

УДК 504.054:546.261:615.838.7:551.468.4(477.74)

ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИМИ АРОМАТИЧНИМИ ВУГЛЕВОДНЯМИ (ПАВ) ПОВЕРХНЕВИХ ВОДОЙМ УКРАЇНСЬКОГО ПРИДУНАВ'Я

¹Ковальчук Л.Й., ²Мокієнко А.В., ³Цимбалюк К.К.

¹Одеський національний медичний університет;

²Державне підприємство Український науково-дослідний інститут медицини транспорту Міністерства охорони здоров'я України, м. Одеса;

³ТОВ «Інспекторат Україна», м. Одеса

e-mail: gigiena@kurort.odessa.net

У роботі представлена характеристика антропогенного забруднення поліциклічними ароматичними вуглеводнями (ПАВ) поверхневих водойм Українського Придунав'я. Встановлено, що ПАВ є значимим компонентом такого забруднення. Техногенність їх походження підтверджується наявністю високомолекулярних ПАВ у третині зразків води та характеристичними індексами ПАВ, які свідчать про термічні процеси їх походження (зокрема горіння палива). Обґрунтовано необхідність подальшого дослідження вмісту ПАВ у воді поверхневих водойм Українського Придунав'я з метою ідентифікації та вилучення джерел забруднення.

Ключові слова: вода, поверхневі водойми, поліциклічні ароматичні вуглеводні, Українське Придунав'я.

Вступ

Відомо, що до стійких органічних забруднювачів (СОЗ), вміст яких суворо регламентується в об'єктах довкілля, належать хлороганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли та деякі інші сполуки, які отримали узагальнену назву «брудна дюжина», що передбачає обмеження їх розповсюдження та обов'язковий контроль вмісту в природному середовищі. В 2003 р. у рамках проекту ООН з оцінки загрози СОЗ для навколишнього середовища і здоров'я людини рекомендовано розширити цей перелік, включивши в нього 16 пріоритетних поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАУ, поліарени) і шість ефірів фталевої кислоти.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) — органічні сполуки, для яких характерна наявність у хімічній структурі трьох і більше конденсованих бен-

зольних кілець. Основними джерелами емісії техногенних ПАВ в навколишнє природне середовище є підприємства енергетичного комплексу, автомобільний транспорт, хімічна і нафтопереробна промисловість. В основі практично всіх техногенних джерел ПАВ лежать термічні процеси, пов'язані зі спалюванням і переробкою органічної сировини: нафтопродуктів, вугілля, деревини, сміття, їжі, тютюну тощо.

Ситуація із станом водних ресурсів України з кожним роком стає все більш загрозливою. Зокрема, констатується, що найбільш забрудненими є відкриті водойми і підземні джерела у східних і південних областях, а також гирлові зони морського узбережжя. Однак, ці водні об'єкти є водночас найменш дослідженими як стосовно кількісного та якісного вивчення такого забруднення, так і з точки зору його впливу на здоров'я люди-

ни.

Це повною мірою стосується гирлової зони р. Дунай та придунайських озер (Кагул, Ялпуг, Катлабук, Китай, Сасик), які останніми роками зазнають інтенсивного антропогенного забруднення [1]. Незважаючи на очевидну актуальність цієї проблеми, дослідження забруднення цих водойм СОЗ, зокрема ПАВ, обмежені р. Дунай, тоді як для озер, за нашими даними, інформація відсутня.

Таким чином, мета роботи полягала в характеристиці антропогенного забруднення ПАВ поверхневих водойм Українського Придунав'я.

Матеріали і методи

В роботі застосовували хімічні та аналітичні методи досліджень.

Зразки води поверхневих водойм Українського Придунав'я відбирали 23-24 липня 2014 р.

Місця відбору проб води показані у табл. 1.

Аналіз проб води на вміст ПАВ виконано згідно методики Українського на-

укового центру екології моря (м. Одеса) на основі міжнародного стандарту [2]. Методика полягала у наступному. Пробу води об'ємом 1 дм³ екстрагували методом твердофазної екстракції на мембранних дисках ENVI-C18. Цільові сполуки елюювали сумішшю розчинників (гексан, дихлорметан). Елюат очищали і фракціонували методом колоночної хроматографії на колонці із флоризилом, для елюювання цільових фракцій використовували суміші розчинників (гексан, дихлорметан). Упарені на роторному випарникові фракції аналізували методами газової хромато-мас-спектрометрії і газової хроматографії з мікро-електронно-захватним детектором. Застосовували розчинники (гексан, дихлорметан, метанол, етилацетат, ізооктан) виробництва фірми Merck (кваліфікація "for residue analysis"). Для градування приладу використовували стандартну суміш, яка містила 16 пріоритетних ПАВ виробництва фірми Supelco з концентрацією кожного компонента 10 — 2000 мкг/см³. В якості внутрішнього стандарту використовували дейтерований пірен (pyrene-d10) виробництва Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA).

