

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічної метрології

УДК 543.3

До захисту допускаю



Завідувач кафедри

«15» травня 2024 р. д.х.н., проф. Олег ЮРЧЕНКО

**ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ
ЗАБРУДНЮВАЧІВ У ВОДОЙМАХ ЦЕНТРАЛЬНОЇ ТА ЗАХІДНОЇ УКРАЇНИ.**

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

САВЧУК ОЛЕКСАНДРИ

ДМИТРІВНИ

Науковий керівник

к.х.н., доцент



Ольга КОНОВАЛОВА

ХАРКІВ 2024

РЕФЕРАТ

Курсова робота складається з 77 сторінок і містить 2 розділи, 30 рисунків, 10 таблиць та 65 літературних посилань, 2 додатки.

Метою дослідження був моніторинг вмісту органічних забруднювачів у водоймах центру та заходу України в період 2023 та 2024 років.

Об'єкт дослідження. Для аналізу та прогнозів зміни складу води в залежності від сезону, замкнутості водойми та наявності промислових підприємств поблизу водойми аналізували 10 водних об'єктів, з яких 1 об'єкт підземні води криниця, 7 об'єктів для поверхневої води, 1 зразок водопровідна вода жилої будівлі гуртожитку біля хімічного підприємства та 1 зразок зі зливів аналітичної хімічної лабораторії підприємства.

Методи аналізу та апаратура: газохроматографічний аналіз проб проводився на газовому хроматографі Agilent 7890B з парофазним пробовідбірником Agilent 7697A. Використовувалась капілярна пола колонка DB-WAXETR з плавленого кремнезему виробництва Agilent USA та генератор водню Dominick Hunter 40H NITROX UHP.

Результати та новизна: було запропоновано дослідження забруднення водоймищ Західної та Центральної України органічними речовинами. За результатами аналізу було виявлено лише один органічний забруднювач оцтова кислота в концентраціях, що перевищують гранично допустимі концентрації. За результатами хроматографічного дослідження, вода з майже усіх джерел не залежно від сезону, замкнутості водойми та наявності промислових підприємств поблизу водойми, проходить достатню ступінь очистки та не несе небезпеку для громадян.

Ключові слова: ОРГАНІЧНИЙ РОЗЧИННИК, ПІДЗЕМНА ВОДА, ПОВЕРХНЕВА ВОДА, ВОДОПРОВІДНА ВОДА, ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ, ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ.

ABSTRACT

The qualifying work consists of 77 pages and contains 2 chapters, 30 study objects, 10 tables and 65 references, 2 appendices.

The research method was to monitor the content of organic pollutants in the reservoirs of the center and west of Ukraine in the period of 2023 and 2024.

Object of study. For the analysis and forecasts of changes in the composition of water depending on the season, the closedness of the reservoir and the presence of industrial enterprises near the reservoir, 10 water bodies were analyzed, of which 1 object is an underground water well, 7 objects for surface water, 1 sample of tap water for residential use dormitory building near the chemical enterprise and 1 sample from the drains of the analytical chemical laboratory of the enterprise.

Analysis methods and equipment: gas chromatographic analysis of samples was performed on an Agilent 7890B gas chromatograph with an Agilent 7697A vapor phase sampler. A DB-WAXETR fused silica capillary column from Agilent USA and a Dominick Hunter 40H NITROX UHP hydrogen generator were used.

Results and novelty: a study of the contamination of water bodies in Western and Central Ukraine by organic substances was proposed. According to the results of the analysis, only one organic pollutant, acetic acid, was found in concentrations exceeding the maximum permissible concentrations. According to the results of a chromatographic study, water from almost all sources, regardless of the season, the closure of the reservoir and the presence of industrial enterprises near the reservoir, undergoes a sufficient degree of purification and does not pose a danger to citizens.

Key words: ORGANIC SOLVENT, GROUNDWATER, SURFACE WATER, TAP WATER, GAS CHROMATOGRAPHY, GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1.1 Відомості про воду	7
1.1.2 Перелік забруднюючих речовин, що заборонені до скидання до системи централізованого водовідведення	8
1.1.3 Методи очистки водопровідної води	11
1.2 Головні принципи газової хроматографії	13
1.2.1 Застосування газової хроматографії для контролю вмісту органічних забруднювачів у фармацевтиці	17
1.2.2 Газохроматографічний аналіз органічних забруднювачів у водоймах	21
1.2.2.1 Побічні продукти дезінфекції води	22
1.3 Летючі органічні сполуки	23
1.4 Газохроматографічне визначення пестицидів та їх похідних	25
1.5 Газохроматографічне визначення інших забруднювачів	29
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	34
2.1 Реактиви та матеріали та обладнання	34
2.2 Методики експерименту	34
2.2.2 Газохроматографічні умови аналізу	35
2.3 Випробувальні зразки	35
2.4 Результати досліджень та обговорення	36
2.4.1 Оцінка лінійності та чутливості газохроматографічного визначення органічних забруднювачів	36
2.4.2 Пробопідготовка води для хроматографічного аналізу	37
2.4.3 Результати хроматографічного моніторингу від різного походження	38
ВИСНОВКИ.....	71
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	72
ДОДАТКИ.....	78

ВСТУП

Як писав великий письменник Антуан де Сент Екзюпері: вода не просто необхідна для життя — вона є саме життя [1].

Світові водні ресурси постійно деградують через людську сільськогосподарську, промислову, міську та туристичну діяльність. Висока щільність населення, розширення міст і промисловий розвиток стають причинами постійного збільшення попиту на воду. Крім того, такий розвиток подій передбачає одночасні ризики забруднення та зменшення доступного збереженого об'єму прісної води. Розвиток промисловості спричинив збільшення кількості нових хімічних речовин, які виробляються та застосовуються в повсякденній діяльності, що викликає занепокоєння у громадян, дослідницького співтовариства та органів влади. Забруднення водойм новими забруднювачами є поширеним явищем у всьому світі.

Основні проблеми, що виникають при забрудненні джерел води, пов'язані з появою конкретних забруднювачів, виявленням основних хімічних факторів їхньої дії, визначенням шляхів викидів і їх подальшого колообігу, а також визначення рішень для зменшення ризиків і наслідків, пов'язаних із забрудненням [2].

Українські нормативні документи чи нормативні документи будь якої іншої країни (наприклад Водна рамкова директива (ВРД) Європейського Союзу) вимагають визначення у воді лише кількох певних груп сполук. Оцінка таких хімічних речовин базується на екологічних ризиках для здоров'я людини чи природної екосистеми. Однак таким чином регулюється лише меншість сполук. З кожним днем номенклатура забруднювачів води лише збільшується.

У контексті ефективного моніторингу якості води важливим інструментом стає газова хроматографія, яка дозволяє визначати вміст органічних забрудників з високою точністю та чутливістю. Проведення практичного дослідження щодо використання газової хроматографії для моніторингу органічних забрудників у водоймах України надасть можливість не лише оцінити ступінь забруднення, але й сприятиме розробці ефективних стратегій охорони водних ресурсів [3].

