

## Monitoring and Disperse-phase Distribution of Polychlorinated Biphenyls in Natural Water

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, Vernadsky Blvd. 42, Kyiv, Ukraine, 03680; \*e-mail: m\_milyukin@mail.ru

‡ Lesya Ukrainka Eastern European National University, Volya Av. 13, Lutsk, Ukraine, 43025

Received: June 30, 2016; Accepted: October 13, 2016

DOI: 10.17721/moca.2016.99-105

*This article presents the characteristic of contamination of natural water from Dnieper River in Kiev region by polychlorinated biphenyls (PCBs) on the results of the investigations, that were carried out during the period between 2011 and 2013 years. Total concentration of PCBs (29 congeners) ranged from 2.8 to 57.2 ng/dm<sup>3</sup>. These pollution levels were not high compared with other world's major rivers. Meanwhile, the predominance of congeners with number of chlorine atoms from 4 to 6 was recorded. Its proportion accounted for 74–99% of total content of PCBs. It was shown that about half of PCBs is associated with suspended particles: 20–31% — at thin and 22–32% — at rough fractions. 42–55% of PCBs are contained in water phase. Disperse-phase distribution of individual congeners depends on number of chlorine atoms in the molecule. The higher this number the lower water-soluble part of congener.*

**Keywords:** natural water, polychlorinated biphenyls, suspended particles, GC/MC, GC/ECD

## Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение полихлорированных бифенилов в природной воде

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, Украина, 03680; \*e-mail: m\_milyukin@mail.ru

‡ Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, просп. Воли 13, Луцк, Украина, 43025

Поступила: 30 июня 2016 г.; Принята: 13 октября 2016 г.

DOI: 10.17721/moca.2016.99-105

*В статье представлены мониторинг и дисперсно-фазовое распределение полихлорированных бифенилов (ПХБ) в природной воде р. Днепр в районе г. Киева по результатам исследований, проведенных на протяжении 2011–2013 гг. Суммарная концентрация ПХБ (29 конгенов) составила 2.8–57.2 нг/дм<sup>3</sup>. При этом зафиксировано преобладание конгенов с числом атомов хлора от 4 до 6. Их доля составила 74–99% от общего содержания ПХБ. Показано, что около половины ПХБ находилось в связанном состоянии с взвешенными частицами: 20–31% — на тонкой и 22–32% — на грубой фракциях. В водорастворимом состоянии содержалось 42–55% ПХБ.*

**Ключевые слова:** природная вода, полихлорированные бифенилы, взвешенные частицы, ГХ/МС, ГХ/ЭЗД

Вследствие большой антропогенной нагрузки экологическое состояние р. Днепр вызывает серьезные опасения. Особую угрозу водной системе р. Днепр представляют соединения, которые входят в группу стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ). Это — хлорорганические пестициды (ХОП), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полихлорированные дибензо-*п*-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензо-фураны (ПХДФ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и др. Они характеризуются высокой токсичностью, стабильностью в

природной среде, высокой гидрофобностью, способностью аккумулироваться жировыми тканями гидробионтов. Сведения об уровнях концентраций СОЗ в природной воде р. Днепр существенно ограничены [1].

Среди СОЗ ПХБ являются одними из самых распространенных. Они массово производились и использовались, начиная с 1929 г. С тех пор и до прекращения их промышленного выпуска в 1986 г. в мире было произведено около 2·10<sup>6</sup> т ПХБ. Они широко использовались в качестве жидких диэлектриков в различном электрическом

оборудовании (трансформаторах, конденсаторах) вследствие своих уникальных свойств, в число которых входят исключительные теплофизические и электроизоляционные характеристики, термостойкость, инертность по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкость, хорошая растворимость в жирах, маслах и органических растворителях, высокая совместимость со смолами, отличная адгезионная способность [2]. Согласно Стокгольмской конвенции 2001г. [3] их промышленное производство запрещено, однако эксплуатация оборудования, содержащего ПХБ, продолжается до сих пор. В Украине условия хранения запасов и отходов ПХБ очень часто не отвечают минимальным требованиям, имеется множество случаев утечек или проливов в окружающую среду. Поэтому задача постоянного контроля этих соединений в окружающей среде, в том числе в объектах водных систем, является весьма актуальной.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства\* ПХБ [6–8]:

