

Monitoring and Disperse-phase Distribution of Organochlorine Pesticides in Natural Water

M.V. Milyukin*, M.V. Gorban

A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadsky Blvd. 42, Kyiv, Ukraine, 03680; *e-mail: m_milyukin@mail.ru

Received: April 17, 2016; Accepted: June 08, 2016

DOI: 10.17721/moca.2016.25-30

Monitoring of organochlorine pesticides (OCPs) was carried out and disperse-phase distribution of them was studied in natural water from Dnieper River in Kiev region during the period between 2011 and 2013 years. Total concentration of OCPs (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, HCB, heptachlor, aldrin, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT) range from 1.4 to 17.1 ng/dm³. Concentrations of compounds of groups of HCH and DDT are situated in intervals respectively: 1.42–6.43 ng/dm³; 1.26–15.76 ng/dm³.

It was indicated that dominant part of OCPs is associated with suspended particles: 16–25% — at thin and 37–52% — at rough fractions. The dissolved fraction of OCPs is accounted only 24–38%.

Keywords: natural water, organochlorine pesticides, monitoring, disperse-phase distribution, GC/MC, GC/ECD, Dnieper River

Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение хлор-органических пестицидов в природной воде

М.В. Милюкин*, М.В. Горбань

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, бул. акад. Вернадского 42, Киев, Украина, 03680; *e-mail: m_milyukin@mail.ru

Поступила: 17 апреля 2016 г; Принята: 08 июня 2016 г

DOI: 10.17721/moca.2016.25-30

Проведен мониторинг хлорорганических пестицидов (ХОП), а также изучено их дисперсно-фазовое распределение, в природной воде р. Днепр в районе г. Киева за период 2011–2013 г.г. Общая концентрация ХОП (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ГХБ, гептахлор, альдрин, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ) составляет 1.4–17.1 нг/дм³. Концентрации соединений групп ГХЦГ и ДДТ находятся соответственно в интервалах: 1.42–6.43 нг/дм³; 1.26–15.76 нг/дм³. Показано, что основная часть ХОП пребывает в связанном состоянии с взвешенными частицами: 16–25% — на тонкой и 37–52% — на грубой фракциях. В водорастворимом состоянии содержится всего 24–38% ХОП.

Ключевые слова: природная вода, хлорорганические пестициды, мониторинг, дисперсно-фазовое распределение, ГХ/МС, ГХ/ЭЗД, р. Днепр

Хлорорганические пестициды (ХОП) — это органические вещества, которые обладают чрезвычайно высокой токсичностью, способностью к биоаккумуляции и персистентностью в окружающей среде. Согласно Стокгольмской конвенции, принятой в 2001 году, такие ХОП как ДДТ, хлордан, гептахлор, гексахлорбензол, токсафен, альдрин, дильдрин, эндрин и мирекс отнесены к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ), а их производство и применение запрещено за исключением некоторых пунктов. Учитывая наличие в Украине большого количества заброшенных складов, в которых хранятся запрещенные к применению ХОП, возникает необходимость постоянного мониторинга этих соединений в окружающей среде. К сожалению, на сегодня данные об уровнях содержания ХОП

в объектах водной среды бассейна р. Днепр существенно ограничены [1].

Поскольку ХОП находятся в природных водах в низких концентрациях — на уровне $1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ г/дм³, возникает необходимость их предварительного концентрирования. Наиболее эффективным способом концентрирования является твердофазная экстракция на пористых полимерных сорбентах (ППС). Работы по концентрированию ХОП методом твердофазной экстракции, представленные в монографии [1], продолжены, и результаты последних исследований приведены в статьях [2, 3]. Проведен модельный эксперимент по концентрированию ХОП, ассоциированных с гуминовыми и фульвокислотами (ГФК), на ППС-амберлитах XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010 и

Polysorb-1 [2]. На модельных системах исследован процесс концентрирования ХОП, солибилизованных неионогенным поверхностно-активным веществом (ПАВ) Triton X-100 ППС — XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010, а также Polysorb-1 и Poros C₁₈ [3]. Показано, что данные сорбенты пригодны для концентрирования ХОП из природных вод, содержащих повышенные концентрации ГФК и антропогенных ПАВ. При выборе сорбентов для концентрирования ХОП необходимо учитывать кинетику сорбции данного класса соединений на них.