Метою був моніторинг вмісту органічних забруднювачів у водоймах центру та заходу України в період 2023 та 2024 років. Для аналізу та прогнозів зміни складу води в залежності від сезону, замкнутості водойми та наявності промислових підприємств поблизу водойми аналізували 10 водних об'єктів, з яких 1 зразок підземні води криниця, 7 зразків поверхневої води, 1 зразок водопровідної води жилої будівлі гуртожитку біля хімічного підприємства та 1 зразок зі зливів аналітичної хімічної лабораторії підприємства.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити наступні задачі:

- аналіз існуючих методик очищення водопровідної води;
- з'ясування можливостей методу газохроматографічного аналізу для визначення органічних розчинників;
- проведення збору проб та експериментального визначення органічних забруднювачів з центральної та західної України методом газової хроматографії;
- зробити висновки щодо перевищення концентрацій органічних розчинників в водоймах залежно від періоду відбору проб.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Відомості про воду

Вода – найпоширеніша рідина на планеті, що немає кольору, запаху та смаку. Має три агрегатні стани, для переходу яких необхідно змінити температуру або тиск: твердий (замерзає при температурі нижче за 0 °С при тиску 1 атм.), рідкий та газоподібний (перетворюється на пару при 100 °С). В природі зустрічається в усіх агрегатних станах завдяки постійному кругообігу води в природі: під час опадів випадає на поверхню, переходить в підземні води, що з часом знов випаровуються [2].

З кожним роком збільшується необхідність створення нових заводів, що будуть забезпечувати потреби людства. Найбільшими забруднювачами стічних вод є корпоративні стічні води, які утворюються в процесі господарсько-побутової та виробничої діяльності та скидаються у каналізаційну мережу міста без попереднього очищення. Водні ресурси використовуються споживачами без належних заходів щодо запобігання забрудненню. Стічні води, що містять надмірні концентрації забруднюючих речовин, особливо солей важких металів, фосфатів, завислих речовин, спричиняють подальше забруднення, погіршують доступ кисню до мікроорганізмів в активному мулі та викликають загибель мікробів. Тому постає необхідність перед використанням підземних та водопровідних питних вод проводити попередні лабораторні дослідження, що направлені на виявлення шкідливих чи небезпечних речовин.

Регулювання якості питної води в Україні проводиться за допомогою Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" [3]. Відповідно до цього документу, нормування якості питної води проводиться для:

- водопровідної води;
- води з колодязів та каптажів джерел;
- фасованої води та води з пунктів розливу та бюветів [3].

Проби води необхідно відбирати регулярно, протягом року, не рідше одного разу на місяць. Працівники санітарно-епідеміологічних структур ретельно слідкують за мікробіологічними, органолептичними, фізико-хімічними та санітарно-токсикологічними показниками, а у водопровідній воді з поверхневих джерел питного водопостачання визначають також паразитологічні показники.

Після відкачування води відбирають проби води з нових або тимчасово невикористовуваних колодязів. Це повинно тривати до досягнення певного динамічного рівня та очищення води. Результати лабораторних досліджень якості води водних джерел

та санітарно-епідеміологічного обстеження місць водозабору, що проводяться установами та органами державної санітарно-епідеміологічної служби, враховуються в державних санітарно-епідеміологічних службах. Працівники цієї установи здійснюють відбір проб споживчих стічних вод для хімічного аналізу та визначення відповідності фактичної концентрації забруднюючих речовин у стічних водах встановленій гранично допустимій концентрації [3].

1.1.2 Перелік забруднюючих речовин, що заборонені до скидання до системи централізованого водовідведення

В додатку 2 до правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення (пункт 4 розділу III) до Наказу від 01.12.2017 р. зареєстрованого в Міністерстві юстиції України «Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення» та «Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення» наведено перелік речовин, вміст яких контролюється в системі централізованого водовідведення [4].

1. Речовини, що здатні утворювати в системі централізованого водовідведення вибухонебезпечні, токсичні та (або) горючі гази, органічні розчинники, горючі і вибухонебезпечні речовини (нафта, бензин, гас, ацетон тощо) в концентраціях, що перевищують максимально допустимі концентрації забруднюючих речовин у стічних водах, дозволених до скидання в системи централізованого водовідведення, синтетичні і натуральні смоли, масла, лакофарбові матеріали та відходи, продукти і відходи нафтопереробки, органічного синтезу, мастильно-охолоджуючі рідини, вміст засобів і систем пожежогасіння (крім використання для гасіння загорянь).

2. Розчини кислот з $pH < 5,0$ і лугів з $pH > 10,0$.

3. Погано пахучі та інші леткі речовини в кількості, що призводить до забруднення атмосфери робочої зони в каналізаційних насосних станціях, в інших виробничих приміщеннях системи водовідведення виробника, на території очисних споруд, понад встановлені для атмосфери робочої зони гранично допустимі концентрації.

4. Радіоактивні речовини понад гранично допустимий рівень безпечного вмісту в навколишньому середовищі, що затверджується центральним органом виконавчої влади, що забезпечує формування і реалізує державну політику у сфері охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки, речовини, які не можуть бути затримані в технологічному процесі очищення стічних вод очисними спорудами виробника, що мають

підвищену токсичність, здатність накопичуватися в організмі людини, що відзначаються віддаленими біологічними ефектами та (або) утворюють небезпечні речовини під час трансформації у воді і в організмах людини і тварин, у тому числі моно- і поліциклічні хлорорганічні, фосфорорганічні, азоторганічні і сіркоорганічні речовини, біологічно жорсткі поверхнево активні речовини, отрутохімікати, сильнодіючі отруйні речовини в концентрації, що перевищує більше ніж у 4 рази мінімальну гранично допустиму концентрацію, що встановлена для цих речовин у воді водних об'єктів, медичні відходи класів Б, В, Г, епідеміологічно небезпечні бактеріальні та вірусні забруднення (за винятком речовин, скидання яких дозволено санітарно-епідеміологічними вимогами).

5. Концентровані маткові розчини та кубові залишки, гальванічні розчини (електроліти) як вихідні, так і відпрацьовані, осади (шлами) локальних очисних споруд, осади відстійників, пасток, фільтрів, відходи очищення повітря (пилогазоочисного обладнання), осади станцій технічної водопідготовки, в тому числі котелень, теплоелектростанцій, іонообмінні смоли, активоване вугілля, концентровані розчини регенерації систем водопідготовки, концентрат, що утворюється під час роботи установок очищення води з використанням мембранних технологій (зокрема зворотного осмосу), хімічні реактиви та реагенти.

6. Будь-які тверді відходи боєнь та переробки м'яса, канига, цільна кров, відходи обробки шкіри, відходи тваринництва та птахівництва, включаючи фекалії.

7. Тверді побутові відходи, сміття, що збирається під час сухого прибирання приміщень, будівельні матеріали, відходи і сміття, відпрацьований ґрунт і транспортуючі розчини від підземних прохідницьких робіт, ґрунт, зола, шлак, окалина, вапно, цемент та інші в'язучі речовини, стружка, скло, пилоподібні частки обробки металів, скла, каменю та інші мінеральні матеріали, рослинні залишки і відходи (листя, трава, деревинні відходи, плодоовочеві відходи тощо), за винятком попередньо гомогенізованих плодоовочевих відходів у побуті.

8. Волокнисті матеріали (натуральні, штучні або синтетичні волокна, в тому числі волосся, вовна), тара, пакувальні матеріали та їх елементи, металева стружка, тирса, окалина, синтетичні матеріали (полімерні плівки, гранули, пилоподібні частинки, стружка тощо).

