

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

ГОРБАНЬ МАКСИМ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК [543.54+543.51:547.993]504.064.3:574.064

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

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Мілюкін Михайло Васильович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
заступник директора з наукової роботи

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, доцент
Сухарев Сергій Миколайович,
Державний вищий навчальний заклад
«Ужгородський національний університет»,
професор кафедри екології та охорони
навколишнього середовища

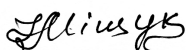
кандидат хімічних наук, професор
Кормош Жолт Олександрович,
Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки,
завідувач кафедри аналітичної хімії та
екотехнологій

Захист відбудеться « 27 » вересня 2018 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий « » серпня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук



Мішук Н.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 солубілізованому 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 СОЗ 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-РААГ-електрофорезу (Sodium Dodecyl Sulphate–Polyacrylamide Gel).

Наукова новизна отриманих результатів. Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше встановлено дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів на основі проведення моніторингу ХОП, ПХБ і ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в районі м. Києва, а саме:

- 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-7, ХАД-16;
 - проведено систематичний моніторинг індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ) у поверхневій воді р. Дніпро згідно розробленої схеми дослідження;
 - встановлено дисперсно-фазовий розподіл вказаних сполук у поверхневій воді р. Дніпро та виявлено, що більша частина ХОП і ПАВ та приблизно половина ПХБ знаходиться у зв'язаному стані з суспендованими частинками;
 - встановлено залежність дисперсно-фазового розподілу гідрофобних органічних сполук від їх фізико-хімічних властивостей, зокрема отримано 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 у подальших дослідженнях при розробці ефективних систем водоочистки, а також для оцінки біодоступності цих сполук та екологічної загрози, 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. Оpubліковані 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 (1 – Scopus), 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, містить 44 рисунки, 10 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, показано зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету і задачі дослідження, надано загальну характеристику роботи, показано наукову новизну та практичне значення роботи, наведено дані щодо апробації отриманих результатів та особистий внесок здобувача у виконання поставлених задач.

У першому розділі наведено критичний огляд літературних даних щодо моніторингу та дисперсно-фазового розподілу індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ) в природних водних системах. Наведено їх основні фізико-хімічні властивості, а саме значення розчинності у воді, коефіцієнту гідрофобності, тиску насиченого пару над твердим тілом, константи адсорбції Генрі. Показано, що в природних водах значна частка цих сполук знаходиться у зв'язаному стані із суспендованими частинками. При цьому дані щодо їх дисперсно-фазового розподілу в природних системах світу можуть суттєво різнитися між собою. Розглянуто питання залежності дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ксенобіотиків від їх фізико-хімічних властивостей, зокрема коефіцієнту гідрофобності.

У другому розділі представлено об'єкти дослідження та методики, які використовувалися для вирішення поставлених задач. На першому етапі роботи було досліджено процеси сорбції ХОП, ПХБ, ПАВ, сорбованих і солюбілізованих ГФК та неіоногенним ПАР Triton X-100, із модельних водних розчинів пористими полімерними сорбентами (ППС) амберлітами XAD,

полісорб-1 і Poros C₁₈. Методики проведення цих експериментів, детально описані в дисертації. На другому етапі роботи проведено моніторинг та встановлено дисперсно-фазовий розподіл ХОП, ПХБ, ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро. Застосована схема дослідження, яка наведена на рис. 1.

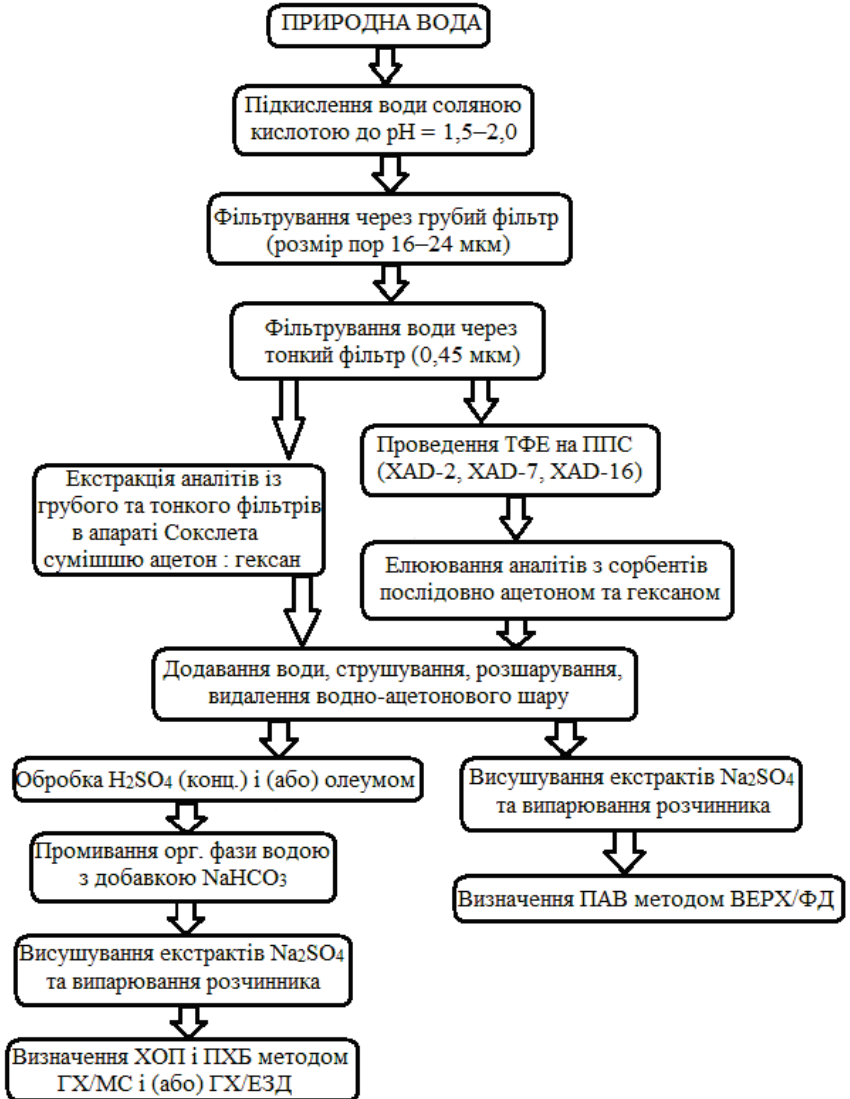


Рис. 1. Схема дослідження ХОП, ПХБ і ПАВ у природній воді.