По своим физико-химическим свойствам ХОП являются неполярными ограниченно-летучими органическими соединениями. По данным [4] их физико-химические свойства находятся в следующих интервалах: растворимость в воде — $7 \cdot 10^{-5}$ –31.4 мг/дм³, логарифм коэффициента распределения в системе октанол/вода — 3–6.9, константа Генри — 0.033–839.37 Па·м³/моль, давление насыщенного пара — $2 \cdot 10^{-5}$ –4 Па. В связи с этим, в природной воде значительная часть ХОП ассоциируется с взвешенными частицами и ГФК, солибилизуется антропогенными ПАВ, которые содержатся в воде.

В последнее время в литературе помимо уровней общего содержания СОЗ уделяется большое внимание дисперсно-фазовому распределению токсических органических веществ, в том числе, ХОП, в различных водных системах. Так, в работах [5–11] изучено распределение ХОП между водной фазой и взвешенными частицами в речных водах. В литературе приведены данные аналогичных исследований для морских [12, 13], сточных [14] и подземных вод [15]. В статье [16] проанализировано влияние дисперсно-фазового распределения ХОП на их биоаккумуляцию моллюсками. Изучение распределения ХОП между водной фазой и фракцией взвешенных частиц в природной воде [5] показало, что большая часть ГХЦГ, 55–94 %, находится в водорастворимом состоянии; в то же время 84–90 % ДДТ пребывает в связанном состоянии с взвешенными частицами. Аналогичные результаты были получены в работе [6]. Здесь суммарные концентрации изомеров ГХЦГ и ДДТ составляли соответственно: 3.5–23.8 нг/дм³ и 0.1–5.1 нг/дм³ — в водной фазе; 2.5–13.7 нг/дм³ и 0.5–5.5 нг/дм³ — во фракции взвешенных частиц. Концентрации остальных ХОП (гептахлор, альдрин, дильдрин, эндрин, α -эндосульфат, β -эндосульфат, гептахлорэпоксид А, гептахлорэпоксид В, метоксихлор) во фракции взвешенных частиц оказались немного выше, чем в водной фазе. На распределение ХОП между водной фазой и фракцией взвешенных частиц могут влиять такие характеристики воды как солесодержание, содержание органической составляющей во взвешенных частицах и общее

содержание взвешенных частиц в воде [7, 8]. В Украине работы по изучению дисперсно-фазового распределения ХОП в природных водах не проводились.

Цель данного исследования — проведение мониторинга ХОП (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ГХБ, гептахлор, альдрин, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ) в природной воде р. Днепр в районе г. Киева, а также изучение дисперсно-фазового распределения этих соединений между водной фазой (истинно водорастворимое состояние), тонкой фракцией взвешенных частиц (размер частиц >0.45 и <16–24 мкм) и грубой фракцией взвешенных частиц (размер частиц >16–24 мкм).

Экспериментальная часть

Отбор проб природной воды проводили в р. Днепр (вдоль левого берега) в районе г. Киева осенью 2011 г., весной 2012 г., осенью 2013 г. При этом точки мониторинга 1–4, 6 находились вдоль побережья Дарницкого района, точка мониторинга 5 располагалась выше по реке напротив г. Вышгорода.

Определенный объем (5 дм³) природной воды пропускали последовательно через грубый (16–24 мкм), тонкий (0.45 мкм) фильтры и пористый полимерный сорбент XAD-2 или обращенно-фазный сорбент C₁₈. После проведения фильтрации грубый и тонкий фильтры высушивали до воздушно-сухого состояния. Грубые фильтры гомогенизировали и гомогенизаты помещали в аппарат Сокслета для экстракции органических соединений с грубого фильтра. Тонкие фильтры не гомогенизировали, после высушивания помещали в аппарат Сокслета для экстракции органических соединений с тонкого фильтра.

Экстракцию органических соединений, которые были сорбированы на грубых взвешенных частицах (грубый фильтр) и на тонких взвешенных частицах (тонкий фильтр), проводили смесью органических растворителей ацетон/гексан в соотношении 1:1 объемом 140 см³ в аппарате Сокслета в течение 16 ч.

Элюирование органических соединений с сорбентов XAD-2 или C₁₈ выполняли последовательно ацетоном и гексаном в соотношении 1:1 и объемом 140 см³. Объем элюата (экстракта) составлял 140 см³.

К ацетон-гексановым растворам экстрагированных ХОП добавляли 70 см³ воды. После интенсивного встряхивания и последующего разделения, водно-ацетоновый слой удаляли.

Для удаления мешающих органических соединений гексановый раствор с экстрагированными ХОП обрабатывали концентрированной H₂SO₄ и (или) олеумом.

Очищенный гексановый раствор ХОП отмывали от остатка кислоты тремя порциями по 30 см³ MilliQ Water с добавкой NaHCO₃ массовой концентрации 3 %.

После этого гексановый раствор ХОП высушивали свежeproкаленным Na_2SO_4 , упаривали до определенного объема и аликвотную часть конечного экстракта (1 μl) вводили в инжектор газового хроматографа.

Идентификацию и определение ХОП в концентратах природной воды проводили методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) на приборе Agilent GC 6890N/MSD 5975I и ГХ на приборе Hewlett-Packard HP5890 Series II с ГХ/ЭЗД HP G1223 согласно разработанных методик, которые подробно описаны в монографии [1].

Результаты и их обсуждение

Мониторинг ХОП в природной воде бассейна

р. Днепр.

В рамках исследования выполнено определение ХОП (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ГХБ, гептахлор, альдрин, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ) в образцах природной воды р. Днепр в районе г. Киева из 6 точек отбора, причем данные получены для образцов из точек 1–5 (осень 2011 г. и весна 2012 г.) и дополнительно для образцов из точек 2, 3, 5, 6 (осень 2013 г.).

На рис. 1 представлены уровни содержания исследованных индивидуальных пестицидов в природной воде р. Днепр в точках мониторинга за 2011–2013 г.г. (точка 1 — рис. 1.1, 2 — рис. 1.2, 3 — рис. 1.3, 4 — рис. 1.4, 5 — рис. 1.5, 6 — рис. 1.6).