9. Біомаса харчових, фармацевтичних виробництв та інших біотехнологічних процесів у разі концентрації, що перевищує вимоги до речовин за хімічним споживанням кисню, харчова продукція як придатна, так і неліквідна, сировина для її виробництва, сироватка сирна, барда спиртова і дріжджова, пивна хмільова дробина.

10. Речовини з «Переліку забруднюючих речовин для визначення хімічного стану масивів поверхневих і підземних вод та екологічного потенціалу штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод», затвердженого наказом Міністерства екології та природних ресурсів України від 06 лютого 2017 року № 45, зареєстрованого в Міністерстві юстиції України 20 лютого 2017 року за № 235/30103, які не увійшли до переліку речовин, що утворюються під час виробничих процесів, при здійсненні яких споживач повинен мати локальні очисні споруди для попереднього очищення стічних вод перед їх скиданням до системи централізованого водовідведення та очищення стічних вод, та переліку речовин, які не піддаються біологічній деструкції [4].

Державою контролюється вміст важких металів в осадах стічних вод, що можуть використовуватися як органічні добрива (Додаток 1)[4]. Було сформовано вимоги до складу та властивостей стічних вод, що скидаються до системи централізованого водовідведення, для безпечного їх відведення та очищення на очисних спорудах системи централізованого водовідведення (Додаток 2) [5].

В Україні було визначено допустимі величини показників якості стічних вод та ефективність видалення забруднень на спорудах біологічного очищення. В таблиці 1.1 наведено органічні розчинники, що є найпоширенішими у використанні на хімічних підприємствах [4]. Також в таблиці 1.1 наведено гранично-допустимі концентрації (ГДК) забруднювачів у стічних водах, а також деякі додаткові характеристики.

Вміст наведених органічних забруднювачів строго контролюється, як при надходженні до очисних споруд так і після відповідного очищення вод.

Таблиця 1.1 Органічні розчинники, що широко використовуються та контролюються на підприємствах

№	Речовина	ГДК забруднювача, у стічних водах, що надходять на споруди біологічного очищення (г/м ³) [4]	Орієнтовна ефективність видалення забруднень на спорудах біологічного очищення (у частках одиниці)	Лімітуюча ознака шкідливості [4]	Клас небезпеки*
1.	Ацетон	40	0,95	заг	3
2.	Ацетонітрил	0,7	-	с.-т.	2
3.	Бензол	100	0,7	с-т	2
4.	1,4-Бутандіол	5	с.-т.	5,0	2
5.	Діетиламін	10	0,4	2,0	3
6.	Циклогексан	0,01	с.-т.	0,1	2

№	Речовина	ГДК забруднювача, у стічних водах, що надходять на споруди біологічного очищення (г/м ³) [4]	Орієнтовна ефективність видалення забруднень на спорудах біологічного очищення (у частках одиниці)	Лімітуюча ознака шкідливості [4]	Клас небезпеки*
7.	1,1-Дихлоретан	0,02	с.-т.	0,02	2
8..	Тетрагідрофуран	0,5	заг.	0,5	4
9.	Етилацетат	0,2	с.-т.	0,2	2
10.	Ізопропаноламін	0,3	с.-т.	0,3	2
11.	Етилбензол	0,01	орг. присм.	0,01	4
12.	Ксилол	1	орг. зап	0,05	3
13.	Дихлорметан	7,5	орг. зап.	7,5	3
14.	Бутилацетат	1	-	0,1	4
15.	Метанол	30	0.95	30	2
16.	Оцтова кислота	45	0.95	45	4

*клас небезпечності хімічної речовини - ступінь можливої дії хімічної речовини на організм людини (1 клас - надзвичайно небезпечна речовина; 2 - високонебезпечна; 3 - помірно небезпечна; 4 - малонебезпечна) [4]

1.1.3 Методи очистки водопровідної води

Різноманітні домішки, що забруднюють воду, можуть бути класифіковані за рядом критеріїв (Таблиця 1.2).

Таблиця.1.2 Класифікація забруднюючих домішок

Класифікація забруднювачів			Приклади
За природою	Мінеральні		Те, що потрапляє в воду через діяльність видобувних сфер
	Органічні	Рослинні	Залишки рослин та продукти їх розкладання
		Тваринні	Продукти життєдіяльності тварин та людей
		Штучні	Те, що потрапляє в воду через діяльність хімічної, харчової та інших промисловостей
Біологічні		Мікродомішки, що утворюються через життєдіяльність бактерій, грибів тощо	

Класифікація забруднювачів			Приклади
За розчинністю у воді	Нерозчинні		Глина, пісок, солі, мул
	Розчинні	Колоїди	Розмір частинок: 1-150 нм, можна побачити під мікроскопом
		Істинно розчинні молекули та іони	Частинки, які не можна побачити під мікроскопом
За фазовим станом	Тверді		Глинисті частинки
	Рідкі		Нафтові продукти, емульсії, жири
	Газоподібні		Нерозчинні гази

На сучасних очисних спорудах широко використовуються наступні методи покращення гігієнічної якості стічної, промислової та питної води: механічні, хімічні, електрохімічні, фізико-хімічні, біологічні та комбіновані [6].

До *механічних методів очищення* води відносять проціджування, відстоювання, фільтрування та подрібнення. Такий тип очищення досягається за рахунок використання різниці між розміром самих частинок та перерізом фільтра, через який проходить очищена вода, метод використовується для збору частинок нерозчинених речовин.

Розміри пор фільтру, що використовується, 0,1-1 мм (100-1000 мікрометрів), таким чином ефективно затримуються частинки приблизно такого ж розміру.

Механічне очищення використовується на міських водоочисних станціях у випадку, коли вода береться з відкритих джерел, таких як річки, озера та водосховища [6].

До *хімічних методів очищення* води відноситься окиснення, відновлення та нейтралізація. Даний тип заснований на осадженні домішок, що були знебарвлені та нейтралізовані. Метод добре поєднується з механічним та використовується для очищення від неорганічних домішок [6].

Завдяки *електрохімічним методам очистки*, до яких відносяться електрокоагуляція, електроосмос, електродіаліз, з'являється можливість очистити води від усіх мікроорганізмів. Досягається завдяки використанню електричного струму під час проведення складних окисно-відновних реакцій [6].

До *фізико-хімічних методів очищення* відносяться коагуляція, флокуляція, сорбція, екстракція, евапорація та іонний обмін. Коагуляцію (процес укрупнення та об'єднання частинок) використовують для прискорення осадження частинок. Флокуляція використовується для агрегації частинок за рахунок додавання ВМС. Сорбція використовується за рахунок поглинання газів сорбентом. Іонний обмін (вид сорбції) при якому поглинання супроводжується виділенням в розчин іншого іону, що входить у склад сорбенту. Метод очищення використовується для виділення важких катіонів та нітратів [6].

Комбінований метод очищення заснован на поєднанні двох та більше методів очистки [6].

1.2 Головні принципи газової хроматографії

Газова хроматографія (ГХ) перетворилася на поширену та надзвичайно потужну аналітичну техніку. Вона характеризується високою ефективністю розділення речовин, досить коротким часом аналізу, а також високою точністю та відтворюваністю в кількісному аналізі. Постійне вдосконалення методу дозволило полегшити управління, впровадити широку автоматизацію, збільшити пропускну здатність зразків.