P, Па	Log $K_{ow}$	K, Па·м <sup>3</sup> /моль	S, мг/дм <sup>3</sup>
1.39·10 <sup>-6</sup> — 2.56 [6]	3.75 — 11.20 [6]	1.72 — 817.9 [6]	1.2·10 <sup>-6</sup> — 5.5 [6]
1.3·10 <sup>-4</sup> — 1.2·10 <sup>-3</sup> [7]	5.8 — 8.4 [7]	2.2 — 28.1 [7]	3.1·10 <sup>-6</sup> — 0.27 [7]
	4.46 — 8.18 [8]		

\*Примечание. давление насыщенного пара (P, Па); логарифм константы распределения в системе октанол/вода (коэффициент гидрофобности) (log  $K_{ow}$ ); константа адсорбции Генри (K, Па·м<sup>3</sup>/моль); растворимость в воде (S, мг/дм<sup>3</sup>).

Вследствие своей гидрофобности, в природной воде ПХБ склонны к ассоциации с взвешенными частицами и вместе с ними могут переноситься на значительные расстояния. Следовательно взвешенные частицы имеют огромное влияние на транспорт ПХБ в водной среде. В современных статьях, направленных на изучение распространения ПХБ в водной среде, кроме уровней их концентраций, приводятся данные, касающиеся распределения ПХБ между водной фазой и взвешенными частицами. Такие сведения приведены для разных водных систем: речных [9–15], морских [16–18] и озерных вод [19,20]. Показано, что существует симбатная корреляция между концентрацией ПХБ и содержанием взвешенных частиц в воде, причем эта корреляция лучше соблюдается для конгенов с большим числом атомов хлора, поскольку они более гидрофобны и практически полностью связаны с взвешенными частицами [9]. В работе [10] проанализировано дисперсно-фазовое распределение ПХБ в природной речной воде и зафиксировано, что 60–80 % пребывает в связанном состоянии с взвешенными частицами. По данным статьи [19] доля ПХБ, связанных с взвешенными частицами, оказалась несколько ниже и составила около 53%. На дисперсно-

Определение микропримесей СОЗ, в том числе ПХБ, в природной воде является сложной аналитической задачей. Современным способом выделения ПХБ из воды является твердофазная экстракция (ТФЭ) на пористых полимерных сорбентах (ППС). Методика концентрирования ПХБ методом ТФЭ приведена в монографии [1]. В работах [4,5] показано, что сорбенты XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010, а также Polysorb-1 и Poros C<sub>18</sub> пригодны для концентрирования ПХБ из природных вод, содержащих повышенные концентрации гуминовых и фульвокислот (ГФК), антропогенных ПАВ.

В табл.1 приведены физико-химические свойства ПХБ, которые свидетельствуют об их неполярности, гидрофобности и ограниченной летучести. Следует отметить, что нелетучесть и гидрофобность конгенов ПХБ увеличивается с повышением числа атомов хлора в молекуле.

фазовое распределение ПХБ в воде оказывают влияние такие факторы как размер взвешенных частиц, содержание органической составляющей во взвешенных частицах, общее содержание взвешенных частиц в воде [9,10,18,19]. В природной воде р. Днепр изучено дисперсно-фазовое распределение ХОП, которые имеют близкие физико-химические свойства с ПХБ, и показано, что большая их часть находится в связанном состоянии с взвешенными частицами [21].

В данной работе исследователями поставлены следующие задачи: (1) определение концентраций 29 индивидуальных конгенов ПХБ в природной воде р. Днепр в районе г. Киева; (2) 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 (> 16–24 мкм).

#### Экспериментальная часть

Образцы воды отбирали в р. Днепр (вдоль левого берега) в районе г. Киева осенью 2011г., весной 2012г. в точках мониторинга 1–5 и дополнительно осенью 2013г. в точках

мониторинга 2, 3, 5, 6. При этом точки 1–4, 6 находились вдоль побережья Дарницкого района, точка 5 располагалась выше по реке напротив г. Вышгорода. Расположение точек мониторинга приведено на рис. 1.

Методики определения ПХБ и ХОП в природной воде являются аналогичными в силу близких физико-химических свойств данных классов соединений. Методика определения ХОП детально описана в работе [19]. Методика определения ПХБ состояла из следующих стадий: (1) последовательное фильтрование воды через грубый (16–24 мкм) и тонкий (0.45 мкм) фильтры; (2) ТФЭ на сорбенте XAD-2 или обращенно-фазном сорбенте  $C_{18}$ ; (3) экстракция Сокслета целевых соединений из грубого и тонкого фильтров смесью ацетон/гексан; (4) элюирование органических

соединений с сорбентов XAD-2 или  $C_{18}$  последовательно ацетоном и гексаном; (5) очистка полученных экстрактов концентрированной  $H_2SO_4$  и (или) олеумом; (6) отмывка экстрактов от остатка кислоты водой с добавкой  $NaHCO_3$ ; (7) высушивание экстрактов свежeproкаленным  $Na_2SO_4$  и упаривание их до определенного объема; (8) анализ аликвотной части конечного экстракта 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.

Методика определения ПХБ отличается от методики определения ХОП способом детектирования по характеристическим ионам для данного класса соединений [1].

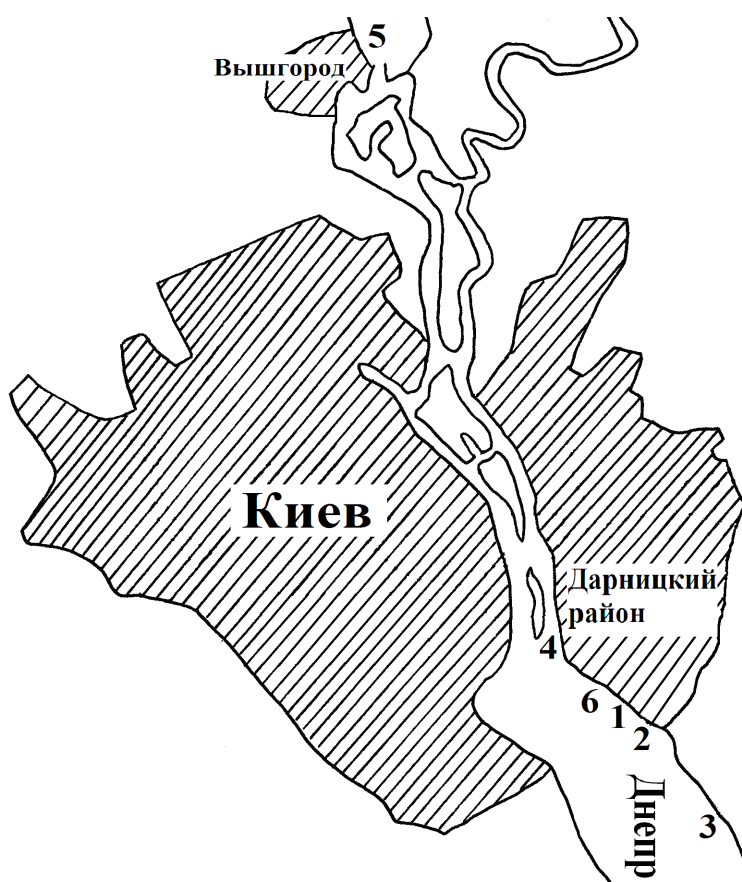


Рис. 1. Карта-схема точек отбора проб природной воды.

### Результаты и их обсуждение

*Мониторинг ПХБ в природной воде бассейна р. Днепр.*

В образцах природной воды р. Днепр, отобранных в районе г. Киева в 6 точках мониторинга на протяжении 2011–2013 гг., установлены концентрации следующих ПХБ: 2,4'-ди- (номер 8); 2,2',5'-три- (18); 2,4,4'-три- (28); 2,4',5'-три- (31); 2,2',5,5'-тетра- (52); 2,2',4,5'-тетра- (49); 2,2',3,5'-тетра- (44); 2,3',4,4'-тетра- (66); 2,2',4,5,5'-пента- (101); 2,2',4,4',5'-пента- (99);

2,3,3',4',6'-пента- (110); 2,2',3,4',5',6'-гекса- (149); 2,2',3,5,5',6'-гекса- (151); 2,3',4,4',5'-пента- (118); 2,2',4,4',5,5'-гекса- (153); 2,3,3',4,4'-пента- (105); 2,2',3,4,4',5'-гекса- (138); 2,2',3,4',5,5',6'-гепта- (187); 2,2',3,4,4',5',6'-гепта- (183); 2,2',3,3',4,4'-гекса- (128); 2,2',3,3',4,5,6'-гепта- (174); 2,2',3,3',4,5',6'-гепта- (177); 2,2',3,4,4',5,5'-гепта- (180); 2,2',3,3',4,4',5'-гепта- (170); 2,2',3,3',4,5,5',6'-окта- (199); 2,2',3,3',4,4',5,6'-окта- (195); 2,2',3,3',4,4',5,5'-окта- (194); 2,2',3,3',4,4',5,5',6'-нона- (206); 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-дека- (209).

На рис.2 представлены концентрации индивидуальных конгенов ПХБ в природной воде р. Днепр в точках мониторинга за 2011–2013 гг. (точки 1–6 — рис. 2).

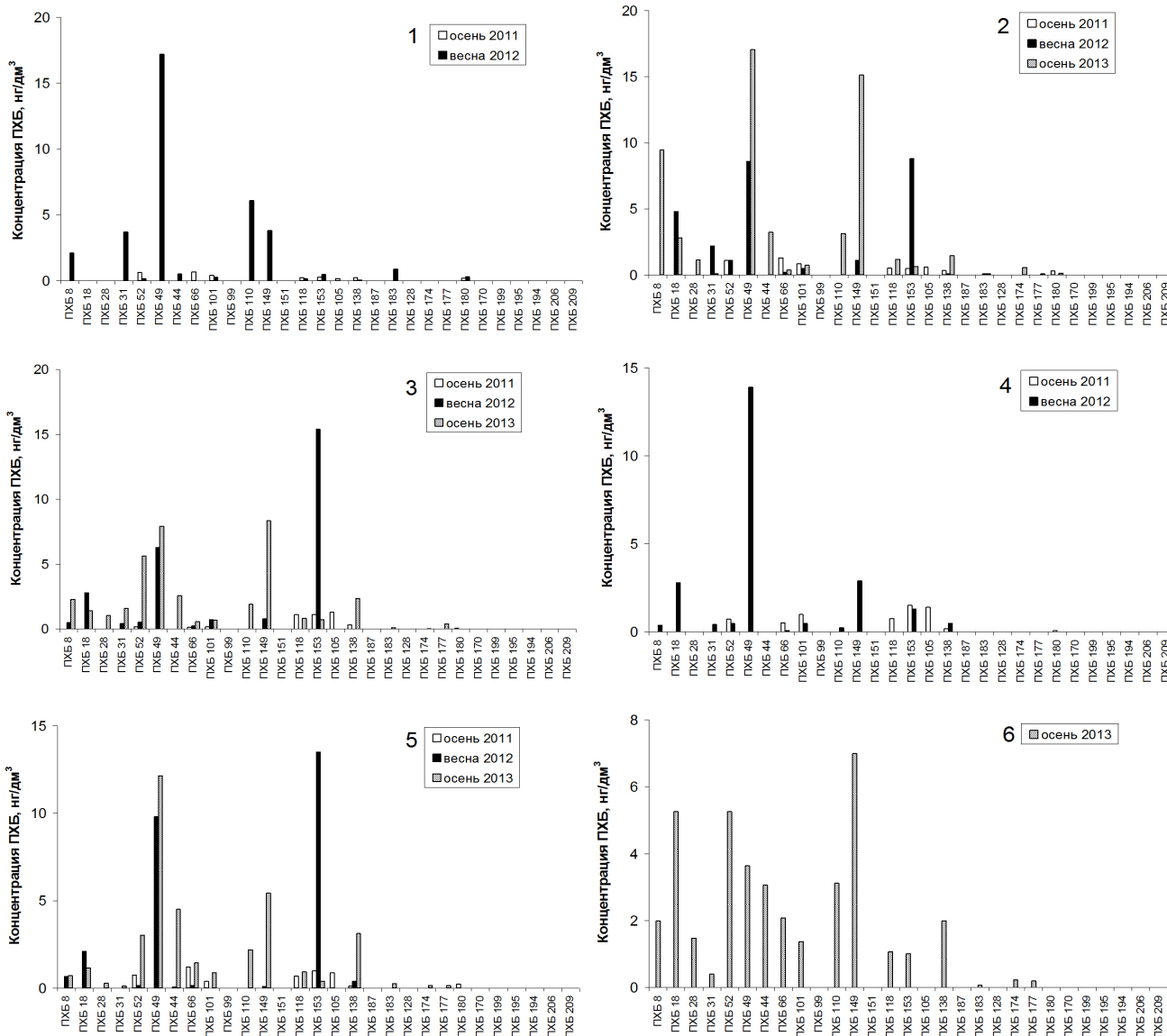
В исследованных образцах воды преобладают конгены с числом атомов хлора от 4 до 6. Их доля от общего содержания ПХБ составила: 93–99% осенью 2011 г.; 74–90% весной 2012 г.; 75–93% осенью 2013 г.

Практически во всех образцах, отобранных весной 2012 г. и осенью 2013 г., наивысшие концентрации были зафиксированы для конгенов с номерами 49, 149, 153. Они достигали уровня, соответственно: 17.2, 15.1, 15.4 нг/дм<sup>3</sup>. Осенью 2011 г. преобладали конгены с номерами 66, 105, 153. Их максимальные концентрации осенью 2011 г.

составили, соответственно, 1.3, 1.4, 1.5 нг/дм<sup>3</sup>.

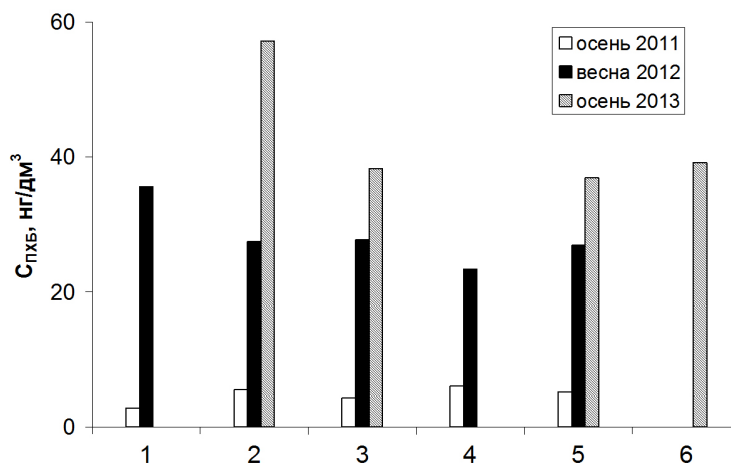
Ряд конгенов (ПХБ 99, 128, 151, 170, 187, 194, 195, 199, 206, 209) не было количественно определено ни в одном из образцов. В основном, это соединения с числом атомов хлора  $\geq 7$ .

На рис. 3 представлены суммарные концентрации ПХБ в точках 1–6. Они составили в точках мониторинга 1–5 осенью 2011 г. и весной 2012 г. соответственно: 2.8, 5.5, 4.3, 6.1, 5.2 нг/дм<sup>3</sup>; 35.6, 27.5, 27.7, 23.4, 26.9 нг/дм<sup>3</sup>. Для образцов, отобранных осенью 2013 г. в точках мониторинга 2, 3, 5, 6, получены следующие результаты: 57.2, 38.3, 36.9, 39.2 нг/дм<sup>3</sup>. За исключением одного образца суммарные концентрации ПХБ в природной воде р. Днепр не превысили 40 нг/дм<sup>3</sup>.



**Рис.2.** Концентрации индивидуальных конгенов ПХБ в природной воде р. Днепр в точках мониторинга за 2011–2013 гг.: 1) точка 1, 2) точка 2, 3) точка 3, 4) точка 4, 5) точка 5, 6) точка 6. Расшифровка ПХБ приведена в тексте статьи.