Ця схема дозволяє визначати концентрації індивідуальних сполук цих класів на грубій і тонкій фракціях суспендованих частинок в природній воді та їх водорозчинну частку.

Підбір оптимальних умов концентрування органічних екотоксикантів з водних розчинів (розділ 3). Підбрано оптимальні умови проведення ТФЕ ХОП, ПХБ і ПАВ з природних вод, що вміщують підвищені концентрації ГФК і ПАР. До таких природних вод належить поверхнева вода р. Дніпро. Було проведено наступні експерименти по встановленню параметрів процесу концентрування ХОП і ПХБ, сорбованих ГФК, із модельних водних розчинів ППС (амберлітами ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010 та полісорбом-1): визначення проскоку насиченого водного розчину суміші ХОП на ППС; визначення проскоку насиченого водного розчину ГФК на ППС; визначення проскоку водного розчину ГФК з добавкою ХОП і ПХБ на ППС; елюювання сорбованих ГФК з амберлітів ХАД.

Молекулярно-масовий розподіл ГФК, які були виділені із басейну р. Дніпро та застосовані у наведених експериментальних дослідженнях, було охарактеризовано методами гель-проникної хроматографії та SDS-PAAG-електрофорезу. Показано, що використані ГФК вміщують речовини з молекулярною масою від 4 до 11 кДа.

Встановлено, що при середніх швидкостях пропускання модельних водних розчинів ($0,075 \text{ см}^3/\text{хв}$) через ППС проскок цільових сполук не перевищує 5–6, % мас. Результати визначення проскоку індивідуальних ХОП та ПХБ при концентруванні на амберлітах ХАД представлені в табл. 1 і 2.

Високий проскок аналітів (48, % мас.) був зафіксований лише в одному випадку при збільшенні швидкості пропускання модельного розчину до $7,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ (в 100 раз). Розроблено ефективну систему для елюювання сорбованих сполук, що складалася із наступних розчинників при їх послідовному пропусканні: ацетонітрил, метиленхлорид та розчин трифтороцтової кислоти (ТФОК) в метанолі масової концентрації 5 %. При цьому основний вміст (95–99, % мас.) ГФК десорбує ацетонітрил на протягом 5 хв, метиленхлорид видаляє незначну кількість ГФК, а залишок (близько 1–5, % мас.) видаляє розчин ТФОК в метанолі. Показано, що амберліти ХАД та полісорб-1 придатні для концентрування обмежено-летких органічних сполук, в тому числі ХОП і ПХБ, з природних та питних вод, що вміщують підвищені концентрації ГФК, при правильно вибраних умовах проведення процесу.

Також було встановлено закономірності процесу сорбції ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих неіоногеним 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. Отримано криві сорбції для реальних зразків ППС, які було приведено до однієї лінійної швидкості, що характерна для сорбента PoroS C₁₈ (рис. 2). Даний сорбент по зрівнянню з іншими характеризується найменшим часом досягнення рівноважного стану. Для кожної кривої розраховано відповідні коефіцієнти трансформації осі абсцис. Повільний вихід на плато у амберлітів ХАД свідчить про можливість

збільшення їх динамічної ємності шляхом зниження швидкості потоку.

Таблиця 1. – Оцінка проскоку ХОП при концентруванні на амберліті ХАD-1180 протягом 10 год ($v=0,075 \text{ см}^3/\text{хв}$, концентрація носія ГФК – $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$).

Пестицид	Характеристичні іони, m/z	t_R , хв	Концентрація С, $\text{мкг}/\text{дм}^3$		Проскок, % мас.
			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

Примітка: * – розшифровка сполук наведена в розділі 4, с. 8; t_R – час утримування на хроматограмі.

Таблиця 2. – 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 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, % мас.
			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

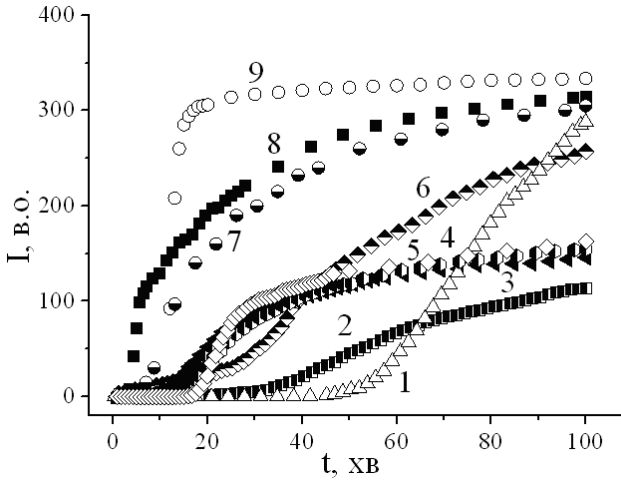


Рис. 2. Нормалізовані криві сорбції Triton X-100 із солюбілізованими ХОП, ПХБ і ПАВ відносно лінійної швидкості для сорбента Poros C₁₈: 1 – ХАД-1180, 2 – ХАД-2000, 3 – ХАД-16, 4 – ХАД-2, 5 – ХАД-7, 6 – ХАД-2010, 7 – ХАД-4, 8 – полісорб-1, 9 – Poros C₁₈.

В табл. 3 наведено отримані значення параметрів процесу сорбції ХОП, ПХБ і ПАВ, солюбілізованих Triton X-100, із водних розчинів ППС. Із значень сорбційної ємності випливає, 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.