Результати та їх обговорення

У представлених пробах води ідентифіковані і кількісно визначені 16 ПАВ. Отримані результати представлені в табл. 2.

Встановлено, що зразки №№ 12, 15 містять найбільшу кількість ПАВ. Сума 16 ПАВ в цих точках відбору коливається від 173,3 до 374,4 нг/дм³. При порівнянні концентрацій окремих вуг-

Таблиця 1

Місця відбору проб води поверхневих водойм Українського Придунав'я

№	Найменування водного об'єкту	Найменування та місце розташування пунктів спостережень (створів)
1	р. Дунай	163 км від гирла ріки, м. Рені, кордон з Румунією
2	р. Дунай	94 км від гирла, м. Ізмаїл, питний водозабір
3	р. Дунай	48 км від гирла, м. Кілія, питний водозабір
4	р. Дунай	20 км від гирла, м. Вилкове, питний водозабір
5	оз. Кагул	ГНС Нагірне; відстань від с. Нагірне Ренійського району - 3 км
6	оз. Ялпуг	Болградський питний водозабір, с. Оксамитне Болградського району
7	оз. Ялпуг	с. Нова Некрасівка Ізмаїльського району
8	оз. Катлабук	НС-2 Суворовської ЗС, Ізмаїльський район
9	оз. Катлабук	ГНС Кірова
10	оз. Китай	Червоноярська ГНС; відстань від с. Червоний Яр Кілійського району - 3 км
11	оз. Китай	Василівська ГНС
12	р. Ялпуг	впадає в оз. Ялпуг; 5,4 км від гирла; с. Табаки Болградського району, кордон з Молдовою
13	р. Карасулак	впадає в оз. Ялпуг; 3,3 км від гирла по руслу ріки; с. Криничне Болградського району
14	р. Єніка	впадає в оз. Катлабук; 0,1 км від гирла по руслу ріки, с. Першотравневе Ізмаїльського району
15	Зрошувальний канал р. Дунай-оз. Сасик	1,2 км від ріки по руслу каналу, а/д міст

Таблиця 2

Результати визначення ПАВ (нг/дм³) у воді поверхневих водоемів Українського Придніпров'я

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Naphthalene	11,5	22,2	14,5	32,7	18,5	25,2	23,1	17,2	23,5	16,5	20,2	28,9	44,1	19,8	35,7
Acenaphthalene	2,1	2,9	2,6	2,2	2,9	2,1	2,6	2,9	1,9	2,1	1,3	2,7	1,3	1,6	3,1
Acenaphthen	3,2	3,9	3,2	3,8	3,1	3,1	3,3	4,5	6,8	3,2	2,0	6,2	2,9	2,7	6,5
Fluorene	15,1	20,1	14,5	20,3	17,3	16,3	13,3	19,1	22,1	16,2	19,1	25,1	14,2	17,8	35,9
Phenanthren	20,2	35,2	20,1	44,1	25,3	39,1	28,1	40,2	55,2	19,2	25,4	52,2	30,5	29,1	111,3
Anthracene	5,9	3,1	5,2	5,1	5,6	4,1	3,7	3,9	1,9	2,8	3,6	2,9	5,1	3,7	2,1
Fluoranthen	10,5	10,5	10,9	16,1	14,2	18,1	15,2	15,5	10,5	12,1	13,2	19,5	10,1	11,2	39,1
Pyrene	7,7	15,7	8,5	8,2	8,9	8,5	9,7	18,5	19,7	10,2	12,3	23,7	14,2	8,1	41,7
Benz(a)anthracene	1,1	11,5	1,6	1,8	1,8	1,1	1,5	2,5	11,5	10,5	13,2	1,1	1,8	1,5	32,5
Chrysene	1,1	6,2	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1	10,1	11,1	7,2	9,3	2,8	1,6	2,2	45,1
Benz (b)fluranthene	<1	1,9	<1	1,2	1	<1	<1	1,2	1,6	1,6	1,4	1,4	1,2	<1	4,9
Benz (k) fluranthene	1,1	1,1	1,2	1,5	<1	<1	1,2	1,3	1,5	1,2	1,6	1,7	1,1	<1	3,5
Benz (a)pyrene	<1	1,2	<1	1,6	<1	1,2	1,1	1,1	1,7	2,2	1,3	1,0	1,1	1,1	3,9
Indeno(1,2,3-cd) pyrene	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	1,5	1,1	1,2	<1	1,5	<1	1,3	4,4
Dibenzo(a,h)anthracene	<1	1,1	<1	1,1	<1	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	<1	1,2	2,5
Benz (g,h,i)perylene	<1	<1	<1	1,1	<1	<1	<1	1	<1	1,1	<1	1,4	<1	1,1	2,2

