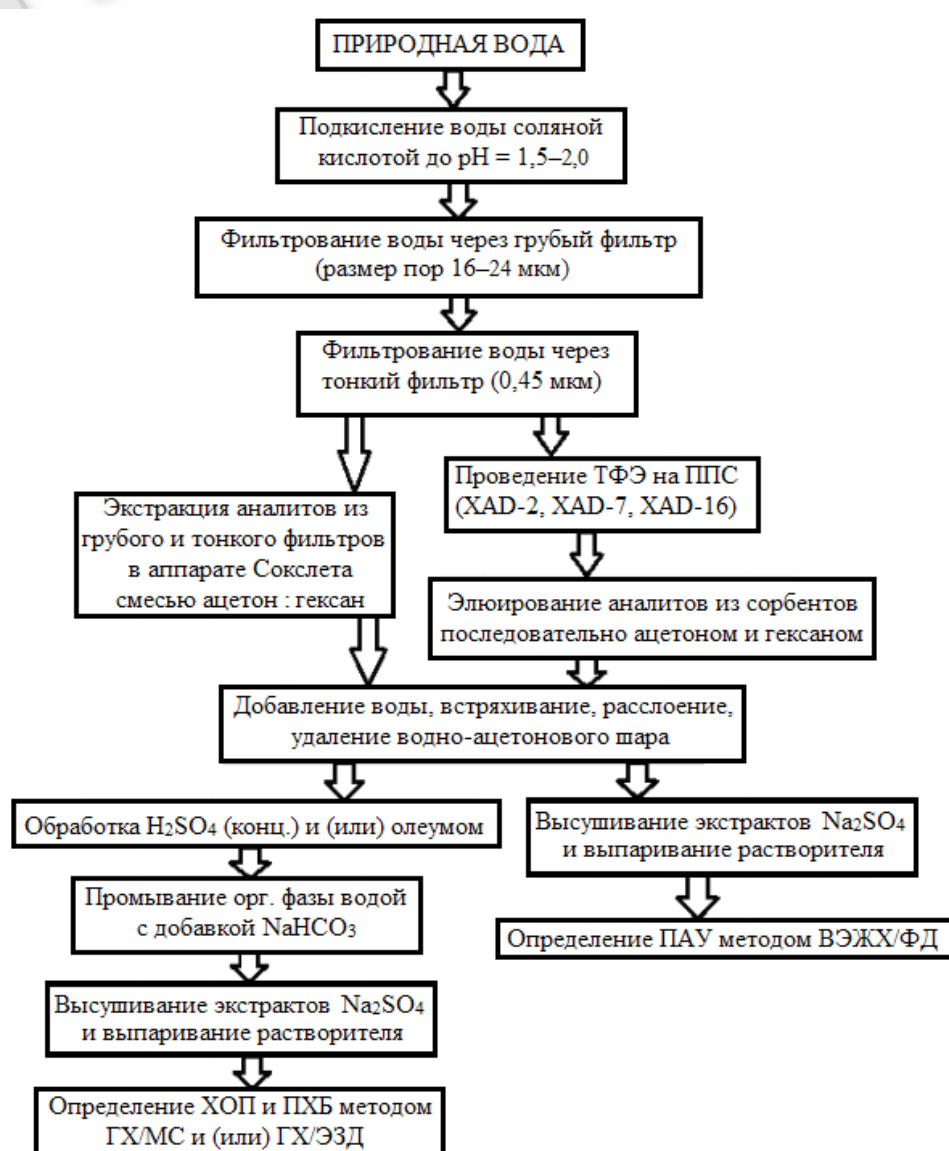


Рис. 1. Схема определения дисперсно-фазового распределения ХОП, ПХБ и ПАУ в природной воде.

Уровни содержания органических экотоксикантов в поверхностной воде.

Концентрация ХОП в поверхностной воде. На протяжении 2011–2017 гг. в поверхностной воде р. Днепр в районе г. Киева был проведен мониторинг приоритетных ХОП (α -, β -, γ -ГХЦГ, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, ГХБ, гептахлор, альдрин) [14]. Общая концентрация ХОП составила 1.4–17.1 нг/дм³. В большинстве исследованных образцов преобладали соединения групп ГХЦГ и ДДТ. Их концентрации составили соответственно 0–6.43 и 1.26–15.76 нг/дм³. Были определены высокие концентрации γ -ГХЦГ по сравнению с α -ГХЦГ, что может свидетельствовать о свежем поступлении линдана в поверхностную воду р. Днепр. Наибольший вклад в сумму ДДТ практически во всех образцах внес 4,4'-ДДТ. Его концентрация составила 0.09–11.60 нг/дм³. Поскольку ДДТ со временем превращается в ДДЭ в аэробных условиях и в ДДД в анаэробных условиях, то по соотношению (ДДЭ+ДДД)/ДДТ можно оценить время поступления пестицида в окружающую среду. Значение этого соотношения равное > 0.5 свидетельствует о давнем загрязнении ДДТ; значение < 0.5 , наоборот, является признаком свежего поступления ДДТ в природную среду. Для некоторых образцов соотношение (ДДЭ+ДДД)/ДДТ составило < 0.5 , что может быть признаком недавнего поступления ДДТ в водную среду бассейна р. Днепр.

Концентрации гептахлора и ГХБ оказались незначительными. В большинстве образцов они не превышали 1 нг/дм³. Альдрин был идентифицирован только в одном образце воды. Показано, что за период 2011–2017 гг. общее содержание ХОП в поверхностной воде р. Днепр существенно не менялось и составляло, в среднем, около 10 нг/дм³.

Также получены новые данные об уровнях содержания ХОП в поверхностной воде р. Днестр (г. Могилев-Подольский) в 2017 г. Общее содержание ХОП составило 6.12 нг/дм³, а концентрации соединений групп ГХЦГ и ДДТ соответственно – 3.59 и 1.01 нг/дм³.