**Рис. 3.** Суммарные концентрации ПХБ в природной воде р. Днепр в точках мониторинга 1–6 за 2011–2013 гг.

Уровни загрязнения природной воды р. Днепр ПХБ можно оценить как ниже среднего по сравнению с другими реками мира. Так, в воде р. Эльба [9] и р. Сена [10] максимальные суммарные концентрации ПХБ составили соответственно 140 и 250 нг/дм<sup>3</sup>. В то же время в воде озера Мичиган в Северной Америке [19], Балтийского [16] и Южно-Китайского [17] морей суммарные концентрации ПХБ оказались значительно ниже (< 3 нг/дм<sup>3</sup>) чем в р. Днепр.

#### *Дисперсно-фазовое распределение ПХБ.*

В образцах природной воды, отобранных осенью 2013 г., в точках мониторинга 2, 3, 5, 6 установлено распределение 19 индивидуальных конгенов ПХБ между водной фазой, тонкой фракцией взвешенных частиц (размер частиц > 0.45 и < 16–24 мкм) и грубой фракцией взвешенных частиц (размер частиц > 16–24 мкм).

На рис. 4 приведено распределение индивидуальных ПХБ между водной фазой, тонкой фракцией взвешенных частиц и грубой фракцией взвешенных частиц в точках мониторинга 2, 3, 5, 6. Установлено, что конгены с меньшим числом атомов хлора находятся, в основном, в водной фазе. Так, водорастворимая часть составляет: 78–99 для ПХБ с числом атомов хлора 2; 48–84 % для ПХБ с числом атомов хлора 3. Это объясняется тем, что эти конгены имеют относительно высокую растворимость в воде. Водорастворимые части наиболее распространенных тетра-, пента- и гексахлорбифенилов составляют соответственно: 39–54, 19–56 и 12–37 %. Гептахлорбифенилы плохо растворимы в воде и находятся преимущественно (62–100 %) в связанном состоянии с взвешенными частицами.

На рис. 5 приведено в процентном соотношении суммарное дисперсно-фазовое распределение ПХБ в точках мониторинга 2, 3, 5, 6. Доли ПХБ на грубой, тонкой фракциях взвешенных частиц и

их водорастворимая часть составили 22, 24, 54 в точке 2; 27, 31, 42 в точке 3; 32, 25, 43 в точке 5; 25, 20, 55 % в точке 6.

На дисперсно-фазовое распределение ПХБ могут влиять такие свойства природной воды как солесодержание, щелочность, концентрация взвешенных частиц, их химическая природа и размер, рН среды, буферная емкость природной системы, содержание природных органических веществ (ГФК, белковоподобные вещества, высокомолекулярные углеводы), температура водной системы и др. Представленное дисперсно-фазовое распределение ПХБ является характерным для природной воды р. Днепр, которая отличается повышенным содержанием ГФК [22]. Данные по дисперсно-фазовому распределению ПХБ в р. Днепр являются достаточно близкими с результатами, полученными в работах для рек Южного Китая (Yellow River и дельта Pearl River) [11–13], Южно-Китайского моря в районе Гонконга [17], озера Мичиган [19]. По полученным данным водорастворимая часть ПХБ в природной воде р. Днепр несколько выше, чем в р. Эльба [10]. Следует отметить, что в природной воде обеих рек существует антибатная корреляция между числом атомов хлора в молекуле ПХБ и долей растворимой части ПХБ от общей концентрации. Так, в природной воде р. Эльба около 45 % ПХБ 28 находится в водной фазе (в р. Днепр — 63–100 %). Водорастворимая часть высокохлорированного ПХБ 180 в природной воде р. Эльба составляет меньше 20 % (в р. Днепр этот конгенер полностью связанный с взвешенными частицами).

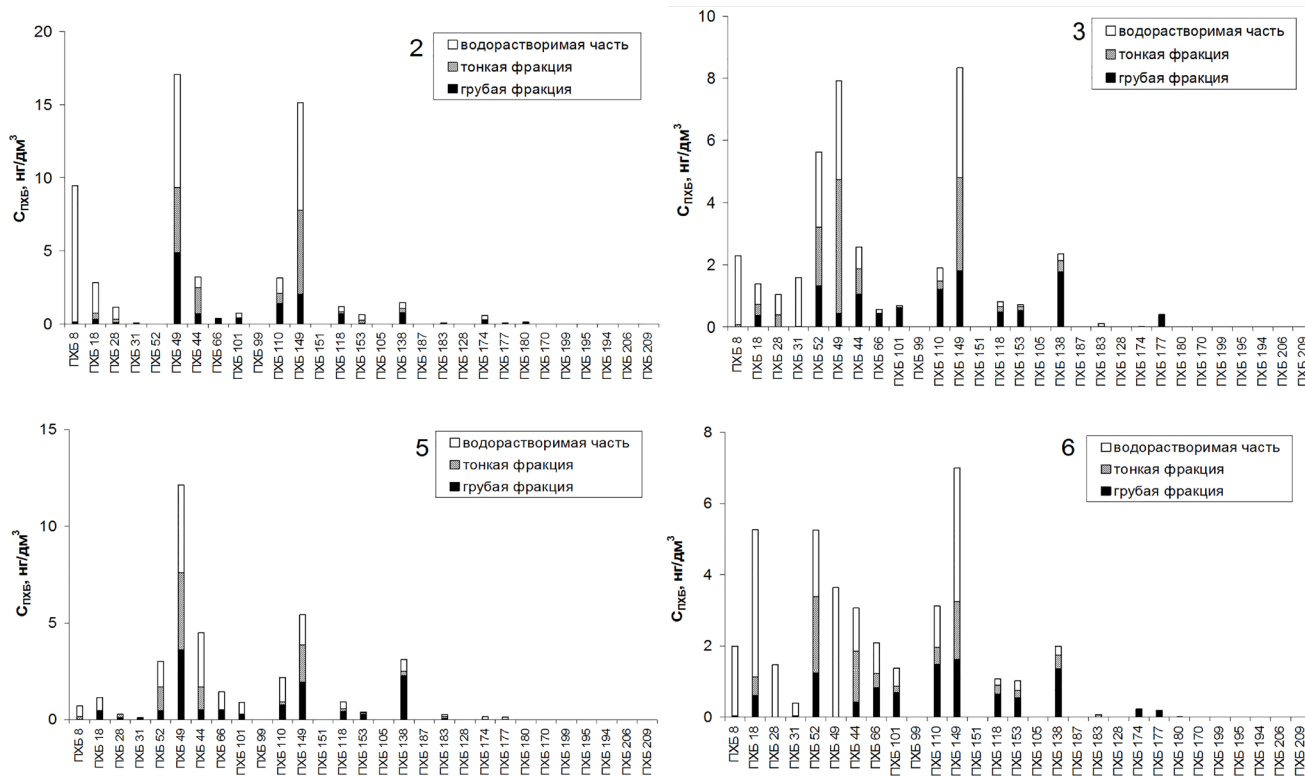


Рис. 4. Дисперсно-фазовое распределение индивидуальных конгенов ПХБ в природной воде р. Днепр в точках мониторинга за 2013 г.: 2) точка 2, 3) точка 3, 5) точка 5, 6) точка 6.

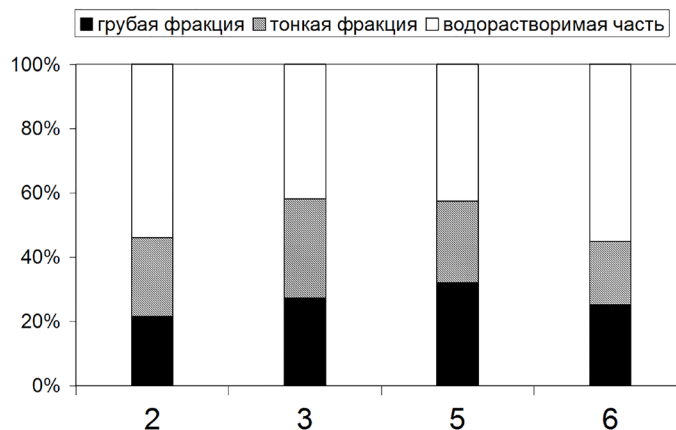


Рис. 5. Суммарное дисперсно-фазовое распределение ПХБ в природной воде р. Днепр в точках мониторинга 2, 3, 5, 6 за 2013 г.

## Выводы

Определены концентрации 29 индивидуальных конгенов ПХБ в природной воде р. Днепр в районе г. Киева. Суммарная концентрация ПХБ составила 2.8–57.2 нг/дм<sup>3</sup>. На долю конгенов с числом атомов хлора от 4 до 6 приходилось 74–99% общего содержания ПХБ. Зафиксированные уровни концентраций не являются высокими по

сравнению с другими реками мира. Установлено дисперсно-фазовое распределение 19 конгенов ПХБ. Показано, что около половины ПХБ пребывает в связанном состоянии с взвешенными частицами: 20–31 — на тонкой и 22–32% — на грубой фракциях. В водорастворимом состоянии находится 42–55% ПХБ.

## Литература

1. Милюкин М.В., Гончарук В.В. Химический мониторинг органических экотоксикантов в водных системах. Київ: Наукова думка, 2016, 312 с.
2. Safe S.H. Polychlorinated biphenyls: environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Critical Reviews in Toxicology*. 1994, 24 (2), P. 87–149.
3. Hagen P.E., Walls M.P. The Stockholm convention on persistent organic pollutants. *Natural Resources and Environment*. 2005, 19 (4), P. 49–52.
4. Милюкин М.В., Скринник М.М., Горбань М.В. Концентрирование хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислотах из водных растворов пористыми полимерными сорбентами. *Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки*. Серія: Хімічні науки, 2014, (№ 20 (297)), С. 14–25.
5. 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.
6. 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. *Journal of Physics and Chemistry Reference Data*. 1986, 15, P. 911–929.
7. Gdaniec-Pietryka M., Wolska L., Namiesnik J. Physical speciation of polychlorinated biphenyls in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*. 2007, 26 (№ 10), P. 1005–1012.
8. Hawker D.W., Connell D.W. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, P. 382–387.
9. Abarnou A., Avoine J., Dupont J.P. et al. Role of suspended sediments on the distribution of PCB in the Seine Estuary (France). *Continental Shelf Research*. 1987, 7 (№ 11/12), P. 1345–1350.
10. Heemken O.P., Stachel B., Theobald N. et al. 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, 38, P. 11–31.
11. He M., Sun Y., Li X. et al. Distribution patterns of nitrobenzenes and polychlorinated biphenyls in water, suspended particulate matter and sediment from mid- and down-stream of the Yellow River (China). *Chemosphere*. 2006, 65, P. 365–374.
12. Guan Y.-F., Wang J.-Z., Ni H.-G. et al. 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.
13. Hong H., Chen W., Xu L. et al. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*. 1999, 39, P. 376–382.
14. Stachel B., Götz R., Herrmann T. et al. The Elbe flood in August 2002 – occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F) and dioxin-like PCB in suspended particulate matter (SPM), sediment and fish. *Water Science and Technology*. 2002, 50 (№ 5), P. 309–316.
15. Marvin C., Alaei M., Painter S. et al. Persistent organic pollutants in Detroit River suspended sediments: polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*. 2002, 49, P. 111–120.
16. Schulz-Bull D.E., Petrick G., Kannan N. et al. Distribution of individual chlorobiphenyls (PCB) in solution and suspension in the Baltic Sea. *Marine Chemistry*. 1995, 48, P. 245–270.
17. 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.
18. Duinker J.C. The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea area). *Netherlands Journal of Sea Research*. 1986, 20(2/3), P. 229–238.
19. Swackhamer D.L., Armstrong D.E. Distribution and characterization of PCBs in Lake Michigan water. *J. Great Lakes Res.* 1987, 13 (1), P. 24–36.
20. Mudroch A., Kaiser K.L.E., Comba M.E. et al. Particle-associated PCBs in Lake Ontario. *The Science of the Total Environment*. 1994, 158, P. 113–125.
21. Милюкин М.В., Горбань М.В. Мониторинг и дисперсно-фазовое распределение хлорорганических пестицидов в природной воде. *Методы и объекты химического анализа*. 2016, 11 (1), С. 25–30.
22. Линник П.Н. Причины ухудшения качества воды в Киевском и Каневском водохранилищах. *Химия и технология воды*. 2003, 25(4), С. 384–402.