леводнів із сумарною концентрацією ПАВ у воді виявлено, що у всіх зразках преважують фенантрен (19,2 — 111,3 нг/дм³), пірен (7,7 — 41,7 нг/дм³), хризен (1,1 — 45,1 нг/дм³). В Україні ГДК ПАВ у воді поверхневих водоемів не регламентовані, однак згідно з нормативами ЄС концентрації окремих ПАВ не перевищують ГДК.

Ступінь антропогенності ПАВ прийнято оцінювати як відношення так званих „техногенних” ПАВ до „природних”. Техногенними вважають високомолекулярні ПАВ з більшою кількістю циклів, а природними низькомолекулярні ПАВ з кількістю циклів 2-3. Поліциклічні вуглеводні, які утворені в природних умовах,

характеризуються домінуванням низькомолекулярних ПАВ, тоді як концентрація високомолекулярних сполук незначна.

У досліджених зразках води преважують поліарени із числом кілець 2+3, однак у зразках № 8, 9, 11, 12, 15 істотна частка поліаренів із числом кілець 4. Слід також зазначити, що найбільший відсоток (5 - 8 %) високомолекулярних ПАВ ідентифіковано у зразках води №№ 4, 8, 10, 12, 14, 15.

Міжнародне агентство із дослідження раку (IARC) класифікувало 7 ПАВ (бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пірен, індено(1,2, 3-cd)пірен, дибенз(а,г)антрацен) як імовірні (2А) і можливі (2В) канцерогени [3]. У табл. 3

Таблиця 3

Розрахункові показники забруднення води поверхневих водоемів Українського Придніпров'я

	Σ ПАУ	Σ канц. ПАВ	Б(а)Пекв	Фенантрен/антрацен (An/178)	Флуорантен/пірен (Fl/Fl+Py)
1	79,5	4,2	0,4	3,4	1,4
2	136,6	16,8	4,0	11,4	0,7
3	83,6	4,9	0,4	3,9	1,3
4	143,3	7,5	3,5	8,6	2,0
5	99,8	4,0	0,4	4,5	1,6
6	121,4	4,0	2,9	9,5	2,1
7	105,1	5,8	2,7	7,6	1,6
8	141,7	14,0	3,2	10,3	0,8
9	171,3	17,3	4,7	29,1	0,5
10	108,5	24,1	5,0	6,9	1,2
11	125,1	22,4	4,3	7,1	1,1
12	173,3	7,0	3,0	18,0	0,8
13	129,2	5,3	1,7	6,0	0,7
14	102,4	8,2	2,7	7,9	1,4
15	374,4	26,4	11,7	53,0	0,9

представлений розподіл по точках відбору сумарних концентрацій 16 ПАВ, семи канцерогенних ПАВ і сумарному еквіваленту токсичності за бенз(а)піреном (Б(а)Пекв, а також індекси An/178 та Fl/Fl+Py. Сума канцерогенних ПАВ в зразках води коливається від 4 до 26,4 % від загальної концентрації поліа-

Еквіваленти токсичності ПАВ

Сполука	ЭТ	Сполука	ЭТ
Аценафтилен	0,001	Бенз(а)антрацен	0,100
Аценафтен	0,001	Хризен	0,010
Флуорен	0,001	Бенз(б)флуорантен	0,100
Фенантрен	0,001	Бенз(к)флуорантен	0,100
Антрацен	0,010	Бенз(а)пірен	1,000
Флуорантен	0,001	Індено(1,2,3-сd)пірен	0,100
Пірен	0,001	Дибенз(а,h)антрацен	1,000
Бензо(g,h,i)перілен	0,0100		

ренів.