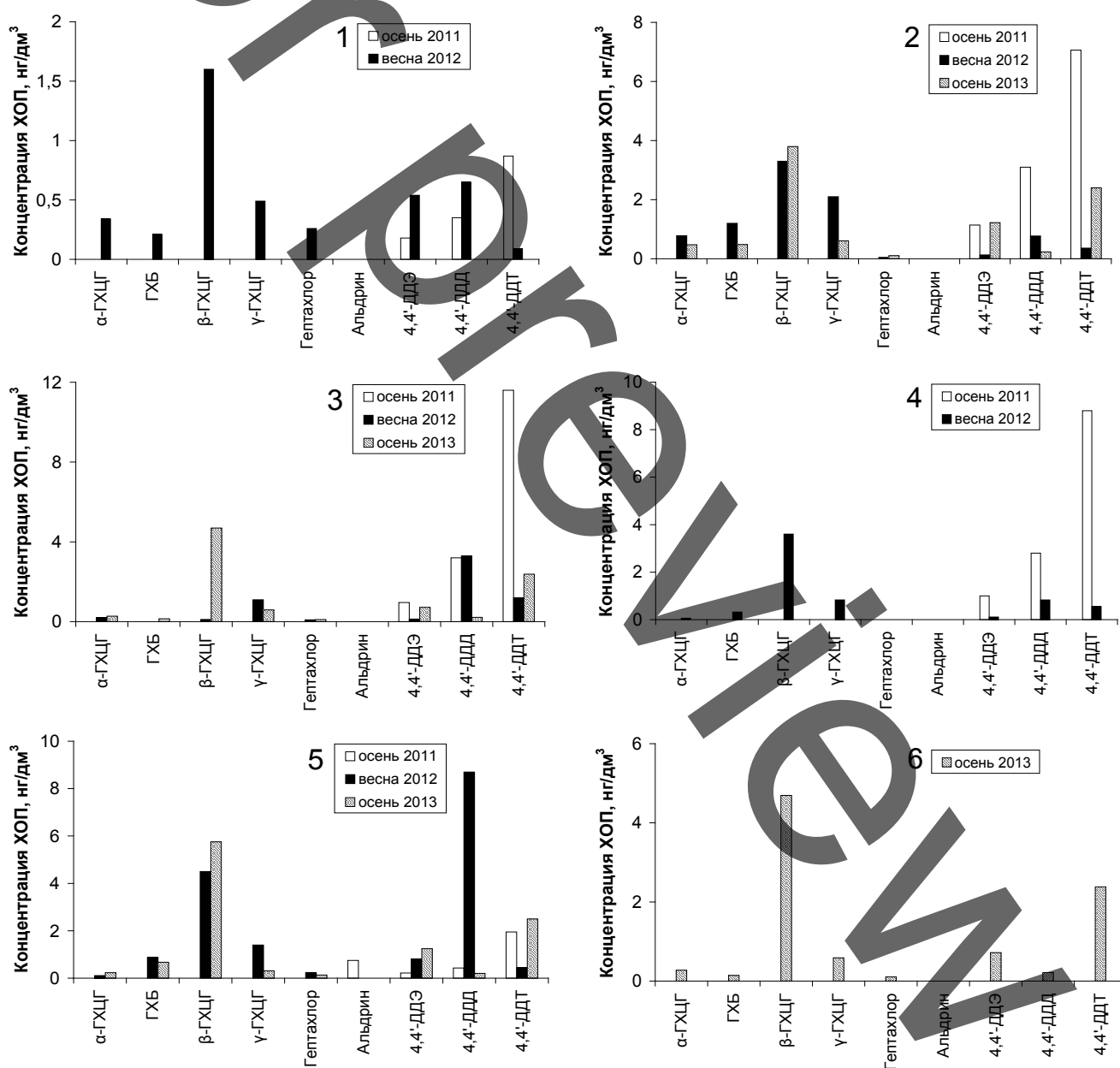


Рис. 1. Концентрации индивидуальных ХОП в природной воде р. Днепр в точках мониторинга за 2011–2013 г.г. (точка 1 — рис. 1.1, 2 — рис. 1.2, 3 — рис. 1.3, 4 — рис. 1.4, 5 — рис. 1.5, 6 — рис. 1.6).

Суммарная концентрация изомеров ГХЦГ составила 1.42–6.18 нг/дм³ весной 2012 г. и 4.88–6.43 нг/дм³ осенью 2013 г.; в образцах, отобранных осенью 2011 г., изомеры ГХЦГ не были найдены. Среди изомеров ГХЦГ наивысшие уровни концентраций зафиксированы для β-ГХЦГ и γ-ГХЦГ: 0.11–4.50 и 0.49–2.10 нг/дм³ весной 2012 г.; 3.80–5.75 и 0.31–0.85 нг/дм³ осенью 2013 г. По соотношению изомеров ГХЦГ в воде можно судить об источнике загрязнения. Найденные высокие концентрации γ-ГХЦГ по сравнению с α-ГХЦГ свидетельствуют о свежем поступлении γ-ГХЦГ (линдана) в природную воду р. Днепр.