Таблиця 3. – 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 max 100} , мг/см ³	tga
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
ХАД-4	1,15	4	9,5	14,3	16,6	92,9	6,4
ХАД-16	1,30	8	18	27,1	28,6	94,7	3,5
ХАД-2	1,23	9	21	31,6	31,6	97,5	2,2
ХАД-7	1,20	16	21,5	32,4	33,1	129,4	6,4
ХАД-2010	1,74	15	28	42,2	42,2	86,5	2,7
ХАД-2000	1,24	25	46,5	70,8	69,3	149,4	1,6
ХАД-1180	2,88	47	59	88,9	90,4	88,2	2,9

Примітка: K_T – коефіцієнт трансформації; t₀ – 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 max 100} – сорбційна ємність через 100 хв; tga – швидкість процесу на початковій ділянці сорбційної кривої.

В цілому, всі досліджувані сорбенти характеризуються достатньою сорбційною ємністю і здатні до концентрування органічних екоотоксикантів 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. Дніпро були використані сорбенти ХАД-2, ХАД-7, ХАД-16, які володіють оптимальною сорбційною ємністю та характеризуються середньою кінетикою протікання процесу.

Моніторинг і дисперсно-фазовий розподіл хлорорганічних пестицидів у природній воді (розділ 4). В рамках дослідження виконано встановлення рівнів вмісту індивідуальних ХОП (α -гексахлорциклогексан (ГХЦГ), β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, гексахлорбензол (ГХБ), гептахлор, альдрин, 4,4'-дихлордифенілдихлоретилен (ДДЕ), 4,4'-дихлордифенілдихлоретан (ДДД), 4,4'-дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ)) в зразках поверхневої води р. Дніпро, відібраних в районі м. Києва в 6 точках моніторингу. Основні дані щодо моніторингу ХОП, а також ПХБ і ПАВ, були отримані за 2011–2013 рр. (рис. 3, наведено дані моніторингу пестицидів в точках відбору 2 і 3).

Дослідження по визначенню органічних екоотоксикантів було продовжено протягом 2014–2017 рр. в точці моніторингу 3. За результатами моніторингу загальна концентрація ХОП складала 1,4–17,1 нг/дм³. У більшості зразків переважали сполуки груп ГХЦГ і ДДТ. Їх концентрації становили відповідно 0–6,43 та 1,26–15,76 нг/дм³. Зафіксовано високі рівні вмісту 4,4'-ДДД (0,09–11,60 нг/дм³), які в деяких зразках значно перевищували концентрації метаболітів 4,4'-ДДЕ та 4,4'-ДДД, що може свідчити про недавнє надходження даного пестициду у водне середовище басейну р. Дніпро. Серед ізомерів ГХЦГ переважали β -ГХЦГ і γ -ГХЦГ. Їх концентрації становили відповідно 0,11–5,75 і 0,49–2,10 нг/дм³. Концентрації гептахлору та ГХБ виявилися незначними (< 1 нг/дм³). Альдрин був ідентифікований лише в одному зразку води.

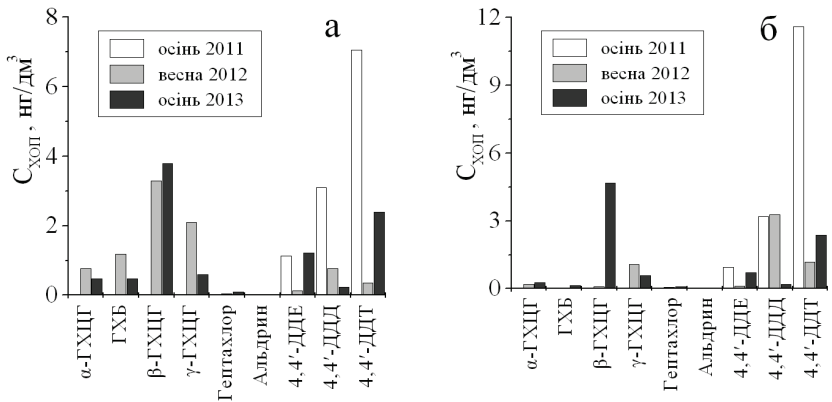


Рис. 3. Концентрації індивідуальних ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в точках моніторингу (а – 2, б – 3) за 2011–2013 рр.

На рис. 4 представлені дані щодо сумарного вмісту ХОП у поверхневій воді р. Дніпро за 2011–2017 рр. Показано, що загальний вміст ХОП за даний період часу суттєво не змінився і становив, в середньому, близько 10 нг/дм³.

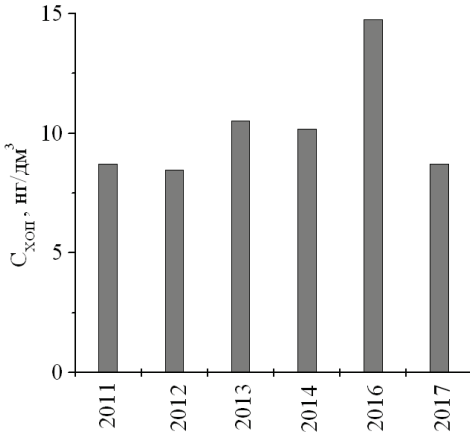


Рис. 4. Середні сумарні концентрації ХОП у поверхневій воді р. Дніпро за 2011–2017 рр.

Також було встановлено розподіл індивідуальних ХОП між водною фазою, тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм) в зразках води, відібраних у 2013 та 2017 рр.

На рис. 5 наведено дисперсно-фазовий розподіл ХОП в зразку води із точки 3 за 2013 та 2017 рр. Зафіксовано, що більша частка ХОП у природній воді знаходиться у зв'язаному стані із суспендованими частинками.

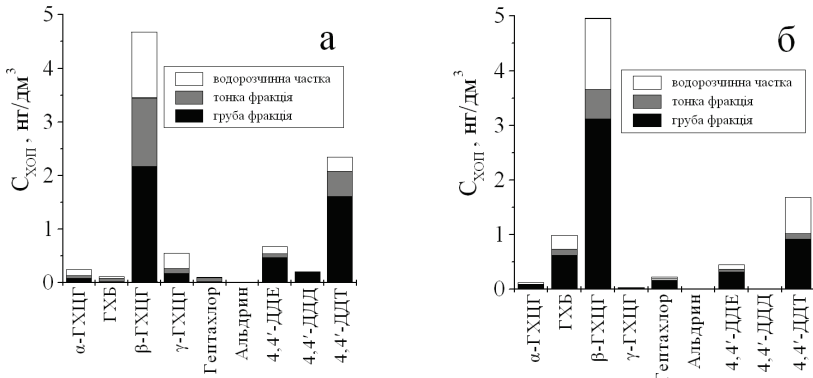


Рис. 5. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ХОП у поверхневій воді р. Дніпро в точці моніторингу 3 (а – 2013, б – 2017 рр.).

В табл. 4 наведено значення коефіцієнту гідрофобності (усереднене значення за літературними даними) індивідуальних пестицидів та середнє значення їх водорозчинної частки, розраховане по даним 2013 та 2017 рр.

Водорозчинні частки (середнє значення, % мас.) індивідуальних сполук

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). Показана загальна тенденція зменшення водорозчинної частки пестицидів при збільшенні коефіцієнту їх гідрофобності $\log K_{o/w}$ (рис. 6). Достовірної кореляції не встановлено, оскільки до групи ХОП належать сполуки різної хімічної природи, а також слід відмітити, що вона не є значимою. Статистична обробка даних проведена з використанням кореляційного аналізу Пірсона програмою Statistical Package for the Social Sciences version 19 (SPSS, Inc., IBM Company, Chicago, IL). Сумарні частки ХОП на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та їх водорозчинна частка склали в середньому відповідно 45, 22 і 33, % мас.

Таблиця 4. – 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

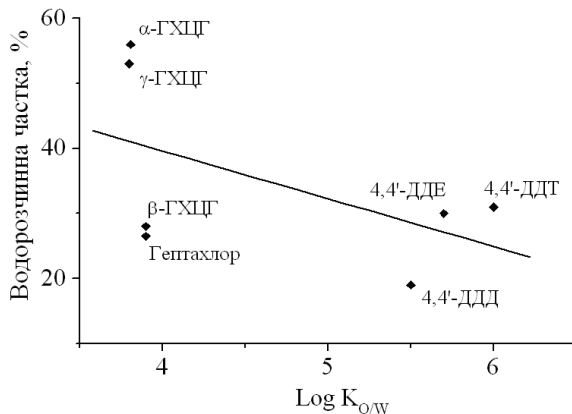


Рис. 6. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ХОП від $\log K_{o/w}$ ($r = -0,532$, r – коефіцієнт кореляції, $p = 0,219$, p – критерій ймовірності; не враховано ГХБ).

Моніторинг і дисперсно-фазовий розподіл поліхлорованих біфенілів у природній воді (розділ 5). Встановлено рівні вмісту 29 індивідуальних конгенерів ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро. Загальна концентрація сполук даного класу знаходилась в межах від 2,8 до 57,2 нг/дм³.

Серед індивідуальних конгенерів найвищі концентрації були зафіксовані для 2,2',4,5'-тетра-ПХБ; 2,2',3,4',5',6-гекса-ПХБ; 2,2',4,4',5,5'-гекса-ПХБ (рис. 7).

В цілому, переважали сполуки 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. Частки ди-, три- і гепта-ПХБ виявилися незначними і становили відповідно, в середньому, 3, 8, 2, % мас.

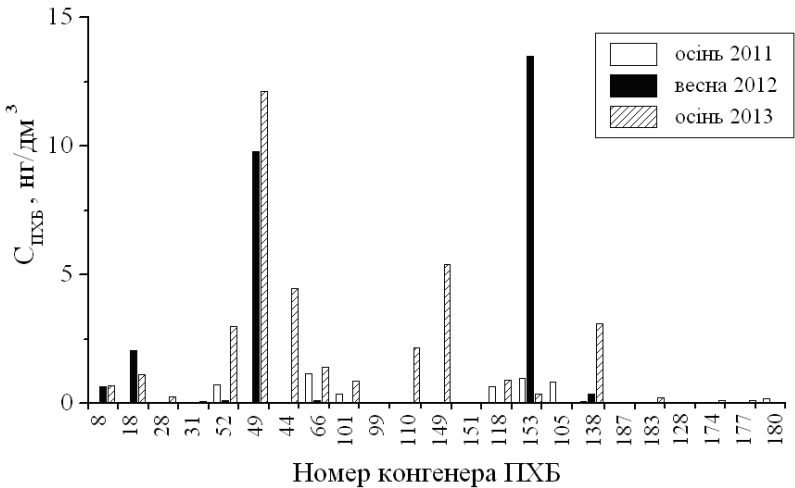


Рис. 7. Концентрації індивідуальних ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро в точці моніторингу 5 за 2011–2013 рр.

Високі сумарні концентрації ПХБ (≥ 40 нг/дм³) були 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 (рис. 8). Зафіксовані рівні вмісту ПХБ в поверхневій воді р. Дніпро є середніми в світовому масштабі.

Встановлено дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПХБ в зразках води, відібраних у 2013 та 2017 рр. У водорозчинному стані знаходилося близько половини ПХБ (в середньому – 49, % мас.). Середні частки ПХБ на грубій і тонкій фракціях становили відповідно 26 і 25, % мас. Показано, що дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних конгенерів ПХБ залежить від числа атомів хлору в молекулі.

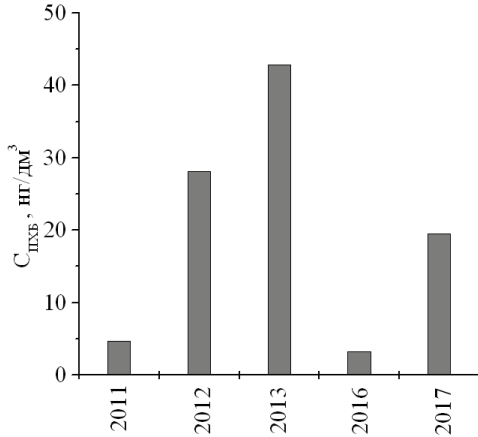


Рис. 8. Середні сумарні концентрації ПХБ у в поверхневій воді р. Дніпро за 2011–2017 рр.

Так, сполуки 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 (рис. 9).