Застосування ГХ значно розширило наші знання про велику кількість складних зразків, таких як нафта та її компоненти і продукти, ароматизатори, харчові продукти, а також екологічні чи біологічні зразки. Поєднання газової хроматографії з іншими методами аналізу, зокрема з мас-спектрометрією, є неперевершеним для аналізу летких сполук [7].

Відповідно до рекомендацій щодо номенклатури хроматографії «Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хімії» (IUPAC) застосовується наступне сучасне визначення хроматографії:

«Хроматографія — це фізичний метод поділу, при якому компоненти, що розділяються, розподіляються між двома фазами, одна з яких нерухома (стаціонарна фаза), а інша (рухома фаза) рухається в певному напрямку». Рухома фаза може бути газом, рідиною або надкритичною рідиною і переміщується під дією гравітації, капілярних сил або тиску. Він відповідає за транспортування аналітів уздовж стаціонарної фази. Стаціонарна фаза може бути пористою або непористою твердою речовиною або іммобілізованою рідиною з достатньою площею поверхні та спричиняє утримання аналітів порівняно зі швидкістю транспортування рухомої фази [8].

Хроматографічна система складається з двох незмішуваних фаз, які знаходяться в тісному контакті одна з одною, причому одна фаза нерухома, а інша рухається. Аналіти розподіляються між нерухомою та рухомою фазами, що виражається константою розподілу K . Під час транспортування аналіту вздовж межі розділу фаз відбувається кілька етапів розподілу (мультиплікативний розподіл). Відмінності в константі розподілу K призводять до різних швидкостей міграції аналітів і, як наслідок, до розділення аналіту [9].

Хроматографічні методи можна класифікувати за різними критеріями. Основним критерієм є агрегатний стан рухомої фази. Рухома фаза може бути газоподібною, що називається газовою хроматографією, рідкою, яка називається рідинною хроматографією, або надкритичною рідиною, яка називається надкритичною рідинною хроматографією [10].

Іншим критерієм є механізм поділу. Загалом розподіл аналіту між нерухоною та рухоною фазами може ґрунтуватися на адсорбції, розчинності, іонному обміні, виключенні розміру або селективних взаємодіях. Для ГХ застосовні лише адсорбція та розчинність. У випадку твердих нерухомих фаз має місце адсорбційна хроматографія. У разі рідких нерухомих фаз відбуваються процеси розчинення. Ця розподільча хроматографія називається газорідинною хроматографією, що є однією з найбільш поширених технік ГХ. Однак також можуть мати місце змішані механізми утримання, що включають як адсорбцію, так і розчин [10].

Хроматографію можна розглядати як серію переривчастих рівноважних етапів, які відбуваються під час розділення. У невеликому відрізку колони (тарілки) між розчиненою речовиною в рухомій фазі і в нерухомій фазі утворюється рівновага, яка визначається специфічною для розчиненої речовини константою розподілу K . Частка розчиненої речовини, що залишається в рухомій фазі транспортується в наступний сегмент колони і знову встановлюється рівновага між рухоною та нерухоною фазами. Ця модель є спрощенням хроматографічного процесу, оскільки передбачає, що повна рівновага досягається на кожному етапі розподілу. Насправді це рідко трапляється, оскільки рухома фаза стабільно рухається через колону. Ці аспекти розглядаються в відповідній кінетичній теорії. Концепція мультиплікативного розподілу демонструє, що розподіл розчиненої речовини по сегментах колонки відповідає нормальному розподілу, а ідеальний хроматографічний пік у елюційній хроматографії має форму піку Гауса [11].

Компоненти газового хроматографа. Прилад, що використовується для газової хроматографії, називається ГХ і складається з таких основних частин:

Вузол подачі газу-носія. Він забезпечує безперервний потік рухомої фази через колонку. Оскільки рухома фаза транспортує розчинені речовини через колонку, її часто називають газом-носієм. В якості газів-носіїв використовують надчистий гелій, водень або азот. У більшості лабораторій для подачі газів використовують газові балони високого тиску з двоступеневим манометром або вони обладнані центральним газопостачанням. У випадку використання в якості газу-носія водню, його також можна зручно та безпечно виробляти на місці за допомогою водневого генератора. Принцип роботи якого заснований на електролізі води.

Інжектор. Це пристрій для введення газоподібних або рідких зразків у головку колонки. Рідкі зразки зазвичай вводять за допомогою мікролітрового шприцю, тоді як гази вводять газонепроникним шприцем або газовими клапанами. Сучасні інструменти оснащені автоматичним пробовідбірником для автоматичного введення зразків, що дозволяє не залежно від користувача обробляти партії зразків.

Колонка. Колонку часто вважають серцем системи ГХ, тому що в ній здійснюється розділення компонентів суміші. Використовують насадкові колонки або капілярні колонки з рідкою або твердою нерухомою фазою.

Колонний термостат. Повітряний термостат використовується для забезпечення постійного (ізотермічного) або певного (програмованого) підвищення температури колони. Завжди оснащений вентилятором, щоб гарантувати сильну циркуляцію повітря, оскільки повітря має погану теплопровідність.

Детектор. Це пристрій для реєстрації розчинених речовин після виходу з колонки. Виробляється електричний сигнал, який у більшості випадків посилюється та надсилається до системи даних.

Опрацьовувач даних. Він використовується для реєстрації, зберігання та аналізу отриманих даних.

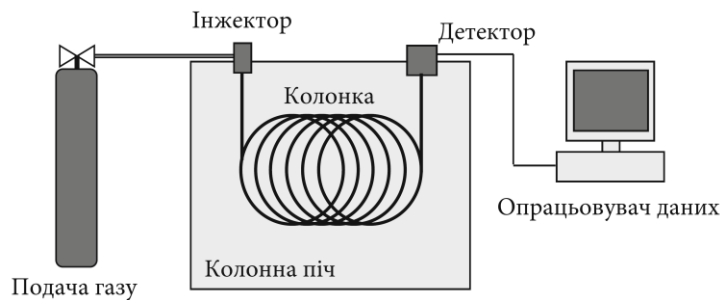


Рис. 1.1 Схема типової системи газового хроматографа

На рисунку 1.1 показана загальна схема газового хроматографа, яка не залежить від постачальника або типу приладу, наприклад, настільний лабораторний ГХ, ГХ для керування процесом або мініатюрний мобільний ГХ для аналізу на місці [12].

Як згадувалося вище, серцем ГХ є хроматографічна колонка. Вона містить нерухома фазу і постійно очищається рухомаю фазою. Саме в колонці відбувається хроматографічне розділення. Зразок вводиться в інжектор, при необхідності переводиться в газову фазу і транспортується на колонку рухомаю фазою. У головці колони відбувається розподіл розчиненої речовини на нерухома фазу, і ця частина не доступна для транспортування рухомаю фазою. Розподіл розчинених речовин між нерухомаю та рухомаю фазами визначається тиском їхньої пари і полярністю (залежно від полярності нерухомої фази). Чим вищий тиск пари розчиненої речовини, тим більша його частка в рухомій фазі і тим швидше вона транспортується через колону. На шляху через колонку відбуваються багатофазові процеси (богаторазове розчинення/випаровування або адсорбція/десорбція

відповідно), що призводить до різного часу перебування (часу утримання) окремих аналітів у нерухомій фазі. В ідеалі аналіти, що утримуються по-різному, один за одним залишають колонку та досягають детектора. Останній створює сигнал, який посилюється, оцифровується та зберігається для подальшого аналізу [12].