Результаты мониторинга ХОП в поверхностной воде р. Днепр за 2010 г. приведены в работе [19]. Суммарная концентрация ХОП в районе городов Днепропетровска, Запорожья и Никополя составила соответственно 27.6, 14.2, 12.1 нг/дм³. При этом преобладали соединения группы ДДТ. Их общая концентрация составила 10.7–26.0 нг/дм³. Среди всех соединений наиболее высокие концентрации установлены для 4,4'-ДДТ. На его долю приходилось 81–85% общего содержания ХОП.

Уровни содержания ХОП в поверхностных водах рек Днепр и Днестр являются средними в сравнении с реками других стран, что показано на рис. 2.

В водах р. Эбро (Ebro), Испания [20] общее содержание ХОП находилось примерно на таком же уровне, как и в р. Днепр, и составляло в среднем 6.57 нг/дм³. Несколько меньшие концентрации пестицидов обнаружены в реках Сарно и Тибер (Sarno, Tiber), Италия, соответственно, нг/дм³: 0.54–7.32 (среднее значение – 2.11) и 0.07–7.04 (1.69) [21, 22]. Следует отметить, что в реках Италии концентрации метаболитов ДДЭ и ДДД значительно превысили концентрации самого ДДТ. Это связано с тем, что использование этого пестицида в Италии давно запрещено (в 1978 г.), но до этого он широко использовался на данной территории.

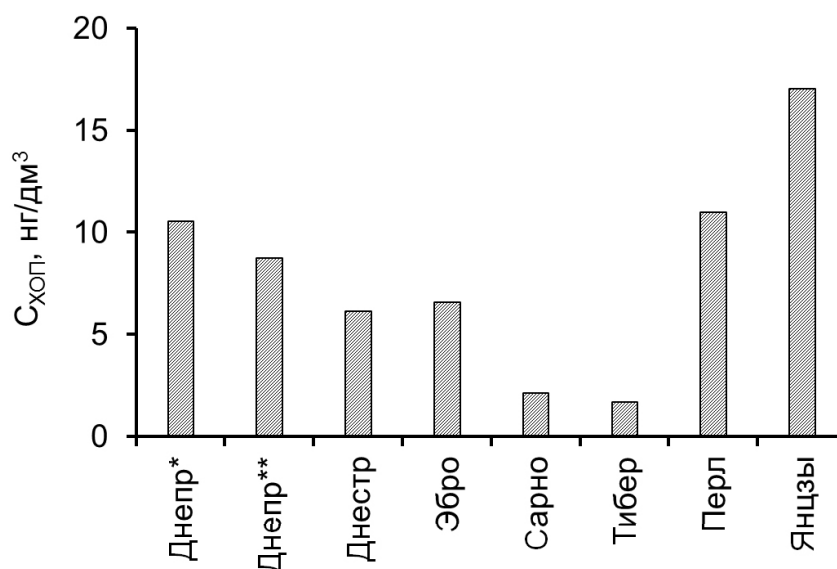


Рис. 2. Средние суммарные концентрации ХОП в поверхностных водах (* – данные 2013 г.; ** – данные 2017 г.).

Довольно высокие уровни содержания ХОП были обнаружены в поверхностной воде рек Китая. Например, в воде р. Перл (Pearl) суммарная концентрация находилась в интервале 2.6–41.2 (в среднем – 11.0) нг/дм³. Преобладали соединения групп ДДТ и ГХЦГ. На их долю приходилась соответственно 35 и 33% общего содержания пестицидов. Установленное соотношение изомеров ДДТ может свидетельствовать о свежем поступлении этого соединения в природную воду [23]. Среднее значение суммы ХОП в воде р. Янцзы (Yangtze) составило 17.04 нг/дм³. При этом большая часть загрязнения приходилась на долю группы ГХЦГ (около 90%). Это можно объяснить тем, что линдан до сих пор широко используется в сельском хозяйстве Китая [24]. Высокие концентрации ХОП являются характерными и для поверхностных вод других регионов Азии. Так, в воде озера Паришан (Parishan), Иран [25] и р. Гомти (Gomti), Индия [26] суммарные концентрации ХОП составляли более 100 нг/дм³.

Концентрация ПХБ в поверхностной воде. По данным [15], общее содержание ПХБ в поверхностной воде р. Днепр в районе г. Киева на протяжении 2011–2017 гг. находилось в интервале от 2.8 до 57.2 нг/дм³. При этом преобладали соединения с числом атомов хлора от четырех до шести. Так, на доли тетра-, пента- и гекса-ПХБ, в среднем, приходилось 38, 20 и 29% общей концентрации. Доли ди-, три- и гепта-ПХБ оказались незначительными. Высокие уровни загрязнения (≥ 40 нг/дм³) были определены в 2013 г. В образцах воды, отобранных в 2011 и 2016 гг., суммарное содержание не превышало 10 нг/дм³.

В 2012, 2017 гг. наблюдались промежуточные значения, а именно 27.8 и 18.9 нг/дм³. Примерно такие же уровни загрязнения обнаружены для р. Днестр, где общая концентрация ПХБ в 2017 г. составила 18.6 нг/дм³.

На рис. 3 приведены уровни содержания ПХБ в реках Украины и других стран. Как видно из рисунка, в реках Западной Европы, а именно: Эбро [20], Сарно [21] и Тибер [22], общие концентрации ПХБ оказались несколько ниже, чем в р. Днепр. Они составляли соответственно, нг/дм³: 3–19.5 (среднее значение – 8.9); 1.4–24.9 (12.1); 0.54–74.75 (13.01). ПХБ были обнаружены в воде высокогорных альпийских озер Музель и Плэн Виани (Muzelle, Plan Vianney), Франция, но их концентрации оказались незначительными (< 0.2 нг/дм³) [18].

В публикациях [27, 28] приведены общие концентрации ПХБ в поверхностной воде рек Китая – Перл и Янцзы. В среднем они составили соответственно 5.03 и 5.8 нг/дм³. Более высокие уровни загрязнения обнаружены в воде рек Тонгху (Tonghui), Китай [29] и Миссисипи (Mississippi), США [30]. Общее содержание ПХБ составило соответственно, нг/дм³: 31.6–344.9 (среднее значение – 105.5) и 22.2–163.4 (86.5).