Общая концентрация соединений группы ДДТ, т. е. суммы изомеров 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, составила 1.4–15.76 нг/дм³ осенью 2011 г.; 1.26–9.95 нг/дм³ весной 2012 г.; 3.31–5.35 нг/дм³ осенью 2013 г. Наибольший вклад в сумму ДДТ практически во всех образцах внес 4,4'-ДДТ. Его концентрации составили 0.87–11.60 нг/дм³ осенью 2011 г.; 0.09–1.20 нг/дм³ весной 2012 г.; 2.38–3.09 нг/дм³ осенью 2013 г. Концентрации 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД составили: 0.18–1.14 и 0.35–3.2 нг/дм³ осенью 2011 г.; 0.11–0.81 и 0.65–8.7 нг/дм³ весной 2012 г.; 0.72–1.69 и 0.20–0.57 нг/дм³ осенью 2013 г. 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 >0.5 свидетельствует о давнем загрязнении ДДТ; значение <0.5, наоборот, является признаком свежего поступления ДДТ в природную среду. Для исследованных образцов воды соотношение (ДДЭ+ДДД)/ДДТ >0.5, кроме точки 3 (осень 2011 г. и осень 2013 г.) (рис. 1.3), точки 4 (осень 2011 г.) (рис. 1.4), точки 5 (осень 2011 г.) (рис. 1.5). Это свидетельствует о возможном недавнем поступлении ДДТ в водную среду бассейна р. Днепр.

Концентрации ГХБ и гептахлора составили: 0.21–1.2 и 0.04–0.26 нг/дм³ весной 2012 г.; 0.14–0.92 и 0.04–0.12 нг/дм³ осенью 2013 г. ГХБ и гептахлор не были найдены в образцах, отобранных осенью 2011 г., также ГХБ не был найден в образце из точки 3, а гептахлор — в образце из точки 5 (весна 2012 г.). Альдрин был обнаружен только в одном образце из точки 5 (осень 2011 г.) (рис. 1.5).

На рис.2 показаны общие концентрации пестицидов в точках 1–6. В точках мониторинга 1–5 суммарные концентрации ХОП осенью 2011 г. и весной 2012 г. составили соответственно: 1.4, 11.3, 15.8, 12.6, 2.6 нг/дм³; 4.2, 8.7, 6.1, 6.3, 17.1 нг/дм³. Для образцов, отобранных осенью 2013 г. в точках мониторинга 2, 3, 5, 6, получены следующие результаты: 9.3, 9.1, 11.0, 12.8 нг/дм³.

Дисперсно-фазовое распределение ХОП.

Исследовано распределение ХОП (α-ГХЦГ, β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, ГХБ, гептахлор, альдрин, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ) между водной фазой, тонкой

фракцией взвешенных частиц (размер частиц >0.45 мкм и <16–24 мкм) и грубой фракцией взвешенных частиц (размер частиц >16–24 мкм) в образцах, отобранных осенью 2013 г., в точках мониторинга 2, 3, 5, 6.

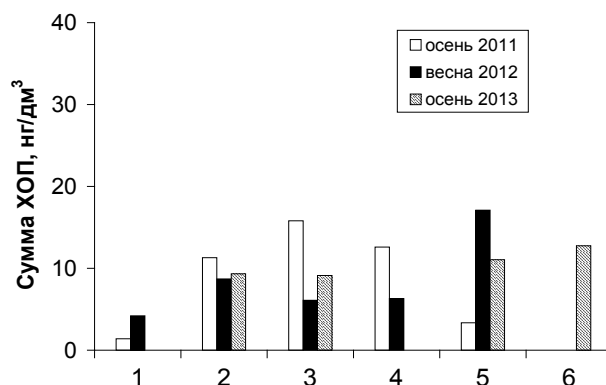


Рис.2. Общие концентрации ХОП в природной воде р. Днепр в точках мониторинга 1–6 за 2011–2013 гг.

На рис.3 показано распределение индивидуальных ХОП между водной фазой, тонкой фракцией взвешенных частиц и грубой фракцией взвешенных частиц в точках мониторинга 2, 3, 5, 6 (точка 2 — рис. 3.2, точка 3 — рис. 3.3; точка 5 — рис. 3.5, точка 6 — рис. 3.6).

Показано, что α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ находятся преимущественно в водорастворимом состоянии: 48–88% α-ГХЦГ и 51–63% γ-ГХЦГ. На тонкой фракции взвешенных частиц пребывает, %: α-ГХЦГ — 0–26, γ-ГХЦГ — 14–28; на грубой фракции взвешенных частиц, %: α-ГХЦГ — 0–40 и γ-ГХЦГ — 10–30. Напротив, β-ГХЦГ находится в природной воде, в основном, в ассоциированном состоянии с взвешенными частицами: 39–50% на грубой фракции и 21–30% на тонкой фракции; 25–31% в водной фазе. Такая картина обусловлена тем, что по данным [4] растворимость в воде α-ГХЦГ (1.0 мг/дм³) и γ-ГХЦГ (6.5 мг/дм³) значительно выше чем β-ГХЦГ (0.1 мг/дм³).

Поскольку растворимость в воде 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ достаточно низкая (0.003–0.1 мг/дм³) [4], большая часть этих пестицидов находится на взвешенных частицах, в том числе на грубой фракции взвешенных частиц, %: 4,4'-ДДЭ — 46–65; 4,4'-ДДД — 56–100; 4,4'-ДДТ — 44–67; на тонкой фракции взвешенных частиц, %: 4,4'-ДДЭ — 9–20; 4,4'-ДДД — 0–29; 4,4'-ДДТ — 11–25. В водорастворимом состоянии пребывает, %: 4,4'-ДДЭ — 23–37; 4,4'-ДДД — 0–15; 4,4'-ДДТ — 12–36.

По экспериментальным данным 43–88% ГХБ и 7–75% гептахлора находятся в водорастворимом состоянии.

На рис.4 приведены в процентном соотношении доля грубой фракции взвешенных частиц, доля тонкой фракции взвешенных частиц, доля

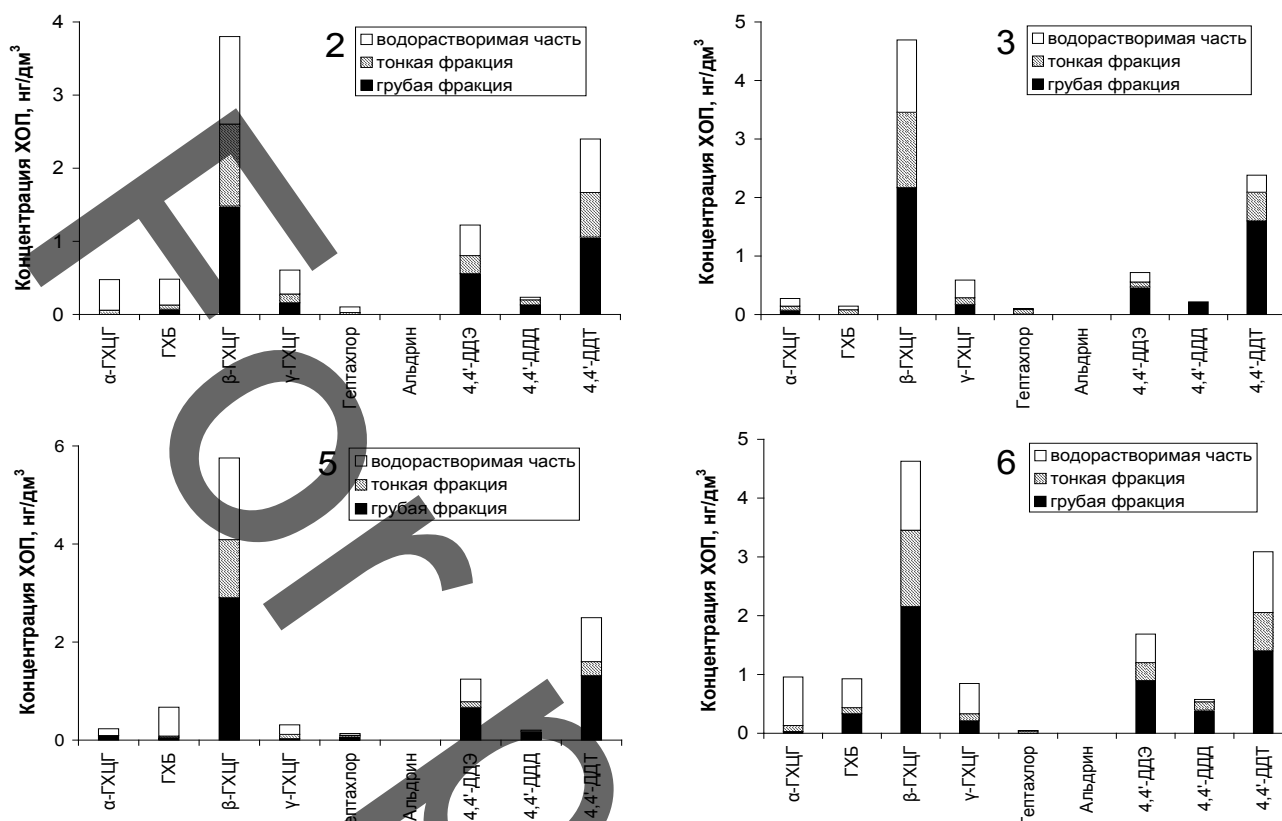


Рис. 3. Дисперсно-фазовое распределение индивидуальных ХОП в природной воде р. Днепр в точках мониторинга 2, 3, 5, 6. (точка 2 — рис. 3.2, 3 — рис. 3.3, 5 — рис. 3.5, 6 — рис. 3.6).

водной фазы от общей концентрации ХОП. Они составили 37, 25, 38 % в точке 2 (рис. 3.2), 52, 24, 24 % в точке 3 (рис. 3.3); 48, 16, 36 % в точке 5 (рис. 3.5); 42, 22, 36 % в точке 6 (рис. 3.6).

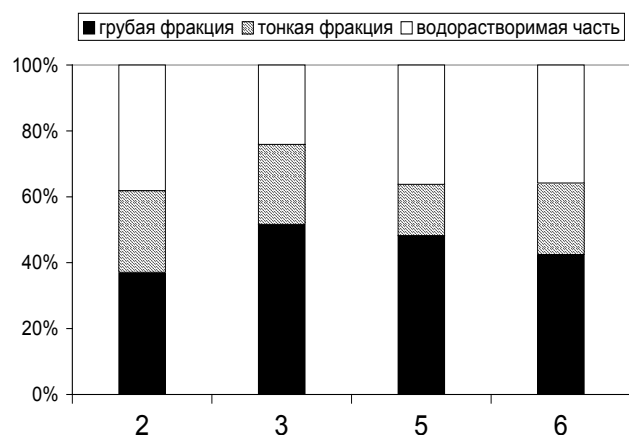


Рис. 4. Суммарное дисперсно-фазовое распределение ХОП в природной воде р. Днепр в точках мониторинга 2, 3, 5, 6.

Полученные результаты несколько отличаются от данных по дисперсно-фазовому распределению ХОП, приведенных в работах [5–9]. Так, в данной работе показано, что в водорастворимом состоянии пребывает 30–40 % соединений

группы ГХЦГ, что ниже чем в работах [7], [8], [9], где эти значения составляют соответственно: 73–97 %, 72–92 %, более 85 %. По нашим данным, 14–35 % соединений группы ДДТ находятся в водной фазе, что существенно отличается от значений, полученных в работе [7] (доля растворенного ДДТ составляет 44–95 %).

Выводы

Определены концентрации ХОП (α-ГХЦГ, β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, ГХБ, гептахлор, альдрин, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ), а также изучено их дисперсно-фазовое распределение, в природной воде р. Днепр в районе г. Киева. Общая концентрация ХОП составляет 1.4–17.1 нг/дм³, при этом наивысшие концентрации зафиксированы для соединений групп ГХЦГ (1.32–6.18 нг/дм³) и ДДТ (1.26–15.76 нг/дм³).

Показано, что вследствие низкой растворимости большая часть ХОП, находится в связанном состоянии с взвешенными частицами. В водной фазе пребывает всего 24–38 % ХОП, в том числе, 30–40 % соединений группы ГХЦГ и 14–35 % соединений группы ДДТ.

Литература:

1. Милюкин М.В., Гончарук В.В. Химический мониторинг органических экотоксикантов в водных системах. Київ: Наукова думка, 2016, 312 с.
2. Милюкин М.В., Скринник М.М., Горбань М.В. Концентрирование хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислот из водных растворов пористыми полимерными сорбентами. Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Серія: хімічні науки, 2014, (№ 20 (297)), С. 14–25.
3. Милюкин М.В., Скринник М.М., Горбань М.В. Определение параметров сорбции органических токсикантов, солюбилизованных TRITON X-100, при их концентрировании пористыми полимерными сорбентами из водных растворов. Методы и объекты химического анализа. 2015, 10 (№ 4), С. 189–194.
4. Suntuo L.R., Shiu W.Y., Mackay D., Seiber J.N. et al. Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Rew. Envir. Contam. Toxicology*. 1988, 103, P. 1–59.
5. Yang D., Qi S., Zhang J., Wu C. et al. Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2013, 89, P. 59–65.
6. Tan L., He M., Men B., Lin C. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Dailao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2009, 84, P. 119–127.
7. Yu M., Luo X., Chen S., Mai B. et al. Organochlorine pesticides in the surface water and sediments of the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2008, 27 (№ 1), P. 10–17.
8. Luo X., Mai B., Yang Q., Fu J. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China. *Marine Pollution Bulletin*. 2004, 48, P. 1102–1115.
9. 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. *Environmental Pollution*. 2009, 157, P. 618–624.
10. Feng J., Zhai M., Liu Q., Sun J. et al. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the Huaihe River, East China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2011, 74, P. 2252–2259.
11. Miglioranza K.S.B., Gonzalez M., Ondarza P.M., Shimabukuro V.M. Assessment of Argentinean Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Rio Negro basin. *Science of the Total Environment*. 2013, 452–453, P. 275–285.
12. Li W., Yang H., Gao Q., Pan H. et al. Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from Xiangshan Bay, East China Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2012, 89, P. 811–815.
13. Wurl O., Obbard J.P., Lam P.K.S. Distribution of organochlorines in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China. *Marine Pollution Bulletin*. 2006, 52, P. 768–777.
14. Barco-Bonilla N., Romero-Gonzalez R., Plaza-Bolanos P., Frenich A.Z. et al. Analysis and study of the distribution of polar and non-polar pesticides in wastewater effluents from modern and conventional treatments. *Journal of Chromatography A*. 2010, 1217, P. 7817–7825.
15. Gonzalez M., Miglioranza K.S.B., Shimabukuro V.M., Londono O.M.Q. et al. Surface and groundwater pollution by organochlorine compounds in a typical soybean from the south Pampa, Argentina. *Environ. Earth Sci.* 2012, 65, P. 481–491.
16. Colombo J.C., Bilos C., Campanaro M., Presa M.J.R. et al. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by the Asiatic clam *Corbicula fluminea*: its use as sentinel organism in the Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, P. 914–927.