Сигнал детектора будується на графіку за час, що минув з моменту введення зразка. Це зображення називається хроматограмою або в ГХ точніше газовою хроматограмою. На рисунку 1.2 зображено гіпотетичну газову хроматограму.

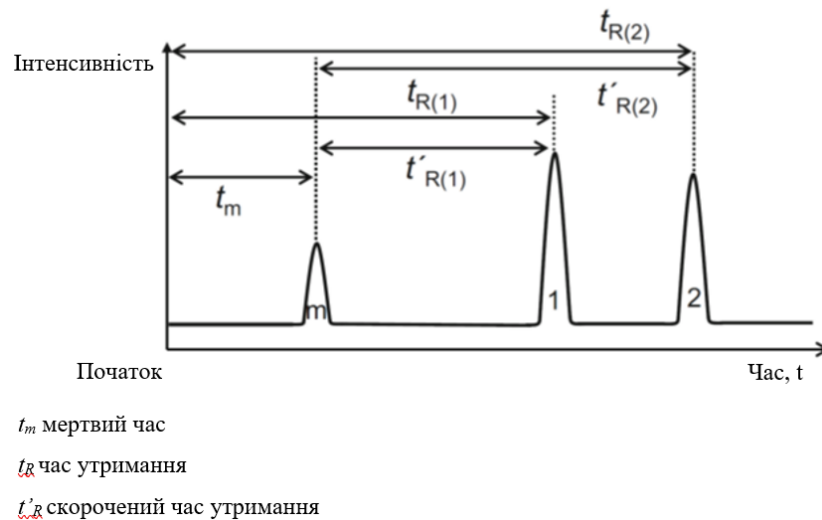


Рис. 1.2 Схема ГХ для двох компонентів 1 і 2

По осі абсциси відкладено час (час утримання), а по осі ординат – інтенсивність сигналу (чисельний показчик кількості). Якщо тільки газ-носієй досягає детектора, записується плоска лінія, так звана базова лінія. Зазвичай вона показує незначні коливання, які називають базовим шумом або фоновим шумом. Підвищення інтенсивності сигналу вказує на те, що розчинена речовина залишає колонку і досягає детектора. В ідеалі сигнал має нормальний розподіл і має типову форму Гауса. Ці сигнали називаються піками. Пік характеризується своїм положенням на хроматограмі, вираженим як час утримання (t_R), а також його висотою та шириною. Ранні піки являють собою розчинені речовини, які лише незначно утримуються в стаціонарній фазі. Чим довше розчинені речовини зберігаються в нерухомій фазі, тим пізніше вони з'являються на хроматограмі.

Положення піку (час утримування) на хроматограмі надає інформацію про ідентичність відокремленого аналіту, тоді як розмір піку (висота або площа) є мірою відносної концентрації або кількості аналіту. Ширина та форма піку вказують на ефективність колони та умови роботи [12].

1.2.1 Застосування газової хроматографії для контролю вмісту органічних забруднювачів у фармацевтиці

Метод газової хроматографії широко застосовується на фармацевтичних підприємствах. Виробникам фармацевтичних продуктів потрібна певна інформація про вміст залишкових розчинників у лікарських субстанціях або допоміжних речовинах. Постачальник може вибрати один із наступних варіантів під час звітування, якщо це доцільно:

- імовірно присутні лише розчинники класу 3. (втрати при висиханні речовини менше 0,5%)
- імовірно присутні лише розчинники класу 2
- імовірно присутні

Фраза «імовірно присутній», яка використовується в наведених вище прикладах, відноситься до розчинника, який використовується або виробляється на кінцевому етапі виробництва, і до розчинників, які використовуються або виробляються на попередніх етапах виробництва і не видаляються послідовно за допомогою перевірених процесів. Якщо існує ймовірність наявності розчинників класу 1, їх слід ідентифікувати та визначити кількісно. Якщо розчинники класу 2 або 3 присутні у кількості, що перевищує їх межі варіанту 1 або 0,5 %, відповідно, їх слід ідентифікувати та визначити кількісно.

Залишкові розчинники класу 1 (Таблиця 1.3.) не слід використовувати у виробництві лікарських речовин, допоміжних речовин і лікарських засобів через неприйнятну токсичність або шкідливий вплив цих залишкових розчинників на навколишнє середовище. Однак, якщо їх використання для виробництва лікарського засобу зі значним терапевтичним прогресом неминуче, їх рівні мають бути обмежені, як показано в Таблиці 1.3, якщо інше не зазначено в окремій монографії. Розчинник 1,1,1-трихлоретан включено в Таблицю 1.3, оскільки він є небезпечним для навколишнього середовища. Вказана межа визначення 1500 ppm базується на аналізі даних безпеки. Якщо залишкові розчинники класу 1 використовуються або утворюються при виробництві або очищенні лікарської субстанції, допоміжної речовини або лікарського засобу і не видаляються в процесі, ці розчинники повинні бути ідентифіковані та визначені кількісно [13].

Таблиця.1.3 Органічні розчинники, що відносяться до першого класу токсичності

Розчинник	Гранична допустима концентрація (ppm)
бензол	2
тетрахлорметан	4
1,2-дихлоретан	5
1,1-дихлоретан	8
1,1,1-трихлоретан	1500

Залишкові розчинники класу 2 (Таблиця 1.4.) повинні бути обмежені в лікарських речовинах, допоміжних речовинах і лікарських препаратах через притаманну токсичність залишкових розчинників. Допустимі денні дози (ДДД) наведені з точністю до 0,1 мг на день, а концентрації наведені з точністю до 10 ppm. Наведені значення не відображають необхідної аналітичної точності процедури визначення. Точність повинна бути визначена як частина перевірки процедури. Якщо залишкові розчинники класу 2 присутні у кількості, що перевищує їх межі варіанту 1, їх слід ідентифікувати та визначити кількісно.

Наступні залишкові розчинники класу 2 не легко виявити за умов впорскування у вільному просторі: формамід, 2-етоксиетанол, 2- метоксиетанол, етиленгліколь, N-метилпіролідон і сульфолан. Для кількісного визначення цих залишкових розчинників слід застосовувати інші відповідні перевірені процедури.

Таблиця 1.4 Органічні розчинники, що відносяться до другого класу

Розчинник	ДДД (мг/день)	Максимальна концентрація (ppm)
Ацетонітрил	4,1	410
Хлорбензен	3,6	360
Хлороформ	0,6	60
Кумол	0,7	70
Циклогексан	38,8	3880
1,2-дихлороетан	18,7	1870
1,2-диметоксиетан	1,0	100
N,N-диметилацетамід	10,9	1090
N,N-диметилформамід	8,8	880
1,4-диоксан	3,8	380

Розчинник	ДДД (мг/день)	Максимальна концентрація (ppm)
2-етоксиетанол	1,6	160
Етилен гліколь	6,2	620
Формахід	2,2	220
Гексан	2,9	290
Метанол	30,0	3000
2-метоксиетанол	0,5	50
Метилбутилкетон	0,5	50
Метилциклогексан	11,8	1180
Метиленхлорид	6,0	600
N-метилпіролідін	5,3	530
Нітрометан	0,5	50
Піридин	2,0	200
Сульфолан	1,6	160
Тетрагідрофуран	7,2	720
Тетралін	1,0	100
Толуол	8,9	890
Трихлоретан	0,8	80
Ксилол	21,7	2170

Залишкові розчинники класу 3 (Таблиця 1.5) можна вважати менш токсичними та становлять менший ризик для здоров'я людини, ніж залишкові розчинники класів 1 і 2. Клас 3 не включає розчинник, відомий як небезпечний для здоров'я людини на рівнях, зазвичай прийнятих у фармацевтиці. Однак немає довготривалих досліджень токсичності або канцерогенності для багатьох залишкових розчинників класу 3. Наявні дані вказують на те, що вони менш токсичні в гострих або короткочасних дослідженнях і негативні в дослідженнях генотоксичності. Вважається, що кількість цих залишкових розчинників 50 мг на день або менше (що відповідає 5000 ppm або 0,5 % за варіантом 1) буде прийнятним без обґрунтування. Вищі суми також можуть бути прийнятними за умови, що вони реалістичні щодо виробничих можливостей і належної виробничої практики. Якщо ліміт розчинника класу 3 в окремій монографії перевищує 50 мг на день, цей залишковий розчинник слід ідентифікувати та визначити кількісно [13].