Найбільший відсоток канцерогенних ПАВ міститься в зразках води №№ 2, 8, 9, 10, 15 (14 — 26,4 %). Бенз(а)пірен — єдиний ПАВ із шістнадцяти поліаренів, для якого є дані щодо розрахунків фактора канцерогенності [4]. Тому для оцінки токсичності суми знайдених ПАВ встановлений сумарний Б(а)Пекв (сумарний еквівалент концентрації за бенз(а)піреном), який розрахований із використанням еквіваленту токсичності (ЕТ) для кожного ПАВ (табл. 4) [5] за формулою:

$$\text{Сумарний Б(а)Пекв} = \sum C_i \times \text{ЕТ}_i, \text{ де:}$$

C_i - концентрація відповідного ПАВ, мг/дм³

ЕТ — еквівалент токсичності відповідного ПАВ

Розрахований сумарний Б(а)Пекв у точках відбору зразків коливається в діапазоні від 0,4 до 11,7 нг/дм³. Найбільший Б(а)Пекв встановлено у зразках №№ 2, 4, 9, 10, 11, 15 (3,5 — 11,7 нг/дм³).

Можливі джерела емісії ПАВ в навколишнє середовище можуть бути встановлені завдяки використанню індексів, які є співвідношенням концентрацій деяких ПАВ в об'єкті, що досліджується [6-8].

Прийнято вважати, що співвідношення FI/FI+Py < 0,4 свідчить про забруднення поліаренами нафтового походження. Значення цього співвідношення в діапазоні від 0,4 до 0,5 характерні для забруднення продуктами горіння рідкого палива і нафти. Якщо такий показник > 0,5, це вказує на забруднення, які утворюються в результаті горіння гасу, ву-

Таблиця 4 гілля, креозоту тощо [6]. Встановлені співвідношення FI/FI+Py (Флуорантен/Флуорантен+Пірен) для досліджених зразків, представлені в табл. 3, показують зміну в діапазоні від 0,5 до 2,1.

Співвідношення An/178 (Антрацен/Антрацен+Фенантрен) також може характеризувати природу утворення ПАВ в об'єктах навколишнього середовища. Співвідношення An/178 < 0,1 вказує на утворення ПАВ в результаті низькотемпературних процесів. Співвідношення An/178 > 0,1 свідчить про домінування процесів горіння при утворенні ПАВ. Встановлене в ході нашого дослідження співвідношення An/178 для досліджених зразків (табл. 3) змінюється в діапазоні від 3,4 до 53.

Отримані нами характеристичні індекси ПАВ вказують на забруднення досліджених вод ПАВ, які утворилися в результаті процесів горіння (термічних), зокрема горіння палива.

Слід зазначити, що в останні роки інтенсифікувалися дослідження з екологічної і гігієнічної оцінки ПАВ як стійких органічних забруднювачів навколишнього середовища і їх ризику для здоров'я населення.

У проблемній статті [9] констатується, що ПАУ (PAHs) є всюдисущими канцерогенними речовинами, дії яких люди зазнають в навколишньому середовищі і на певних робочих місцях.

У роботі [10] відзначається, що PAHs по суті незлектрофільні, але стають електрофільними в реакціях із системами клітинних ферментів.

Встановлено, що ПАУ бенз(а)пірен (B[a]P) є ендокринним деструктором і впливає насамперед на стероїдогенез у клітках Лейдіга яєчка пацюків [11]. Автори відзначають, що B[a]P може зменшити якість сперми, порушуючи рівні тес-

тестерону. Це підтверджується встановленим взаємозв'язком впливу ПАХів і безплідності у чоловіків [12, 13].

Висновки

1. ПАВ слід розглядати як значимий компонент антропогенного забруднення поверхневих водойм Українського Придніпров'я.
2. Найбільший відсоток (5 - 8 %) високомолекулярних ПАВ у третині зразків води свідчить про техногенність їх походження.
3. Підтвердженням цього є характеристичні індекси ПАВ, які вказують на забруднення досліджених вод ПАВ, що утворилися в результаті термічних процесів, зокрема горіння палива.
4. Актуальність проблеми забруднення водойм ПАВами підтверджується токсичним та канцерогенним впливом цих сполук на здоров'я людини.
5. Отримані результати свідчать про необхідність подальшого дослідження вмісту ПАВ у воді поверхневих водойм Українського Придніпров'я з метою ідентифікації та вилучення джерел забруднення.