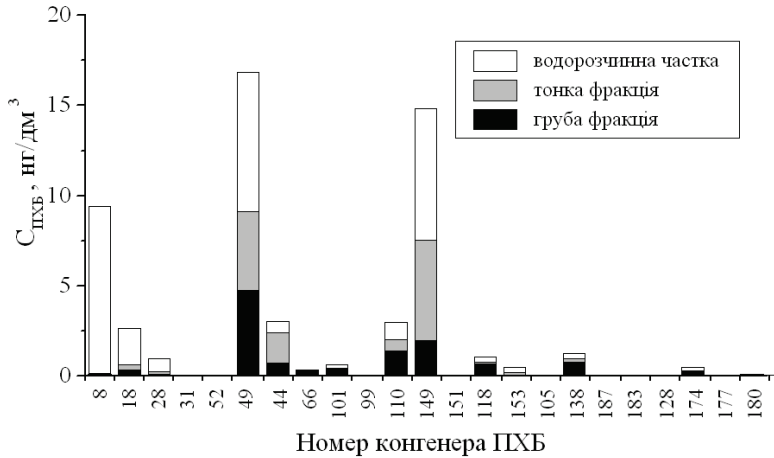


Рис. 9. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПХБ у поверхневій воді р. Дніпро в точці моніторингу 2 за 2013 р.

В табл. 5 наведено значення коефіцієнту гідрофобності (усереднене значення за літературними даними) індивідуальних конгенерів ПХБ та середні значення їх водорозчинної частки, розраховане по даним 2013 та 2017 рр. Встановлено чітку достовірну значиму антибатну кореляцію між водорозчинною часткою індивідуальних ПХБ та коефіцієнтом їх гідрофобності ($\log K_{o/w}$), яка наведена на рис. 10. Коефіцієнт кореляції даної залежності

дорівнює $r=-0,846$, а критерій ймовірності $p=0,00001$. Таким чином, виходячи із значення коефіцієнту гідрофобності індивідуальної сполуки можна приблизно передбачити її дисперсно-фазовий розподіл.

Таблиця 5. – Значення коефіцієнту гідрофобності ($\log K_{o/w}$) та водорозчинної частки індивідуальних конгенерів ПХБ

Назва ПХБ	$\log K_{o/w}$	Водорозчинна частка ПХБ (середнє значення), % мас.
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	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	18
ПХБ 177	7,08	21
ПХБ 174	7,11	30
ПХБ 183	7,2	25
ПХБ 180	7,36	4

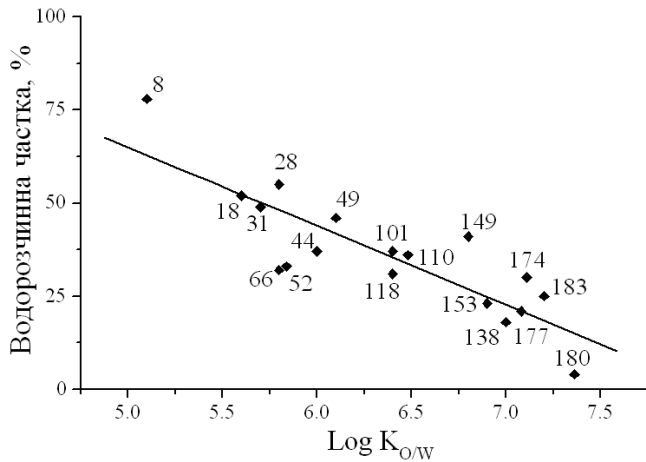


Рис. 10. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних конгенерів ПХБ від $\log K_{o/w}$ ($r=-0,846$, $p=0,00001$).

Моніторинг і дисперсно-фазовий розподіл поліциклічних ароматичних вуглеводнів у природній воді (розділ 6). Визначено рівні вмісту 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-сд)пірен, дибенз(а,һ)антрацен, бенз(ɡ,һ,і)перилен) у поверхневій воді р. Дніпро. Загальна концентрація ПАВ знаходилась в межах від 7,5 до 378,6 нг/дм³.

Оскільки важкі (п'яти- і шестициклічні) ПАВ є набагато токсичнішими ніж легкі (двох-, трьох- і чотирихциклічні), їх розглядали окремо. Сумарні концентрації легких та важких ПАВ склали відповідно 5,5–287,4 і 1,9–91,2 нг/дм³. Серед легких ПАВ переважали нафталін, фенантрен та флуорантен (рис. 11,а). Їх концентрації досягали рівня відповідно 194,5; 142,5; 55,7 нг/дм³. Концентрації аценафтилену, аценафтену, флуорену виявились низькими (< 2 нг/дм³), причому ці сполуки не були детектовані приблизно в 1/4 досліджуваних зразків. Рівні вмісту антрацену, пірену, бенз(а)антрацену, хризену займали проміжне значення і нараховували відповідно 0,2–12,0; 0,1–2,3; 0,1–20,8; 0,1–20,5 нг/дм³.

Серед важких ПАВ превалював бенз(ɡ,һ,і)перилен. Його концентрація становила 0,1–87,6 нг/дм³. Високі рівні вмісту даної сполуки відносно інших ПАВ є характерними для природних водних систем у великих містах, що пов'язано з інтенсивним транспортним рухом. Рівні вмісту інших важких ПАВ не перевищували 5 нг/дм³ (рис. 11,б). Концентрації бенз(а)пірену та дибенз(а,һ)антрацену, найбільш токсичних сполук даної групи, склали відповідно 0,05–0,85 та 0,09–1,56 нг/дм³.

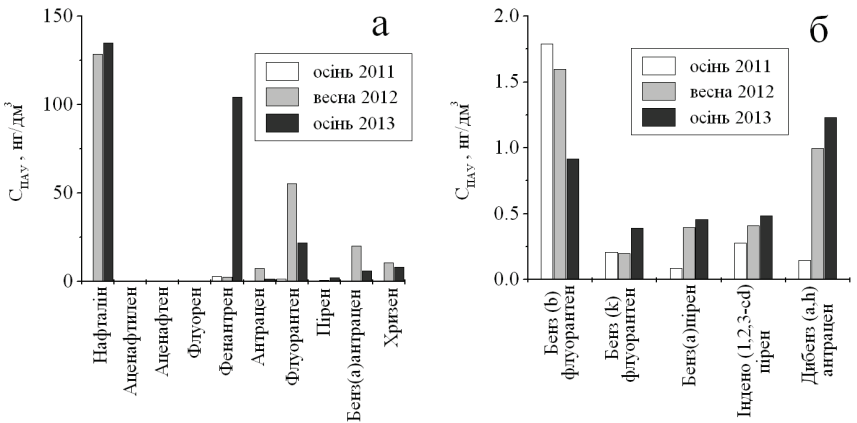


Рис. 11. Рівні вмісту індивідуальних легких (а) та важких (б) ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в тоці моніторингу 3 за 2011–2013 рр.

Із аналізу співвідношення індивідуальних ПАВ у природній воді можливо

отримати деякі відомості про джерело забруднення. Для більшості проаналізованих 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, що викликана процесами горіння органічних речовин (вугілля, деревини, нафтопродуктів та інших). Проте в зразках, відібраних восени 2013 р., співвідношення антрацен / (антрацен+пірен) склало $< 0,1$, що може свідчити про те, що надходження ПАВ у воду р. Дніпро пов'язане з витоком нафтопродуктів.

В цілому, рівні вмісту ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро виявилися приблизно на порядок вищими ніж ХОП і ПХБ. Високі загальні концентрації ПАВ (≥ 200 нг/дм^3) були зафіксовані в 2012, 2013 та 2017 рр. Низькі рівні вмісту (≤ 15 нг/дм^3) спостерігалися в 2011 та 2014 рр. (рис. 12). Отримані результати було порівняно з літературними даними щодо рівнів вмісту ПАВ в інших природних водних системах світу. Показано, що в річках Азії, зокрема Китаю, концентрації ПАВ значно вищі та в деяких випадках перевищують значення 1 мкг/дм^3 .

Визначено та проаналізовано дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних ПАВ в зразках води, відібраних у 2013 та 2017 рр. Розраховано, що частки ПАВ на грубій, тонкій фракціях суспендованих частинок та 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.

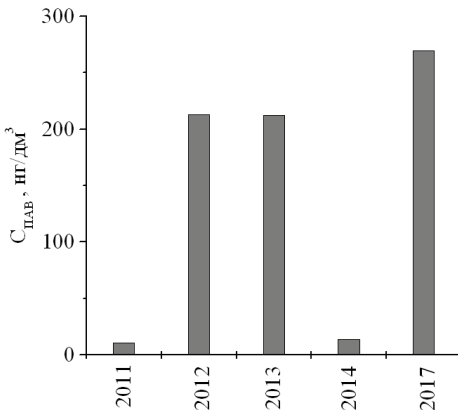


Рис. 12. Середні сумарні концентрації ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро за 2011–2017 рр.

Серед індивідуальних ПАВ лише нафталін знаходився переважно у водній фазі. Водорозчинні частки інших ПАВ не перевищували 35 , % мас. (рис. 13).

Слід відмітити, що більша частина суспендованих ПАВ знаходилася на тонкій фракції частинок ($> 0,45$ і $< 16\text{--}24$ мкм).

Таким чином, показано, що саме мікродисперсні частинки найбільш активно беруть участь в переносі даних сполук у водних системах.

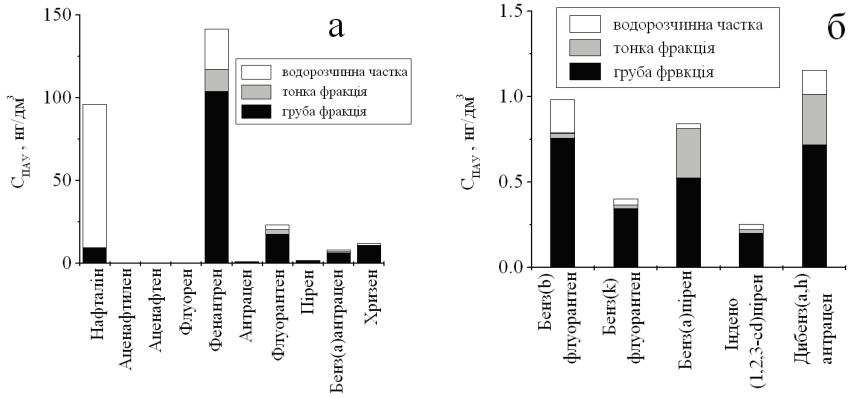


Рис. 13. Дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних легких (а) ПАВ та важких (б) ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро в точці моніторингу 3.

В табл. 6 наведено значення коефіцієнту гідрофобності (усереднене значення за літературними даними) індивідуальних ПАВ та середнє значення їх водорозчинної частки, розраховане по даним 2013 та 2017 рр.

Таблиця 6. – 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
Фенантрєн	4,57	17
Пірен	5,18	23
Флуорантен	5,22	12
Бенз(б)флуорантен	5,75	12
Бенз(к)флуорантен	5,78	7
Хризєн	5,79	28
Бенз(а)антрацен	5,91	13
Бенз(а)пірен	5,97	28
Індєно(1,2,3-сd)пірен	6,95	8
Бенз(г,н,і)перилєн	7,1	18
Дибєнз(а,н)антрацен	7,19	6

На рис. 14 показано залежність водорозчинної частки індивідуальних ПАВ від коефіцієнту їх гідрофобності. Дана залежність має високий коефіцієнт кореляції, є значимою, оскільки критерій ймовірності $< 0,05$. Встановлена загальна тенденція зменшення водорозчинної частки від двох- до

шестициклічних ПАВ. Нафталін, який є двоциклічним ПАВ, за своїми властивостями значно відрізняється від інших сполук і майже повністю перебуває у водорозчинному стані. Інші ПАВ є близькими за своїми фізико-хімічними властивостями, внаслідок чого їх водорозчинні частки виявилися приблизно рівними.

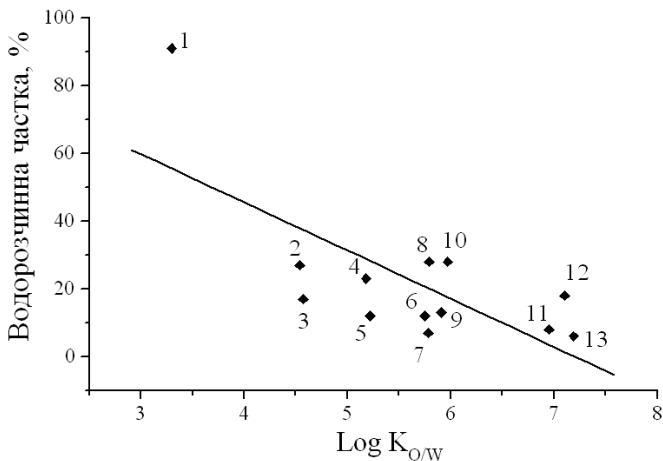


Рис. 14. Залежність середнього значення водорозчинної частки індивідуальних ПАВ від $\log K_{ow}$. Цифрами позначено назви ПАВ: 1 – нафталін, 2 – антрацен, 3 – фенантрен, 4 – пірен, 5 – флуорантен, 6 – бенз(b)флуорантен, 7 – бенз(k)флуорантен, 8 – хризен, 9 – бенз(a)антрацен, 10 – бенз(a)пірен, 11 –індено(1,2,3-cd)пірен, 12 – бенз(g,h,i)перилен, 13 – дибенз(a,h)антрацен ($r = -0,714$, $p=0,006$).

Таким чином, у природній воді дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних екотоксикантів значно відрізняється. Показано, що менш гідрофобні сполуки знаходяться переважно у розчинному стані, більш гідрофобні – 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 солубілізованому 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 $r > 0,05$ ($r = -0,532$, $r = 0,219$); для ПАВ кореляція є значимою, тому що $r < 0,05$ ($r = -0,714$, $r = 0,006$); для ПХБ отримана більш чітка обернено пропорційна залежність водорозчинної частки індивідуальних конгенерів від $\log K_{o/w}$, яка є значимою (коефіцієнт даної кореляції $r = -0,846$, $r = 0,00001$, що значно менше критерія ймовірності $r < 0,05$).

Список опублікованих праць здобувача за темою дисертації:

1. Милюкин М. Концентрирование хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислот в водных растворах 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, солиобилизованных 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. Милюкин 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. Милюкин М.В. Концентрирование органических экотоксикантов на носителе TRITON X-100 из водных растворов пористыми полимерными сорбентами / М.В. Милюкин, **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. Милокин // 82nd Intern. scientific conf. 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. Милокин // 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 Europ. Cong. on Food – Food Science for Well-being: 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 углеводов в природной воде / **М.В. Горбань**, М.В. Милокин // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії. Сучасні тенденції 2016 (Київ, Україна, 18–22 жовтня 2016 р.). – Київ, 2016. – С. 42.

15. Милокин М. Химический мониторинг и дисперсно-фазовое распределение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и полициклических ароматических углеводов в природной воде р. Днепр / М. Милокин, **Горбань М.**, Скринник М. // Матеріали II 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 поліциклічних ароматичних вуглеводнів у природній воді / **М. Горбань**, М. Мілюкін // Збірник наукових праць XVI 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. Милокин // 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. Милокин // Тези доповідей III 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] Учасць у проведінні експериментів, в узагальненні отриманих результатів та оформленні тез доповідей.

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.

По розробленій схемі дослідження органічних екотоксикантів у водних системах проведено моніторинг індивідуальних сполук трьох класів органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ, ПАВ) у поверхневій воді р. Дніпро протягом 2011–2017 рр., а також встановлено їх дисперсно-фазовий розподіл між водною фазою, тонкою фракцією (розмір частинок $> 0,45$ і < 16 – 24 мкм) та грубою фракцією (> 16 – 24 мкм) суспендованих частинок.

Загальні концентрації ХОП, ПХБ і ПАВ склали відповідно 1,4–17,1; 2,8–57,2; 7,5–378,6 нг/дм³. Наведені рівні вмісту є середніми в світовому масштабі. Серед індивідуальних ХОП переважали сполуки груп ГХЦГ і ДДТ. Їх концентрації становили відповідно 0–6,43 та 1,26–15,76 нг/дм³. Визначено високі рівні вмісту 4,4'-ДДТ (0,09–11,60 нг/дм³), що може свідчити про нещодавній надходження даного пестициду у водне середовище басейну р. Дніпро. Серед індивідуальних ПХБ превалювали сполуки з числом атомів хлору від чотирьох до шести, а із пріоритетних ПАВ найвищі рівні вмісту були відзначені для нафталіну, фенантрени та флуорантену.

Встановлено, що у поверхневій воді р. Дніпро > 50 , % мас. органічних екотоксикантів знаходиться у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Середні водорозчинні частки ХОП, ПХБ і ПАВ склали відповідно 33, 49 та 38, % мас. На частки грубої і тонкої фракції суспендованих частинок припало в середньому відповідно 45, 26, 22 та 22, 25, 40, % мас. ХОП, ПХБ і ПАВ. Серед індивідуальних сполук лише α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ГХБ, ди- і три-ПХБ та нафталін знаходилися переважно у водній фазі. Водорозчинні частки інших органічних екотоксикантів не перевищували 50, % мас. Рівні вмісту 4,4'-ДДД, гепта-ПХБ, фенантрени, флуорантену, бенз(b)флуорантену, бенз(k)флуорантену, бенз(a)антрацену, індено(1,2,3-cd)пірену, бенз(g,h,i)перилени та дибенз(a,h)антрацену виявилися незначними (≤ 20 , % мас.).

Показано, що дисперсно-фазовий розподіл індивідуальних сполук залежить від їх фізико-хімічних властивостей, зокрема логарифму константи розподілу в системі октанол/вода $\log K_{o/w}$ (коефіцієнту гідрофобності). В усіх випадках для ХОП, ПХБ і ПАВ встановлена загальна тенденція зменшення водорозчинної частки індивідуальних сполук при збільшенні коефіцієнту гідрофобності. Для ПХБ і ПАВ знайдені чіткі обернено пропорційні залежності водорозчинної частки індивідуальних сполук від $\log K_{o/w}$, які є значимими. Таким чином, знаючи коефіцієнт гідрофобності сполуки, можна оцінити її дисперсно-фазовий розподіл.

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

Горбань М.В. Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение органических экотоксикантов в природной воде. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2018.

По разработанной схеме исследования органических экотоксикантов в водных системах проведен мониторинг индивидуальных соединений трех классов органических экотоксикантов (ХОП, ПХБ, ПАУ) в поверхностной воде р. Днепр на протяжении 2011–2017 гг., а также установлено их дисперсно-фазовое распределение между водной фазой, тонкой фракцией (размер частиц > 0,45 и < 16–24 мкм) и грубой фракцией (> 16–24 мкм) взвешенных частиц.

Общие концентрации ХОП, ПХБ и ПАУ составили соответственно 1,4–17,1; 2,8–57,2; 7,5–378,6 нг/дм³. Указанные уровни содержания являются средними в мировом масштабе. Среди индивидуальных ХОП преобладали соединения групп ГХЦГ и ДДТ. Их концентрации составляли соответственно 0–6,43 и 1,26–15,76 нг/дм³. Были определены высокие уровни содержания 4,4'-ДДТ (0,09–11,60 нг/дм³), что может свидетельствовать о недавнем поступлении данного пестицида в водную среду бассейна р. Днепр. Среди индивидуальных ПХБ превалировали соединения с числом атомов хлора от четырех до шести, а из приоритетных ПАУ наиболее высокие уровни содержания были отмечены для нафталина, фенантрена и флуорантена.

Установлено, что в поверхностной воде р. Днепр > 50, % мас. органических экотоксикантов находится в связанном состоянии со взвешенными частицами. Средние водорастворимые части ХОП, ПХБ и ПАУ составили соответственно 33, 49 и 38, % мас. На грубую и тонкую фракции взвешенных частиц приходилось в среднем соответственно 45, 26, 22 и 22, 25, 40, % мас. ХОП, ПХБ и ПАУ. Среди индивидуальных соединений только α-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, ГХБ, ди- и три-ПХБ, а также нафталин находились преимущественно в водной фазе. Водорастворимые части других органических экотоксикантов не превышали 50, % мас. Уровни содержания 4,4'-ДДД, гепта-ПХБ, фенантрена, флуорантена, бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена, бенз(a)антрацена, индено(1,2,3-cd)пирена, бенз(g,h,i)перилена и дибенз(a,h)антрацена оказались незначительными (≤ 20, % мас.).

Показано, что дисперсно-фазовое распределение индивидуальных соединений зависит от их физико-химических свойств, в том числе от логарифма константы распределения в системе октанол/вода $\log K_{o/w}$ (коэффициента гидрофобности). Во всех случаях для ХОП, ПХБ и ПАУ установлена общая тенденция уменьшения водорастворимой части индивидуальных соединений при увеличении коэффициента гидрофобности. Для ПХБ и ПАУ найдены четкие обратно пропорциональные зависимости водорастворимой части соединений от $\log K_{o/w}$, которые являются значимыми. Таким образом, учитывая коэффициент гидрофобности соединения, можно оценить его дисперсно-фазовое распределение.

Ключевые слова: органические экотоксиканты, СОЗ, ХОП, ПХБ, ПАУ,

мониторинг, дисперсно-фазовое распределение, коэффициент гидрофобности, ТФЭ, амберлиты XAD, природная вода, р. Днепр, ГХ/МС, ГХ/ЭЗД, ВЭЖХ/ФД.

Gorban M.V. Monitoring and disperse-phase distribution of the organic ecotoxics 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.

By the developed scheme of investigation of organic ecotoxics in water systems monitoring of the individual compounds of three classes of the organic ecotoxics (organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)) in surface water of the Dnipro River was carried out during 2011–2017 years, and their disperse-phase distribution between water phase, fine and rough fractions of suspended particles was established.

Total concentrations of OCPs, PCBs, PAHs accounted for 1,4–17,1; 2,8–57,2; 7,5–378,6 ng/dm³, respectively. Indicated levels are medium-sized on a global scale. HCHs and DDTs were dominated among the individual OCPs. Their concentrations accounted for 0–6,43 and 1,26–15,76 ng/dm³, respectively. High levels of 4,4'-DDT (0,09–11,60 ng/dm³) were recorded. This fact may reflect a recent emission of this pesticide to the basin of the Dnipro River. Among the individual PCBs compounds with number of chlorine atoms 4–6 were prevailed. Among the priority PAHs the highest levels were established for naphthalene, phenanthrene and fluoranthene.

It was recorded that in surface water of the Dnipro River > 50, % mass of the organic ecotoxics are associated with suspended particles. Average water-soluble parts of OCPs, PCBs and PAHs accounted for 33, 49, 38, % mass, respectively. Parts of OCPs, PCBs and PAHs on the rough and fine fractions of suspended particles were numbered 45, 26, 22, % mass; 22, 25, 40, % mass. Among the individual compounds only α -HCHs, γ -HCHs, HCB, PCBs with number of chlorine atoms two or three, and naphthalene are found predominantly in water phase. Water-soluble parts of other organic ecotoxics do not exceed 50, % mass. Parts of 4,4'-DDD, hepta-PCBs, phenanthrene, fluoranthene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(g,h,i)perylene and dybenzo(a,h)anthracene are not significant (≤ 20 , % mass).

It was showed that disperse-phase distribution of individual compounds depends on their physico-chemical properties, including octanol-water partition constant $\log K_{o/w}$ (coefficient of hydrophobicity). In all cases of OCPs, PCBs and PAHs general trend of a reduction of water-soluble parts with an increase coefficient of hydrophobicity was 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. Thus, taking into account coefficient of hydrophobicity of compound, it may evaluate its disperse-phase distribution.

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

Підп. до друку 16.08.2018. Формат 60×90¹/₁₆. Папір. офс. Гарнітура “Таймс”. Друк. офс.
Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Зам. 384.

Віддруковано у ТОВ-Видавництві “ЛОГОС” із оригіналів автора.
Свідоцтво про внесення суб’єкта видавничої справи Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції серія ДК № 201 від 27.09.2000 р.
01030, Київ-30, вул. Богдана Хмельницького, 10, тел. 235-60-03