Таблиця 1.5. Органічні розчинники, що відносяться до третього класу

Оцтова кислота	Гептан
Ацетон	Ізобутилацетат
Анізол	Ізопропілацетат
Бутанол-1	Метилацетат
бутанол-2	3-метил-1-бутанол
Бутилацетат	Метилеткетон
Третбутилметиловий ефір	Метилізобутилкетон
ДМСО	2-метил-1-пропанол
Етанол	Пентан
етилацетат	пентанол-1
Етиловий ефір	пропанол-1
Етилформіат	пропанол-2
Мурашина кислота	Пропілацетат

Газову хроматографію обирають за швидкість, чутливість та можливості поєднування з іншими методами виявлення, такими як мас-спектроскопія. Метод відтворює високу пікову потужність, однак, має обмеження застосування через вимоги до молекул. Аналізовані речовини мають володіти наступними властивостями: термічна стабільність, леткість, невисока полярність. Наразі вчені працюють над розширенням діапазону речовин, що можуть бути очищеними за допомогою методу ГХ завдяки покращенню колонок та пробопідготовці. Наприклад використання високотемпературної ГХ, піролізу, термохімолізу [14], дериватизації, мікроекстрації [15] дозволяє розширити перелік аналітів та зменшити межі визначення компонентів.

Високотемпературна ГХ у захисній атмосфері інертного газу-носія використовується для аналізу сполук, які легко розкладаються або окислюються при контакті з повітрям або водою. Прикладом використання може слугувати термогравіметричний аналіз (ТГА). Конінг та ін. повідомили про швидку втрату ваги оливкової олії в аналізі ТГА при температурі «лише» 250 °С. Тому компоненти оливкової олії, триацилгліцериди аналізуються за допомогою високотемпературної ГХ при температурах до 380 °С [13].

Піроліз використовують для дослідження полімерних матеріалів, біо-макромолекул. Завдяки попередній термічній обробці, попередній нелеткий компонент піддається швидкій руйнівній термічній обробці з утворенням менших, набагато більш летючих фрагментів, які підпадають під межі застосування ГХ. Після утворення сполуки швидко вимиваються із нагрітої зони, щоб уникнути вторинних реакцій.

Термохімоліз є поєднанням піролізу та дериватизації. Таке поєднання дозволяє уникнути карбоксилювання та призводить до утворення метилових ефірів карбонових кислот і гідроксильних груп. Завдяки цим реакціям значно більше матеріалів тепер стає доступним для піролізу ГХ.

Органічні сполуки з карбоксильною, гідроксильною та аміною функціональними групами ускладнюють процес визначення через полярність, адсорбування та розкладання у колонці або інжекторі. Сполуки утворюють хвостові піки на хроматограмах, не демонструють відтворювані площі піків, висоту та форму, спостерігаються явища ореолів та низька чутливість детектора [14].

Авторами роботи [15] було запропоновано застосовувати мікроекстрацію та дериватизацію для покращення розділення та виявлення аналітів. Основною перевагою методу є збільшення летючості, зменшення полярності та збільшення термічної стабільності сполук. Ці методи є безпечними для навколишнього середовища та не потребують використання токсичних органічних розчинників.

1.2.2 Газохроматографічний аналіз органічних забруднювачів у водоймах

Використання газоподібної рухомої фази для транспортування аналітів через колонку вказує, що ГХ підходить лише для легких аналітів. Але критерії леткості не означають, що температура колони має бути вище точки кипіння розчинених речовин, щоб вони повністю залишалися в газоподібній фазі. При даній температурі колонки достатньо, щоб частина аналізованих речовин перебувала в газовій фазі для їх розподілу між нерухомою та рухомою фазами та для забезпечення їх транспортування через колонку. Ключовим критерієм є достатній тиск пари при температурі колони. Температура колонки для рідких нерухомих фаз може бути значно нижчою за температуру кипіння аналітів [16].

В якості прикладу можна привести аналіз розділення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ). Ці висококиплячі вуглеводні складаються з двох-п'яти злитих ароматичних кілець і є частково канцерогенними та тератогенними. Вони широко поширені і утворюються при неповному згорянні органіки. Їхні температури кипіння коливаються від 218 до 500 °С. Агентство з охорони навколишнього середовища США EPA класифікувало 16 ПАВ як пріоритетні екологічні токсини, які часто аналізуються в зразках навколишнього середовища як представники понад 100 можливих ізомерних і споріднених сполук [17].

Як показує цей приклад, ГХ безумовно підходить для розділення висококиплячих сполук, якщо вони не розкладаються при вищих температурах. Загалом температура колонки ГХ коливається від кімнатної температури до 350 °С, хоча область застосування

ГХ поширюється на леткі та термостабільні сполуки (температура кипіння до 380-400 °С), які можуть переходити в газову фазу без розкладання, або реакція з іншими компонентами зразка. ГХ є методом вибору для аналізу сполук, що відповідають цим вимогам.

Як відомо, летючість залежить від розміру і полярності молекули. Чим вище молекулярна маса та/або полярність, тим нижча летючість. Отже, потрібно враховувати обидва параметри, оскільки більші неполярні молекули можуть бути більш мінливими, ніж малі полярні молекули. Полярна група у великій молекулі має менший вплив порівняно з полярною групою в малій молекулі. Сполуки, що містять більше однієї полярної групи, наприклад, цукри, амінокислоти, часто виявляють дуже низьку летючість і піддаються ГХ тільки після хімічного перетворення в більш летючі похідні.

Є кілька варіантів, як зробити висококиплячі сполуки придатними для ГХ аналізу. Полярні, менш леткі або термічно крихкі речовини можуть бути перетворені на стабільні, леткі та менш полярні похідні шляхом хімічної реакції.

Аналітичне використання ГХ для аналізу сумішей або чистоти зразків є основною сферою застосування ГХ. ГХ також використовується для фізико-хімічних вимірювань для визначення термодинамічних і кінетичних параметрів. Крім того, ГХ можна використовувати для *мікропрепаративного виділення чистих* речовин із сумішей.

Окремою галуззю застосування ГХ є використання цього методу в цілях *екологічного моніторингу*. Зокрема екологічного моніторингу органічних забруднювачів у водоймах різного походження, що і є темою даної роботи [17].

1.2.2.1 Побічні продукти дезінфекції води

Вже декілька десятиліть як у загальноживану практику запроваджено використання ГХ для моніторингу води на хлорорганічні речовини, основним джерелом яких є побічні продукти дезінфекції (хлорування). Такі речовини можуть утворюватися при реакції дезінфікуючого засобу з органічними речовинами, що містяться у воді, під час усього її коло обігу. І зважаючи на те, що така вода тим чи іншим шляхом потім може потрапити в поверхневі водойми чи в ґрунтові води, стає актуальною задача їх моніторингу на цю групу забруднювачів. Крім того, леткі речовини (наприклад, тригалометани або хлораміни) можуть потрапляти в повітря і через нього також поширюватися у навколишньому середовищі.

Саме леткі тригалогенметани складають найбільшу групу хлорорганічних речовин, що утворюються під час водопідготовки. Друге місце займають нелеткі компоненти, основними представниками яких є галогеноцтові кислоти. В Україні контроль якості питної

води централізованих систем питного водопостачання на вміст летких тригалогенметанів з 2015 року став обов'язковим [18].

Його проводять відповідні державні організації, зокрема санітарно- епідеміологічних станцій різних рівнів за встановленою методикою [19,20].

Крім того за цим показником проводяться і сторонній моніторинг. В якості прикладу такого дослідження, можна привести звіт щодо аналізу вод з різних джерел (колодязі та поверхневі джерела) з Черкащини [21], який показав відповідність за цим показником до державних норм.

В деяких країнах (зокрема у більшості країн - членів Організації економічного співробітництва та розвитку (ОЕСР)) до групи обов'язково контрольованих побічних продуктів дезінфекції води входять і галогеноцтові кислоти. В цих країнах запроваджені рекомендації щодо контролю цих речовин та мінімізації їх впливу на споживача, але зберігаючи адекватну дезінфекцію та контроль цільових патогенів.

Останнім часом зріс інтерес і до нерегульованих забруднювачів. До них належать, наприклад, галокетони, галоацетонітрили, галонітрометани, галоаміди, галофуранони, галоацетальдегіди, нітрозаміни, галобензохінони, йодтригалометани та йодкислоти. Ці сполуки також утворюються під час дезінфекції води, але зазвичай у нижчих концентраціях. Незважаючи на нижчі концентрації, ці нерегульовані речовини можуть представляти більшу проблему для громадського здоров'я, оскільки більшість із них є і більш токсичними. У зразках питної води з Іспанії, Франції та Великобританії на нерегульовані азотомісні забруднювачі припадало > 90% цитотоксичності клітин. Розширення переліку контрольованих речовин вимагає відповідної адаптації методів моніторингу [22].

Слід зазначити, що в Україні галогеноцтові кислоти дотепер регулярно і центрально не контролюються, але загальна методика їх аналізу вже впроваджена, та використовується для опціональних досліджень [23].

Взагалі у світі було виявлено понад 600 побічних продуктів дезінфекції води, але вони становлять менше 50% від загальної кількості галоген органічних забруднювачів [22].

1.3 Летючі органічні сполуки

Одними з найпоширеніших забруднювачів навколишнього середовища, які піддаються газохроматографічному аналізу, є група летючих органічних сполук (ЛОС), тиск насиченої пари котрих перевищує або дорівнює 0,01 кПа при 20 °С. Їх температура кипіння зазвичай нижче 260 °С при атмосферному тиску (101,325 кПа). Тож сама природа таких речовин робить їх гарним об'єктом для цього методу дослідження.

ЛОС включають широкий спектр хімічних речовин: алкани (лінійні алкани та циклоалкани), алкіни, бензол, спирти, альдегіди, прості ефіри, кетони, кислоти, складні ефіри та галогеновані вуглеводні. Викиди ЛОС можуть мати як природне, так і антропогенне походження. Природні викиди пов'язані з вторинними метаболічними реакціями наземної рослинності. Антропогенні ЛОС можуть бути побічними продуктами промислових процесів (і їх викидів) та утворюються в процесах неповного згоряння палив. Таким чином частково ЛОС включають у себе й деякі речовини з попередньої розглянутої групи забруднювачів (побічні продукти дезінфекції). Однак в міжнародній екологічній практиці ці забруднення все ж розділяють.

Дослідження показали, що ЛОС мають шкідливий вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини. ЛОС можуть брати участь у фотохімічних реакціях, таким чином утворюючи високоокислені гази, такі як озон, що може порушити баланс екосистеми. ЛОС сприяють розладам дихальної системи, можуть призвести до раку, вад розвитку та мутацій. Світовою тенденцією є посилення контролю за викидами цих речовин. Було опубліковано близько 10 національних стандартів викидів, і приблизно 20 стандартів знаходяться в стадії розробки, які сформуєть більш систематичну стандартну систему контролю. Однак ці заходи здебільшого стосуються атмосферного середовища. Вивчення впливу ЛОС на водні екосистеми все ще знаходиться на початковій стадії. Рівень знань недостатній для визначення критеріїв, що викликають найбільше занепокоєння, і надання повної інформації про небезпеку. Ці небезпечні речовини у джерелах води потенційно можуть спричинити загрозу здоров'ю людини. Тим паче, якщо вони в значних кількостях будуть присутні у сирій воді, яка використовується для пиття. Таким чином, вкрай важливо дослідити виникнення та розробити оцінку ризику для здоров'я ЛОС в озерах і річках [23]. Нижче будуть представлені приклади таких робіт, виконаних в останні роки.

Було проведено дослідження наявності ЛОС у поверхневих водах озера Поянху (воно ж озеро Поянг Ху або Поянг, кит. 鄱阳湖) - найбільшого прісноводного озера Китаю [24]. Воно розташоване в північній частині провінції Цзянсі і відіграє важливу роль у регулюванні рівня води річки Янцзи.

Автори визначали 54 різних типів летких органічних сполук у 28 точках відбору проб. Було виявлено двадцять два типи ЛОС. Найвищу середню концентрацію показав хлористий метилен. За ним йшли 1,2-дихлоретан і хлороформ. Проаналізовано просторовий розподіл ЛОС у водах озера. Ризики для здоров'я від цього забруднення були визначені шляхом розрахунку ракового та неракового ризику за двома шляхами впливу: проковтування та шкірна адсорбція. Результати показали, що більшість виявлених ЛОС не мають ризику

канцерогенності, і лише метиленхлорид має певний канцерогенний ризик для людського організму [24].

У роботі [25] проводилося аналогічне дослідження, тільки його об'єктом були підземні води міського округу Ланьчжоу, провінція Ганьсу, КНР. На досліджуваній території у 29 точках відбору проб виявлено 13 типів ЛОС. З них найбільшу частоту виявлення мали дихлорметан та толуол, які виявлені у 22 точках відбору (73,3%), бензол (66,7%), 1,2-дихлоретан (50%) та ксилоли (50%). Найвищу середню концентрацію серед виявлених ЛОС мав хлороформ. Також було проаналізовано просторовий розподіл забруднення ЛОС у чотирьох основних міських районах Ланьчжоу та варіації концентрації ЛОС, спричинені зміною землекористування. Результати показали, що район Сігу був найбільш забрудненим районом у Ланьчжоу, в основному через використання землі для промислових цілей. Навпаки, зразки для району Аннінг показали нижчі концентрації летких органічних сполук через кращу якість ґрунтових вод, що пов'язано з відсутністю промислових підприємств у цьому регіоні. Для оцінки безпеки використання питної води була використана модель оцінки ризику для здоров'я. Дослідження показало, що в три з дев'яти точок відбору проб мають високі канцерогенні ризики для здоров'я людини. Як домінуючі леткі органічні сполуки, що становлять високий неканцерогенний ризик, були визначені трихлоретилен, тетрахлоретилен та 1,2-дихлоретилен. 1,2-Дихлоретан і вінілхлорид були основними факторами високого канцерогенного ризику. Зони високого ризику були зосереджені в районах Сігу та Ченгуань, що свідчить про необхідність попередити відповідні місцеві урядові департаменти.