Итак, можно сделать вывод о том, что в большинстве поверхностных речных вод общее содержание ПХБ составляет от 1 до 100 нг/дм³. Хотя эти уровни концентраций относительно низкие, проблема распространения ПХБ в окружающей среде является чрезвычайно актуальной вследствие высокой токсичности и персистентности этих соединений.

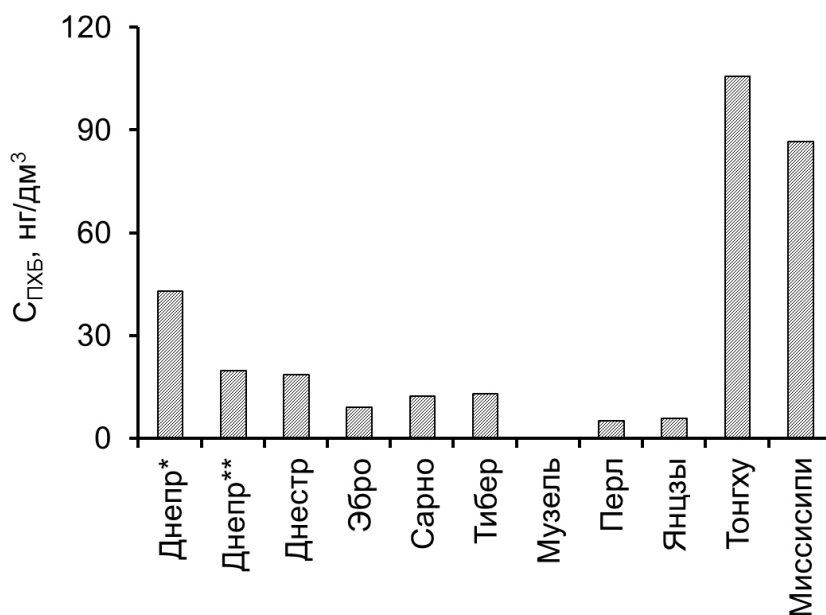


Рис. 3. Средние суммарные концентрации ПХБ в поверхностных водах (* – данные 2013 г.; ** – данные 2017 г.).

Концентрация ПАУ в поверхностной воде. Содержание ПАУ в большинстве речных вод оказалось в несколько раз выше чем ХОП и ПХБ. Так, общее содержание приоритетных ПАУ в поверхностной воде р.Днепр в районе г.Киева на протяжении 2011–2017 гг. составляло 7.5–378.6 нг/дм³ [16, 17]. Среди индивидуальных ПАУ преобладали нафталин, фенатрен, флуорантен, бенз(*g,h,i*)перилен. Их концентрации достигали уровня соответственно 194.5; 142.5; 55.7; 87.6 нг/дм³. Концентрации аценафтилена, аценафтена, флуорена оказались низкими (<2 нг/дм³). Концентрации бенз(*a*)пирена и дибенз(*a,h*)антрацена, наиболее токсичных соединений данной группы, составили соответственно 0.05–0.92 и 0.09–1.59 нг/дм³. Следует отметить, что в поверхностной воде за период исследования наблюдались значительные концентрационные колебания ПАУ. Например, высокие уровни содержания ПАУ (≥ 200 нг/дм³) были зарегистрированы в 2012, 2013 и 2017 гг. Низкие уровни загрязнения (≤ 15 нг/дм³) обнаружены в 2011 и 2014 гг. В воде р.Днестр сумма ПАУ в 2017 г. составила 171.3 нг/дм³, концентрации бенз(*a*)пирена и дибенз(*a,h*)антрацена – 0.63 и 0.64 нг/дм³.

Из анализа соотношения индивидуальных ПАУ в воде можно получить некоторые сведения об источнике загрязнения. Если маркерные соотношения антрацен/(антрацен+пирен), флуорантен/(флуорантен+пирен), бенз(*a*)антрацен/(бенз(*a*)антрацен+хризен) составляют соответственно >0.1; 0.5; 0.35, то загрязнение вызвано процессами горения органических веществ (угля, древесины, нефтепродуктов и

др.), если наоборот – загрязнение связано с утечкой нефтепродуктов. Для рек Днепр и Днестр характерным является преобладание техногенной составляющей в структуре ПАУ, вызванной процессами горения органических веществ [16].

Согласно данным рис. 4 в водах р. Тибер сумма ПАУ составляла 10.3–951.6 нг/дм³ (в среднем – около 200). Показано [31], что в воде р. Тибер основная часть содержания (80%) приходится на легкие двух-четырёхциклические ПАУ. Более низкие концентрации ПАУ (от 67 до 96 нг/дм³) обнаружены в воде р. Дунай (Danube), Венгрия [32]. На основе маркерных соотношений сделан вывод, что неполное сгорание ископаемых углеводородов является основным источником поступления ПАУ в природную воду на данной территории. Сравнительно низкие концентрации ПАУ (7.5–44.1 нг/дм³) обнаружены в воде эстуариев рек Дальнего Востока. Например, в воде р.Артемовка, Россия сумма ПАВ составила 30.4 нг/дм³ [33].

Высокие уровни содержания ПАУ являются характерными для речных вод Китая и Индии: в поверхностной воде рек – Хуанхэ [34], Перл [35], Далиао (Daliao) [36], Гомти [37] средние значения общей концентрации приоритетных ПАУ составили соответственно 201.6; 652.4; 10330; 4764.4 нг/дм³. В некоторых образцах воды из рек Далиао и Гомти концентрация канцерогенного бенз(*a*)пирена превышает 100 нг/дм³, что свидетельствует о неблагоприятной экологической ситуации в данных регионах. В целом, в большинстве природных поверхностных вод суммарная концентрация ПАУ находится в пределах от 10 до 1000 нг/дм³. При этом для рек Украины являются характерными средние уровни загрязнения (до 400 нг/дм³).

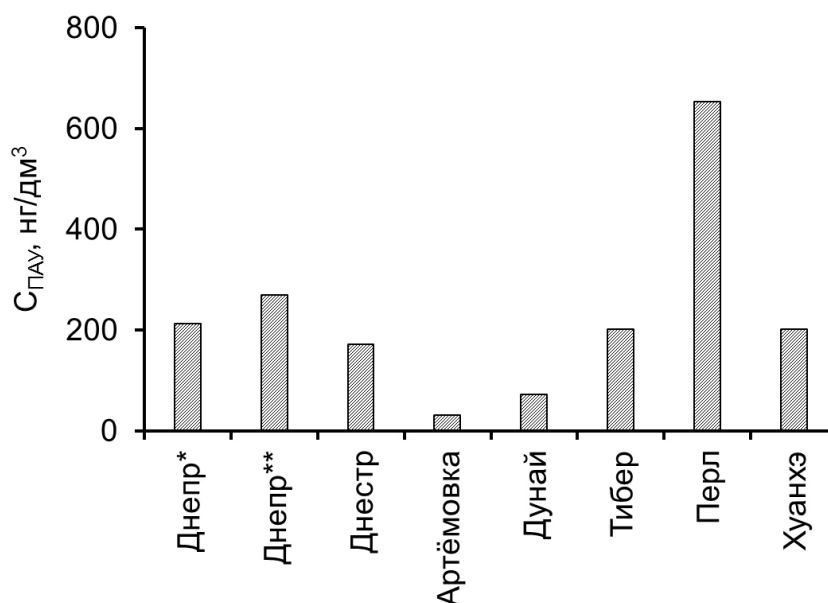


Рис. 4. Средние суммарные концентрации ПАУ в поверхностных водах (* – данные 2013 г.; ** – данные 2017 г.).

Дисперсно-фазовое распределение органических экотоксикантов в поверхностной воде.

Дисперсно-фазовое распределение ХОП в поверхностной воде. Установлено, что в поверхностной воде рек Днепр [14] и Днестр большая часть ХОП пребывает в связанном состоянии со взвешенными частицами. Так, доли ХОП на грубой, тонкой фракциях взвешенных частиц и их водорастворимая доля в воде р. Днепр в 2013 г. составили соответственно 45, 22, 33%; в 2017 г. – 60, 11, 29%; в воде р. Днестр – 61, 12, 27%. В целом, всего около третьей части ХОП в данных водах находилось в водорастворимом состоянии.

В большинстве других речных вод водорастворимая часть ХОП оказалась несколько выше и составила около половины общего содержания (рис. 5). Так, водорастворимая доля ХОП в поверхностной воде рек Эбро [20], Сарно [21], Тибер [22], Перл [23], Янцзы [24] составляла соответственно 65, 53, 54, 58, 52%.

Показано, что в воде р. Днепр около трети ГХЦГ находится в водной фазе: в 2013 г. – 35%; в 2017 г. – 26%. В воде р. Днестр на долю водной фазы приходилось 28% общего содержания ГХЦГ. В большинстве других поверхностных вод пестициды данной группы пребывают преимущественно в водорастворимом состоянии. Например, в воде рек Эбро, Сарно, Тибер, Перл, Янцзы водорастворимая часть ГХЦГ составляла соответственно 99, 51, 49, 85, 55%.

Поскольку растворимость в воде соединений

группы ДДТ (0.003–0.1 мг/дм³) ниже, чем ГХЦГ (0.1–6.5 мг/дм³), в поверхностных водах большая их часть связана со взвешенными частицами. Водорастворимая доля этих пестицидов для рек Днепр и Днестр составляла соответственно 29 и 28%. Примерно такие же значения обнаружены для рек Эбро (37%), Перл (33%), Янцзы (38%).

Водорастворимые части ГХБ и гептахлора в поверхностной воде р. Днепр составляли соответственно 52 и 26%; р. Днестр – 27 и 18%. В воде р. Эбро водорастворимая доля ГХБ оказалась значительно выше (86%).

Итак, водорастворимые доли ХОП в поверхностной воде р. Днепр и Днестр несколько ниже, чем в других поверхностных водах мира. Это может быть объяснено высокой концентрацией взвешенных частиц органической природы в воде рек Днепр и Днестр, на которых гидрофобные соединения, в том числе ХОП, эффективно адсорбируются.

Дисперсно-фазовое распределение ПХБ в поверхностной воде.

Установлено, что в 2013 г. в поверхностной воде р. Днепр около половины ПХБ (49%) находилось в водной фазе. Доли ПХБ на грубой и тонкой фракциях взвешенных частиц составили соответственно 26 и 25% [15]. По данным за 2017 г. доли ПХБ на грубой, тонкой фракциях взвешенных частиц и их водорастворимая доля в поверхностной воде р. Днепр составили соответственно 60, 27 и 33%; в воде р. Днестр – 50, 18, 32%.

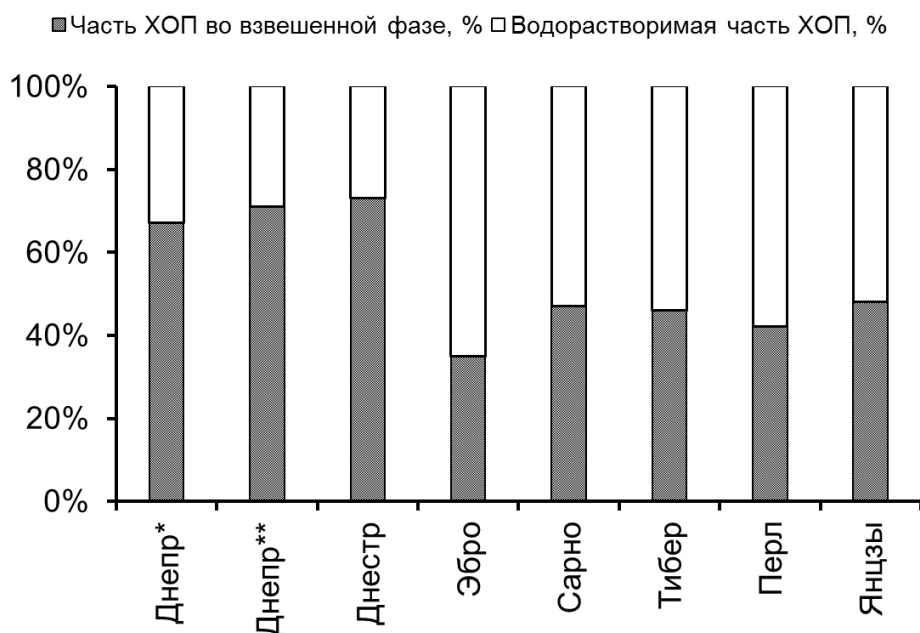


Рис. 5. Дисперсно-фазовое распределение ХОП в поверхностных водах (* – данные 2013 г.; ** – данные 2017 г.).

В соответствии с дисперсно-фазовым распределением ПХБ в поверхностных водах мира (рис.6) более половины ПХБ пребывало в связанном состоянии в воде рек Сарно [21], Тибер [22], Перл [27], озера Музель [18]. Водорастворимые доли ПХБ составляли в них соответственно 25, 16, 45, 35 %. В то же время в реках Эбро [20] и Янцзы [28] находились преимущественно (85–87 %) в водорастворимом состоянии. Такие расхождения в данных по дисперсно-фазовому распределению ПХБ связаны с влиянием многих природных факторов, к которым относятся солесодержание, щелочность, концентрация взвешенных частиц, их химическая природа и размер, pH среды, буферная емкость природной системы, содержание природных органических веществ (ГФК, белковоподобные вещества, высокомолекулярные углеводы), температура водной системы и др.

При этом для всех природных вод характерной является тенденция к понижению водорастворимой доли индивидуальных конгенов с повышением числа атомов хлора в молекуле.

Так, в поверхностной воде р. Днепр соединения с двумя-тремя атомами хлора находились преимущественно в водорастворимом состоянии. Это объясняется тем, что эти конгены имеют относительно высокую растворимость в воде. Наиболее распространенные тетра-, пента- и гекса-ПХБ распределялись между водной и взвешенной фазами приблизительно поровну, а

гепта-ПХБ, вследствие низкой растворимости в воде, были практически полностью связаны со взвешенными частицами. Аналогичная тенденция установлена для воды р. Сарно. Здесь около половины ди- и три-ПХБ находилось в водной фазе. Водорастворимая доля тетра-, пента- и гекса-ПХБ составила 25 %, а гепта-ПХБ находились преимущественно в связанном состоянии со взвешенными частицами, их водорастворимая часть составляет 16 %.

Дисперсно-фазовое распределение ПАУ в поверхностной воде.

В поверхностной воде р. Днепр около 2/3 ПАУ находится в связанном состоянии со взвешенными частицами [16, 17]. Так, доли ПАУ на грубой, тонкой фракциях взвешенных частиц и их водорастворимая часть в поверхностной воде р. Днепр в 2013 г. составили соответственно 22, 40, 38 %; в 2017 г. – 36, 32, 32 %. В воде р. Днестр 63 % ПАУ пребывали в растворимом состоянии. Доли ПАУ на грубой и тонкой фракциях взвешенных частиц составили соответственно 26 и 11 %.

В большинстве поверхностных вод $\geq 50\%$ находились в водорастворимом состоянии. Например, в воде рек Тибер [31], Хуанхэ [34], Артемовка [33], озера Маггиоре (Maggiore), Италия [38] водорастворимые доли ПАУ составляли соответственно 45, 70, 51, 85 %. Низкая доля растворенных ПАУ (16 %) установлена в поверхностной воде р. Далиао [36] (рис. 7).

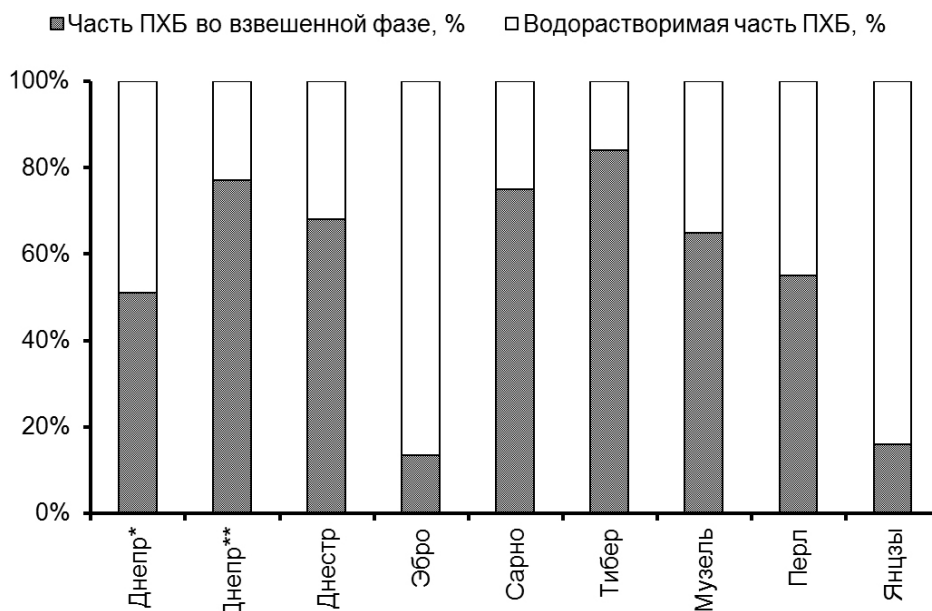


Рис. 6. Дисперсно-фазовое распределение ПХБ в поверхностных водах (* – данные 2013 г.; ** – данные 2017 г.).

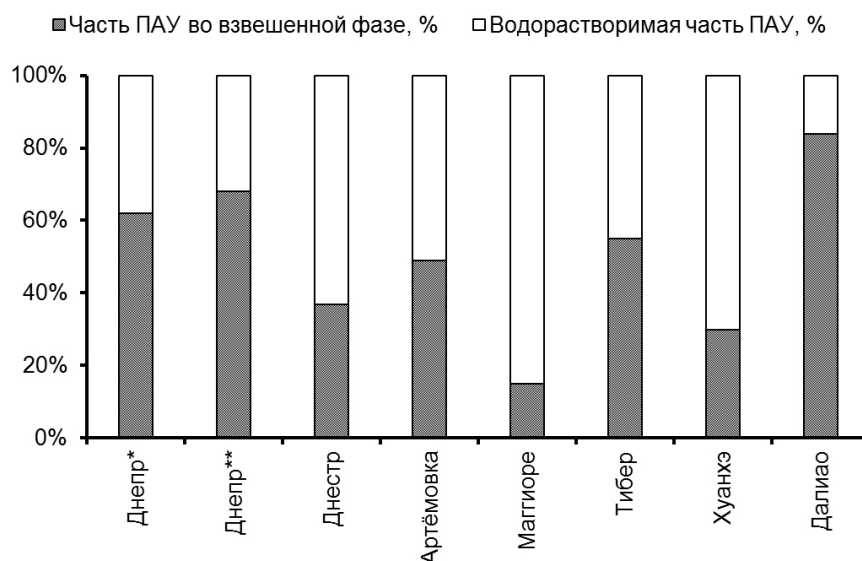


Рис. 7. Дисперсно-фазовое распределение ПАУ в поверхностных водах (* – данные 2013 г.; ** – данные 2017 г.).

Следует отметить, что водорастворимая доля индивидуальных ПАУ понижается с увеличением количества ароматических циклов в молекуле. Так, двухциклический нафталин в большинстве поверхностных вод находится в растворимом состоянии. Так, его доли в водной фазе рек Днепр и Тибер составляли соответственно 91 и 75 %. В то же время тяжелые пяти-, шестичиклические ПАУ в природной воде практически полностью связаны со взвешенными частицами. Например, их доля в водной фазе рек Днепр и Артёмовка составила соответственно 24 и 13 %.

Распределение органических экотоксикантов между тонкой и грубой фракциями взвешенных частиц.

В большинстве работ было исследовано дисперсно-фазовое распределение экотоксикантов между водной фазой и фракцией взвешенных частиц (>0.45 или 0.7 мкм). В исследованиях [14–17] установлено также распределение ХОП, ПХБ и ПАУ между тонкой (размер частиц >0.45 и <16 – 24 мкм) и грубой фракциями взвешенных частиц (>16 – 24 мкм) в поверхностной воде рек Днепр и Днестр (рис. 8).

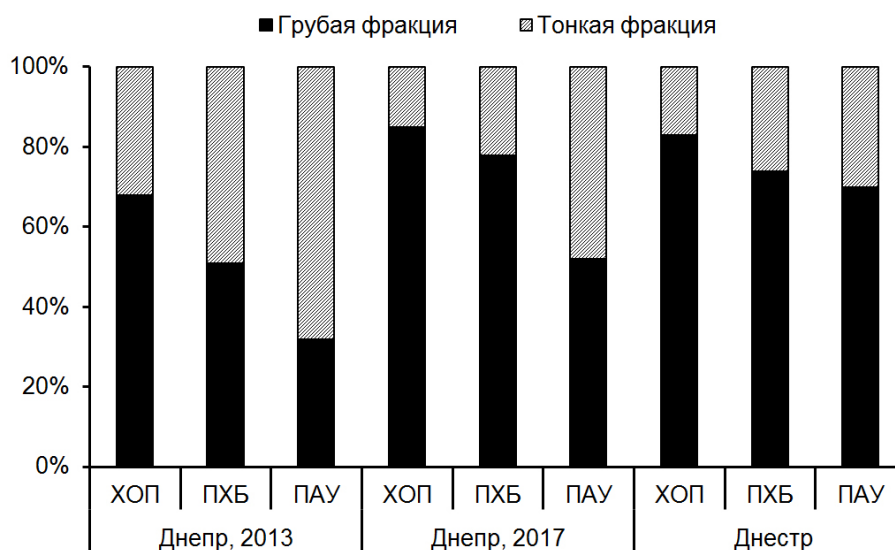


Рис. 8. Распределение органических экотоксикантов между тонкой и грубой фракциями взвешенных частиц в поверхностной воде рек Днепр и Днестр.

Во всех случаях доля экотоксикантов на грубой фракции взвешенных частиц уменьшалась в ряду ХОП > ПХБ > ПАУ. Отсюда можно сделать вывод о том, что ХОП более склонны к ассоциации с грубой фракцией частиц, а ПАУ, наоборот, – с мелкодисперсными взвешенными частицами. Эти результаты могут быть использованы при разработке эффективных систем очистки воды от данных соединений.

Также распределение ПХБ между разными фракциями взвешенных частиц представлено в публикации [18]. Концентрации ПХБ были установлены в трех фракциях взвешенных частиц: 0.7–2.7; 2.7–20; 20–200 мкм. Показано, что распределение между фракциями не является устойчивым и зависит от многих факторов. Так, в 2012 г. основная часть ПХБ находилась в составе фракции с размером частиц 20–200 мкм, но в 2013 г. доли всех фракций взвешенных частиц оказались примерно равными. Установлено, что концентрация органического вещества в разных фракциях взвешенных частиц определяет распределение ПХБ между ними.

Зависимость дисперсно-фазового распределения индивидуальных органических экотоксикантов от коэффициента их гидрофобности.

Дисперсно-фазовое распределение индивидуальных органических экотоксикантов обусловлено их физико-химическими свойствами, в том числе гидрофобностью, которая выражается в виде логарифма константы распределения в системе октанол/вода ($\log K_{o/w}$). Для поверхностной воды р. Днепр установлены корреляции между водорастворимой долей индивидуальных ХОП, ПХБ и ПАУ и коэффициентом их гидрофобности.

График зависимости среднего значения водорастворимой доли индивидуальных ХОП от коэффициента гидрофобности приведен на рис. 9.