References

1. Kovalchuck L. I., Mokiyeenko A.V. The modern ecologic-and-hygienic state of the aqueous objects of the Ukrainian Danube area // Actual problems of transport medicine. - 2014. - № 3 (37). - P. 171 - 183.
2. ISO 28540:2011 Quality of water. Definition of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water. A method with use of a gas chromatography with mass spectrometer detection.
3. International agency for research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, IARC, Lyons, 1987 (Suppl. 7)
4. Peters C.A., Knightes C.D., Brown D.G. Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment // Environ. Sci. Technol. - 1999. - V. 33.- P. 4499-4507.

5. Tsai P.-J., Shih T.-S., Chen H.-L., Lee W.-J., Lai C.-H., Liou S.-H. Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers // Atmos. Environ. - 2004. - V. 38. - P. 333-343
6. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Org. Geochem. - 2002. - V. 33. - P. 489-515
7. Soclo H.H., Garrigues P., Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas // Mar. Pollut. Bull.- 2000.- V. 40.- P. 387- 396.
8. Mannino M.R., Orecchio S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: extraction, GC-MS analysis, distribution and sources // Atmos. Environ.- 2008.- V. 42.- P.1801-1817.
9. Angerer J., Mannschreck C., Gьndel J. Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons // Int. Arch. Occup. Environ. Health. " 1997. " V. 70, N6. " P. 365 " 377.
10. Szczeklik J. Metabolic polymorphisms and biomarkers of exposition to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) // Przegł. Lek. " 2005. " V. 62, N 12. " P. 1542 " 1545.
11. Chung J.-Y., Kim Y.-J., Kim J. Y. Benzo[a]pyrene Reduces Testosterone Production in Rat Leydig Cells via a Direct Disturbance of Testicular Steroidogenic Machinery // Environ. Health. Perspect. " 2011. " V. 119, N 11. " P. 1569 " 1574.
12. Gu A., Ji G., Zhu P. Nucleotide excision repair polymorphisms, polycyclic aromatic hydrocarbon exposure, and their effects on sperm deoxyribonucleic acid damage and male factor infertility // Fertil Steril. " 2010. " V. 94, N 7. " P. 2620 " 2625.
13. Han X., Zhou N., Cui Z. Association between Urinary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites and Sperm DNA Damage: A Population Study in Chongqing, China // Environ. Health. Perspect. - 2011. - V. 119, N 5. -P. 652 -657.

Резюме

ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОГО
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ
АРОМАТИЧЕСКИМИ
УГЛЕВОДОРОДАМИ (ПАУ)
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОЕМОВ
УКРАИНСКОГО ПРИДУНАВЬЯ

¹Ковальчук Л.Й., ²Мокиенко А.В.,
³Цимбалюк К.К.

¹Одесский национальный медицинский университет; ²Государственное предприятие Украинский научно-исследовательский институт медицины транспорта Министерства здравоохранения Украины, г. Одесса; ³ООО «Инспекторат Украина», г. Одесса

В работе представлена характеристика антропогенного загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) поверхностных водоемов Украинского Придунавья. Установлено, что ПАУ является значимым компонентом такого загрязнения. Техногенность их происхождения подтверждается наличием высокомолекулярных ПАУ в трети образцов воды и характеристическими индексами ПАУ, которые свидетельствуют о термических процессах их происхождения (в частности горения топлива). Обоснована необходимость дальнейшего исследования содержания ПАУ в воде поверхностных водоемов Украинского Придунавья с целью идентификации и устранения источников загрязнения.

Ключевые слова: вода, поверхностные водоемы, полициклические ароматические углеводороды, Украинское Придунавье.

Summary

DESCRIPTION OF CONTAMINATION OF
SURFACE IMPOUNDMENT OF
UKRAINIAN DANUBE REGION BY
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
(PAH)

¹Kovalchuck L.I., ²Mokiyenko A.V.,
³Tsymbaluk K.K.

¹Odessa National medical University, Odessa; ²State Enterprise Ukrainian Research Institute for Medicine of Transport of the Ministry of Health Care of Ukraine, Odessa; ³«Inspektorat Ukraina» LTD, Odessa

In work the characteristic of anthropogenous pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) superficial reservoirs of Ukrainian Danube region is presented. It is established that PAH is a significant component of such pollution. Anthropogenous character their origins proves to be true presence high-molecular PAH in third of samples of water and characteristic indexes PAH which testify to thermal processes of their origin (in particular fuel burning). Necessity of the further research of maintenance PAH for water of superficial reservoirs of Ukrainian Danube region for the purpose of identification and elimination of sources of pollution is proved.

Key words: water, surface impoundment, polycyclic aromatic hydrocarbons, Ukrainian Danube Region.

Впервые поступила в редакцию 27.05.2015 г.
Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования