

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНО-ФАЗОВОГО РОЗПОДІЛУ ОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ У ПРИРОДНИХ ВОДНИХ СИСТЕМАХ

Горбань М., Мілюкін М.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
бул. акад. Вернадського, 42, м. Київ, Україна, 03142
m_milyukin@ukr.net

Результати комплексного багаторічного дослідження по визначенню концентрацій та дисперсно-фазового розподілу органічних екотоксикантів, а саме хлорорганічних пестицидів (ХОП), поліхлорованих біфенілів (ПХБ) та поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), в поверхневій воді р. Дніпро наведено в статтях [1, 2]. На прикладі р. Дніпро встановлено антибатну кореляцію між водорозчинною часткою ХОП, ПХБ і ПАВ та логарифмом константи розподілу в системі октанол / вода (коефіцієнтом гідрофобності).

В роботі [3] проаналізовано дані щодо дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ХОП, ПХБ і ПАВ у водах різних річкових систем світу. Показано, що в усіх річкових системах водорозчинна частка індивідуальних органічних екотоксикантів зменшується при підвищенні коефіцієнту їх гідрофобності. Встановлено відповідні залежності та проведено їх статистичну обробку. Для більшості водних систем наведені кореляції є значимими, чіткими та достовірними. З цього випливає, що коефіцієнт гідрофобності сполуки є важливим показником, за допомогою якого можна оцінити її дисперсно-фазовий розподіл. Результати визначення дисперсно-фазового розподілу у воді р. Ельба, що наведені в публікації [4], практично співпали з відповідними результатами для р. Дніпро, що пов'язано з близькими фізико-хімічними характеристиками цих водних систем.

Якби значення коефіцієнту гідрофобності було б єдиним фактором, що впливає на розподіл екотоксикантів у воді, всі кореляції були б чіткими і достовірними та співпадали між собою. Насправді, на дисперсно-фазовий розподіл ХОП, ПХБ та ПАВ впливає багато природних факторів, до яких належать солоність, лужність води, концентрація суспендованих частинок, їх хімічна природа і розмір, рН середовища, буферна ємність природної системи, вміст природних органічних речовин (гумінові та фульвокислоти, білковоподібні речовини, синтетичні поверхнево-активні речовини, високомолекулярні вуглеводи), температура водної системи та інші.

В даній роботі розглянуто вплив деяких параметрів водної системи на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у природних водних системах. Так, було встановлено та проаналізовано взаємозв'язок між дисперсно-фазовим розподілом ХОП, ПХБ і ПАВ у воді і такими показниками як хімічне споживання кисню (ХСК), окисник – перманганат калію; біологічне споживання кисню (БСК); сума важких металів (Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb).

На рис. 1 наведена залежність загальної водорозчинної частки ХОП, ПХБ і ПАВ від значення ХСК у воді. Як відомо, ХСК є показником, що характеризує вміст органічних сполук у воді. Встановлено, що водорозчинна частка органічних екотоксикантів у воді зменшується при збільшенні вмісту органічних сполук у воді.

Виконано статистичну обробку результатів з використанням кореляційного аналізу Пірсона програмою Statistical Package for the Social Sciences version 19 (SPSS, Inc., IBM Company, Chicago, IL), зокрема розраховано значення коефіцієнту кореляції (r) та критерію ймовірності (p). Як відомо, кореляція вважається достовірною, якщо виконується умова $p < 0.05$.

Найбільш чітка та достовірна кореляція встановлена для ПХБ. У випадку ХОП та ПАВ кореляції є менш чіткими та недостовірними.

Наведені кореляції можна пояснити тим, що органічні екотоксиканти характеризуються високою спорідненістю до органічних речовин, тому у водних системах вони адсорбуються переважно на суспендованих частинках органічної природи, в тому числі на колоїдних та високомолекулярних частинках. Якщо органічних сполук у воді мало, то ХОП, ПХБ та ПАВ ні з чим зв'язатися і вони перебувають переважно у водорозчинному стані. У протилежному випадку органічні екотоксиканти знаходяться переважно у зв'язаному стані із суспендованими частинками.

Звідси випливає, що у таких водних системах основним переносником та джерелом забруднення ХОП, ПХБ та ПАВ є суспендовані частинки органічної природи, звідки вони можуть або потрапляти та накопичуватися в осаді або дифундувати назад у водну фазу.

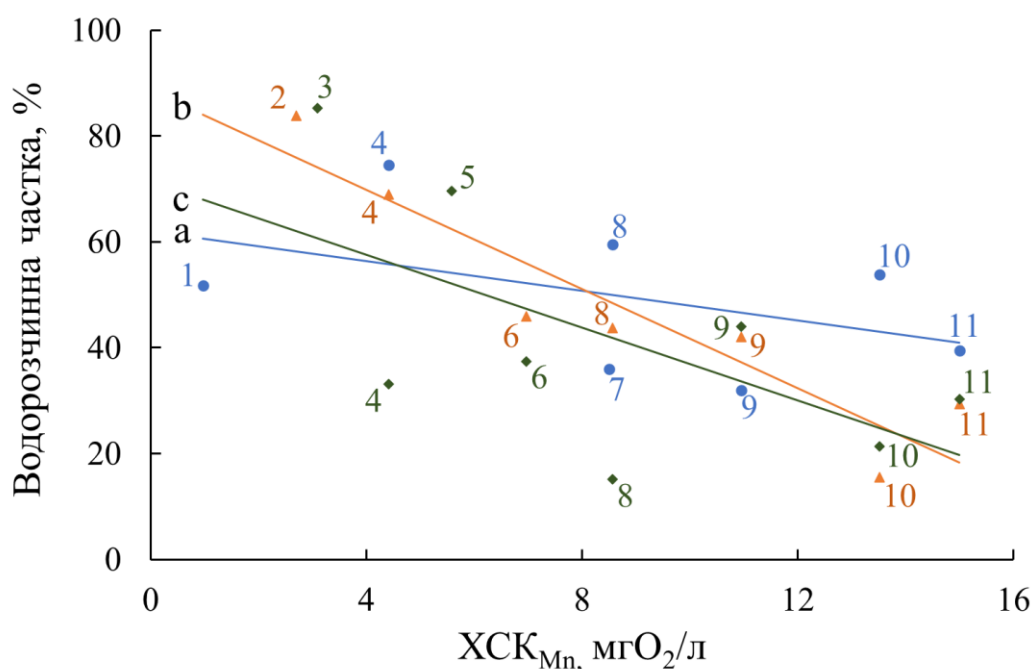


Рис. 1. Залежність середнього значення водорозчинної частки ХОП (а), $r = 0.4649$, $p = 0.3055$, ПХБ (б), $r = 0.9306$, $p = 0.0047$, ПАВ (в), $r = 0.6183$, $p = 0.1119$, від ХСК в природній воді, окисник – перманганат калію. Назви водних систем позначені цифрами: 1 – затока Сяньшань Східнокитайського моря, 2 – дельта р. Янцзи, 3 – дельта р. Дунай, 4 – дельта р. Чжуцзян, 5 – р. Хуанхе, 6 – річки регіону Шанхай, 7 – р. Цзиньцзян, 8 – р. Даліао, 9 – р. Дніпро, 10 – р. Тибр, 11 – р. Ельба.

На рис. 2 наведена залежність загальної водорозчинної частки ХОП, ПХБ і ПАВ

від значення БСК у воді. БСК є одним з важливих критеріїв рівня забруднення водойми, що визначає кількість легкоокиснюваних органічних речовин у воді. Як бачимо, спостерігається аналогічна тенденція до зменшення водорозчинної частки органічних екотоксикантів при зростанні БСК. У випадку ПХБ та ПАВ зафіксовано чіткі достовірні кореляції. Для ХОП встановлено такий самий тренд, проте кореляція має низький коефіцієнт та не є достовірною.

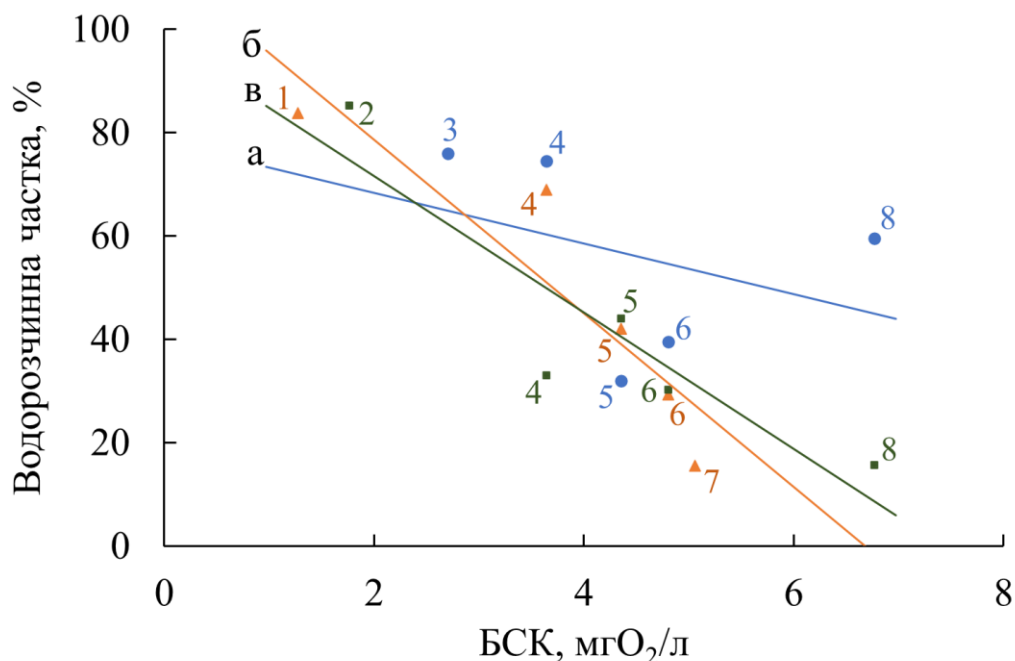


Рис. 2. Залежність середнього значення водорозчинної частки ХОП (а), $r = -0.3720$, $p = 0.5376$, ПХБ (б), $r = -0.9140$, $p = 0.0299$, ПАВ (в), $r = -0.9107$, $p = 0.0316$, від БСК в природній воді. Назви водних систем позначені цифрами: 1 – дельта р. Янцзи, 2 – дельта р. Дунай, 3 – лагуна Ріа-Формоза, 4 – дельта р. Чжуцзян, 5 – р. Дніпро, 6 – р. Ельба, 7 – р. Тибр, 8 – р. Даліао.

Розглянемо залежність сумарної водорозчинної частки органічних екотоксикантів від загальної суми важких металів на рис. 3. Як видно, для ХОП чіткої кореляції не виявлено, спостерігається лише незначне зменшення їх водорозчинної частки при збільшенні концентрації важких металів. Для ПХБ та ПАВ зафіксовано чіткі достовірні кореляції.

З наведених результатів випливає, що високі значення ХСК, БСК та суми важких металів свідчать про низьку водорозчинну частку ХОП, ПХБ та ПАВ. Якщо вода характеризується низьким вмістом органічних сполук та важких металів, то органічні екотоксиканти перебувають в основному у водорозчинному стані. Ці результати можуть бути корисними при розробці ефективних систем водоочистки, а також для оцінки біодоступності цих сполук та екологічної загрози, яку вони можуть створювати.