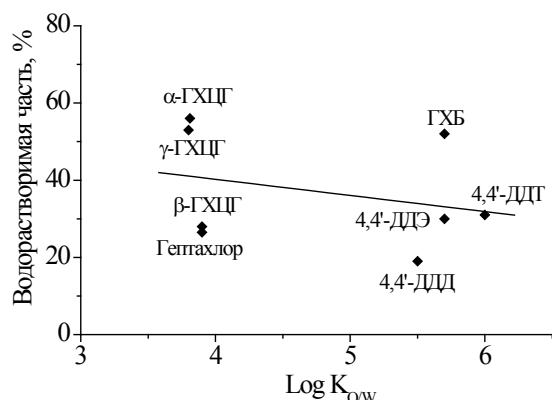


Рис. 9. Зависимость среднего значения водорастворимой части индивидуальных ХОП от $\log K_{o/w}$ ($r = -0.532$, $p = 0.219$, p – критерий вероятности).

При этом не была учтена водорастворимая доля ГХБ, который значительно отличается по своим свойствам от других ХОП. В целом, водорастворимая доля индивидуальных ХОП уменьшается при увеличении $\log K_{o/w}$, но коэффициент данной корреляции довольно низкий, поскольку в группу ХОП входят соединения разной химической природы, а также следует отметить, что установленная корреляция не является значимой.

Статистическая обработка данных проведена с использованием корреляционного анализа Пирсона программой Statistical Package for the Social Sciences version 19 (SPSS, Inc., IBM Company, Chicago, IL).

Более четкая достоверная значимая антибатная корреляция установлена между водорастворимой долей индивидуальных ПХБ и коэффициентом их гидрофобности (рис. 10), из которой следует, что исходя из значения коэффициента гидрофобности индивидуального соединения, можно приблизительно предвидеть его дисперсно-фазовое распределение.

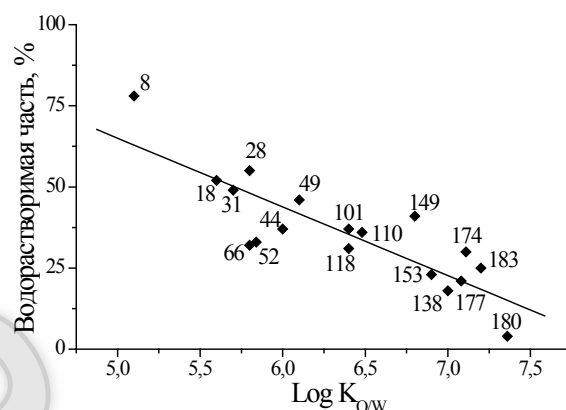


Рис. 10. Зависимость среднего значения водорастворимой части индивидуальных ПХБ от $\log K_{o/w}$ ($r = -0.846$, $p = 0.00001$).

На рис. 11 показана зависимость водорастворимой доли индивидуальных ПАУ от коэффициента их гидрофобности. Эта зависимость имеет высокий коэффициент корреляции, является значимой, поскольку критерий вероятности < 0.05. Установлена общая тенденция уменьшения водорастворимой доли от двух- до шестичислеческих ПАУ. Нафталин, который является двухциклическим ПАУ, по своим свойствам значительно отличается от других соединений и почти полностью пребывает в растворимом состоянии. Другие ПАУ являются близкими по своим физико-химическим свойствам, вследствие чего их водорастворимые доли оказались приблизительно равными.

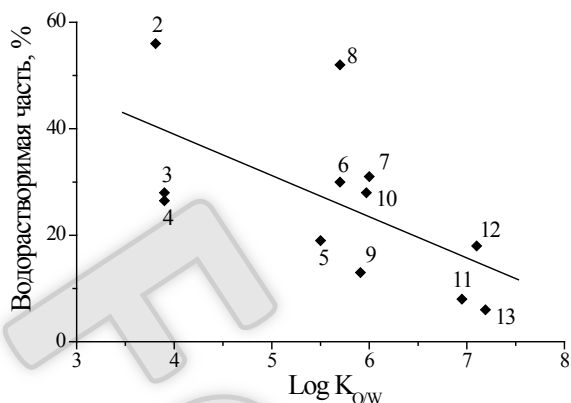


Рис. 11. Зависимость среднего значения водорастворимой части индивидуальных ПАУ от $\log K_{ow}$ ($r = -0.714$, $p = 0.006$). Цифрами обозначены названия ПАУ: 1 – нафталин; 2 – антрацен; 3 – фенатрен; 4 – пирен; 5 – флуорантен; 6 – бенз(b) флуорантен; 7 – бенз(k)флуорантен; 8 – хризен; 9 – бенз(a)антрацен; 10 – бенз(a)пирен; 11 – индено(1,2,3-cd)сирен; 12 – бенз(g,h,i)периллен; 13 – дибенз(a,h)антрацен.

Литература

1. Milyukin M.V., Goncharuk V.V. Chemical monitoring of organic ecotoxikants in water systems. Kyiv: Naukova dumka, 2016, 312 p.
2. Majstrenko V.N., Hamitov R.Z., Budnikov G.K. Ekologo-analiticheskij monitoring superekotoksikantov. M.: Himiya, 1996, 318 s.
3. Hagen P.E., Walls M.P. The Stockholm convention on persistent organic pollutants. *Natural Res. and Environ.* 2005, 19 (4), 49–52.
4. Zhang W., Jiang F., Ou J. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings Int. Acad. Ecol. and Environ. Sci.* 2011, 1(2), 125–144.
5. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор). Методы и объекты химического анализа. 2013, 8(2), 50–62.
6. Suntuo L.R., Shiu W.Y., Mackay D., Seiber J.N., Glofelfy D. Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1988, 103, 1–59.
7. Delle Site A. The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: a review of methods and data at ambient temperature. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1997, 26(1), 157–193.
8. Shiu W.Y., Mackay D. A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures, Henry's law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1986, 15(2), 911–929.
9. Gdaniec-Pietryka M., Wolska L., Namiesnik J. Physical speciation of polychlorinated biphenyls in the aquatic environment. *Trends in Anal. Chem.* 2007, 26(10), 1005–1012.

Выводы

Проанализированы данные об уровнях содержания и дисперсно-фазовом распределении ХОП, ПХБ и ПАУ в поверхностных речных водах Украины и других стран. Показано, что суммарные концентрации ХОП и ПХБ в большинстве поверхностных вод находятся на уровне от 1 до 100 нг/дм³, ПАУ – от 10 до 1000 нг/дм³. При этом в воде рек Украины (Днепр и Днестр) наблюдаются средние значения концентраций.

Установлено, что преимущественная часть ($\geq 50\%$) этих соединений в поверхностных водах находится в связанном состоянии со взвешенными частицами, хотя различия по их дисперсно-фазовому распределению между разными поверхностными водами являются существенными. На примере р.Днепр показано, что в поверхностной воде водорастворимая доля индивидуальных органических экотоксикантов снижается при повышении коэффициента их гидрофобности. Установлены соответствующие корреляции для разных классов соединений.

10. Lei Y.D., Chankalal R., Chan A., Wania F. Supercooled liquid vapor pressures of the polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data.* 2002, 47, 801–806.
11. Eastcott L., Shiu W.Y., Mackay D. Environmentally relevant physical-chemical properties of hydrocarbons: a review of data and development of simple correlations. *Oil Chem. Pollut.* 1988, 4, 191–216.
12. De Maagd P.G.J., ten Hulscher D.T.E.M., van den Heuvel H., Opperhuizen A., Sijm D.T.H.M. Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, 17(2), 251–257.
13. Sangster J. Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989, 18(3), 1111–1227.
14. Milyukin M.V., Gorban M.V. Monitoring and disperse-phase distribution of organochlorine pesticides in natural water. *Methods and Objects Chem. Anal.* 2016, 11(1), 25–30.
15. Milyukin M.V., Gorban M.V., Skrynnyk M.M. Monitoring and disperse-phase distribution of polychlorinated biphenyls in natural water. *Methods and Objects Chem. Anal.* 2016, 11(2), 99–105.
16. Milyukin M.V., Gorban M.V. Monitoring and disperse-phase distribution of light polycyclic aromatic hydrocarbons in natural water. *J. Chromatogr. Soc. (Ukr.)*. 2016, 16(1–4), 5–13.
17. Gorban M.V., Milyukin M.V. Physical forms of distribution of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in natural water of Dnieper river in Kyiv region. *Methods and Objects Chem. Anal.* 2017, 12(3), 145–151.
18. Nellier Y.-M., Perga M.-E., Cottin N., Fanget P., Naffrechoux E. Particle-dissolved partition of

polychlorinated biphenyls in high altitude alpine lakes. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 9620–9628.

19. Milyukin M.V., Gogoman I.V. Identifikatsiya i opredelenie hlororganicheskikh pestitsidov v prirodnoj vode bassejna r. Dnepr metodom gazovoj hromatografii / mass-spektrometrii. *Metody i ob»ekty himicheskogo analiza*. 2011, 6(4), 214–224.

20. Gomez-Gutierrez A.I., Jover E., Bodineau L., Albaiges J., Bayona J.M. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs. *Chemosphere*. 2006, 65, 224–236.

21. Montuori P., Cirillo T., Fasano E., Nardone A., Esposito F., Triassi M. Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide in water and sediment from Sarno River and Estuary, Southern Italy. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014, 21, 5023–5035.

22. Montuori P., Aurino S., Garzonio F., Triassi M. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk. *Sci. Total Environ.* 2016, 571, 1001–1016.

23. Guan Y.F., Wang J.Z., Ni H.G., Zeng E.Y. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, input source and environmental fate. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 618–624.

24. Tang Z., Yang Z., Shen Z., Niu J., Cai Y. Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from the Yangtze River catchment of Wuhan, China. *Environ. Monit. Assess.* 2008, 137, 427–439.

25. Kafizadeh F., Shiva A.H., Malekpour R., Azad H.N. Determination of organochlorine pesticide residues in water, sediments and fish from Lake Parishan, Iran. *World J. Fish Marine Sci.* 2012, 4(2), 150–154.

26. Malik A., Ojha P., Singh K.P. Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India) – a tributary of the Ganges River. *Environ. Monit. Assess.* 2009, 148, 421–435.

27. Chen M.-Y., Mei Y., Luo X.-J., Chen S.-J., Mai B.-X. The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China. *Marine Pollut. Bull.* 2011, 62, 29–35.

28. Zhang L., Shi S., Dong L., Zhang T., Zhou L., Huang Y. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China. *Chemosphere*. 2011, 85,

399–405.

29. Zhang Z.L., Huang J., Yu G., Hong H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environ. Pollut.* 2004, 130, 249–261.

30. Zhang S., Zhang Q., Darisaw S., Ehie O., Wang G. Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. *Chemosphere*. 2007, 66, 1057–1069.

31. Montuori P., Aurino S., Garzonio F., Sarnacchiaro P., Nardone A., Triassi M. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Sci. Total Environ.* 2016, 566–567, 1254–1267.

32. Nagy A., Szab J., Vass I. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube River and its tributaries, Hungary. *J. Environ. Sci. and Health.* 2014, 49, 1134–1141.

33. Chizhova T.L., Kudryashova Y.V., Prokuda N.A., Tischenko P.Y. Raspredelenie politsiklicheskih aromatcheskih uglevodorodov v vode, vzvesi i donnyh otlozheniyah ehstuariev rek zaliva Petra Velikogo. *Vestnik DVO RAN.* 2013, 6, 149–155.

34. Liu M., Feng J., Hu P., Tan L., Zhang X., Sun J. Spatial-temporal distributions, sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water and suspended particular matter from the upper reach of Huaihe River, China. *Ecol. Eng.* 2016, 95, 143–151.

35. Chen M., Yu M., Luo X., Chen S. The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China. *Marine Pollut. Bull.* 2011, 62, 29–35.

36. Zheng B., Wang L., Lei K., Nan B. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China. *Chemosphere*. 2016, 149, 91–100.

37. Malik A., Verma P., Singh A.K., Singh K.P. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India. *Environ. Monit. Assess.* 2011, 172, 529–545.

38. Olivella M.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy. *Chemosphere*. 2006, 63, 116–131.