В роботі проаналізовано вплив таких показників, як ХСК, БСК та загальна сума важких металів, на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у

поверхневій воді. При цьому було використано дані для 12 водних систем. Показано, що загальні водорозчинні частки ХОП, ПХБ та ПАВ у воді зменшуються при зростанні значення ХСК, БСК та суми важких металів, таких як Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb. Встановлено відповідні залежності та проведено їх статистичну обробку. Із 9 наведених кореляцій 4 є чіткими та достовірними, одна наближається до відповідних параметрів.

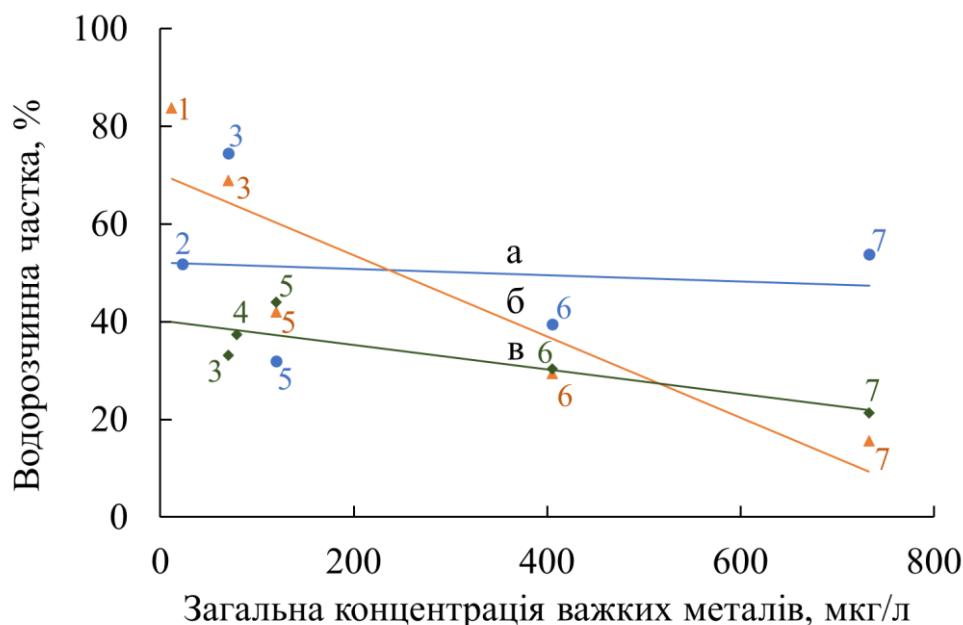


Рис. 3. Залежність середнього значення водорозчинної частки ХОП (а), $r = -0.1183$, $p = 0.8497$, ПХБ (б), $r = -0.8897$, $p = 0.0433$, ПАВ (в), $r = -0.8567$, $p = 0.0637$, від загальної концентрації важких металів (Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb) в природній воді. Назви водних систем позначені цифрами: 1 – дельта р. Янцзи, 2 – затока Сяньшань Східнокитайського моря, 3 – дельта р. Чжуцзян, 4 – річки регіону Шанхай, 5 – р. Дніпро, 6 – р. Ельба, 7 – р. Тибр.

Література:

1. Milyukin M.V., Gorban M.V., Skrynnyk M.M. Monitoring and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface river water and suspended particulate matter // *Methods and objects of chemical analysis*. – 2019. – Vol. 14, N 3. – P. 117–129.
2. Milyukin M.V., Gorban M.V. Concentrations and regularities of disperse-phase distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in natural water // *Mediterranean Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 11, N 1. – P. 32–42.
3. Milyukin M.V., Gorban M.V. Patterns of the disperse-phase distribution of organic ecotoxicants in the water of the world river systems // *Methods and objects of chemical analysis*. – 2022. – Vol. 17, N 3. – P. 133–140.
4. Heemken O.P., Stachel B., Theobald N., Wenclawiak B.W. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 2000. – Vol. 38. – P. 11–31.