Ланьчжоу знаходиться у середній течії річки Хуанхе, тому попередня робота може служити маркером забруднення ЛОС цієї річки. В роботі [26] приводяться дані щодо моніторингу і іншої найважливішої річки Китаю – річки Янцзи. Забруднення визначене в усіх пробах, взятих з різних місць у дельті цієї річки, а основними його компонентами були ароматичні речовини, алкани та алкени (зокрема бензол і 1,3-бутадієн). Значення індексу небезпеки загалом були нижчими за граничне порогове значення, що свідчить про низький канцерогенний та неканцерогенний ризик.

1.4 Газохроматографічне визначення пестицидів та їх похідних

Іншою групою речовин, що вносять порівняльний внесок у забруднення навколишнього середовища є пестициди та їх похідні. Зокрема хлорорганічні пестициди також відносяться до галоген органічних забруднювачів.

Хлорорганічні пестициди - підклас стійких органічних забруднювачів. Вони масово виробляються ще з 1940-х років і широко використовується в сільському господарстві в усьому світі як важливі інсектициди через їх низку ціну і доступність технології виробництва. Хлорорганічні пестициди відносять до найбільш небезпечних забруднювачів довкілля. Певні їх представники включені до переліку стійких органічних забруднювачів (СОЗ) та стійких хлорорганічних пестицидів (ХОП), а саме: дихлордифенілтрихлоретан (ДДТ), алдрін, діелдрін, ендрін, хлордан, мірекс, токсафен, гептахлор поліхлорбіфеніли (ПХБ), гексахлорбензол (ГХБ), поліхлордібензодіоксини (ПХДД), поліхлордібензофурани (ПХДФ), хлордекон, ендосульфан і ліндан (включаючи супутні альфа-і бета-ізомери). [27]

Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) визначає засоби захисту рослин – пестициди - як хімічні сполуки, які використовуються для боротьби з паразитами, включаючи комах, гризунів, грибки та небажані рослини (бур'яни). Ці продукти використовуються в охороні здоров'я для знищення переносників хвороб, таких як комарі, і в сільському господарстві для знищення шкідників, які завдають шкоди посівам. За своєю природою ці сполуки є потенційно токсичними для інших організмів, у тому числі для людей [28].

Незважаючи на те, що використання ДДТ заборонено в Україні з 1988 р., і від 1990 р. цілком припинені поставки ХОП в Україну, ці пестициди продовжують зберігатися у навколишньому середовищі через їх високу стабільність та здатність накопичуватися в природних об'єктах. Зокрема мова йдеться про метаболіти ДДТ - дихлордифенілдіхлоретилен (ДДЕ) і дихлордифенілдіхлоретан (ДДД) [29], які є окремими об'єктами моніторингу.

Окрім цього в сільськогосподарській практиці використовують пестициди і іншої хімічної природи - фосфорорганічні сполуки, карбамати, піретроїди і неонікотиноїди та інші. Всі вони теж можуть стати чинником забруднення навколишнього середовища, зокрема води.

Тож небезпека отруйної дії пестицидів змушує проводити моніторинг води на їх вміст, що в тому числі досягається за допомогою методу газохроматографічного аналізу. Вміст хлорорганічних пестицидів у воді регламентується ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 [30]. Встановлено такі ГДК хлорорганічних пестицидів: гамма-ГХЦГ – 0.02 мг/дм³, сполуки дієнового ряду (гептахлор) - 0.001 мг/дм³, 4,4' – ДДЕ – 0.002 мг/дм³, 4,4-ДДД – 0.002 мг/дм³, 4,4'-ДДТ – 0.002 мг/дм³.

Нижче будуть наведені приклади робіт в яких би надавались звіти щодо забруднення пестицидами певних водних об'єктів.

В вітчизняних роботах [31,32] досліджувались ґрунти, ґрунтові та поверхневі води Донеччини, зокрема поверхневі водотоки р. Бахмутки, р. Наумиха, р. Сіверський Донець, Миронівського водосховища, каналу Сіверський Донець-Донбас. Показано, що у деяких випадках концентрація ДДЕ перевищувало ГДК в декілька разів, що свідчить про наявне забруднення зон санітарної охорони.

В роботі [33] доповідаються результати аналогічного моніторингу води з річки Верещиця у населених пунктах: м. Городок, смт. Любінь Великий, с. Тершаків (Львівська обл.). Аналіз навпроти показав відсутність перевищення ГДК, а лише незначні сезонні коливання кількості забруднювачів.

Проведене [34] велике дослідження морської води в прибережних зонах Чорного моря та Дністровського лиману Одеської області. В його результаті було встановлено, що в прибережній морській воді Одеської області містяться залишки хлорорганічних пестицидів. Залишки більшості досліджуваних пестицидів (крім альдрину, гептахлору та ДДТ в деякі пору року) знаходилися у морській воді в межах офіційно встановлених нормативів.

Проводилася [35] перевірка якості підземних вод (колодязної та свердловинної) на Київщині. Визначена загальна відсутність перевищення ГДК по ХОП, але у воді свердловин знайдено від 3 до 8 сільськогосподарських забруднювачів, сумарна дія яких на організм людини не вивчена.

В світі також проводиться велика кількість аналогічних досліджень.

Наприклад, метод газохроматографічного аналізу було застосовано до сорока зразків води, зібраних у басейні річки Сан-Франциско, Бразилія. Хоча у зразках і були виявлені 4,4-ДДЕ, 4,4-ДДД та пропазин (їх виявили у понад 20 відсотках зразків), але визначені концентрації були нижчими, ніж дозволена кількість пестицидів у питній воді або максимальний рівень забруднення, встановлені різними наглядовими органами [36].

Схожі дослідження проводилися в річковій системі Тамібарані (південь Індії), де навпроти було зареєстроване перевищення допустимого рівню ендосульфону, альдрину, ділдрину, ендрину і гептахлору [37,38].

Допустимий рівень хлорорганічних і фосфорорганічних пестицидів було перевищено і у іншій індійській річці - річці Тапі (Тапті) в штаті Гуджарат [39]. Наголошується реєстрація заборонених в Індії речовин (гексахлорциклогексан, ДДТ), що свідчить про незаконність використання цих пестицидів і їх незаконне виробництво.

Аналогічна ситуація із перевищенням забруднення тими ж пестицидами спостерігається і у поверхневих та ґрунтових водах басейну іншої індійської річки - Сварнамухі (Гаджуламандьям, район і передмістя Тірупаті, штат Андхра-Прадеш) [40].

Проведено комплексне дослідження появи пестицидів у гідрографічному басейні річки Парана (ісп. Río Paraná), Штат Парана, Бразилія. повідомляється Абсолютна більшість взятих проб не виявило перевищення кількості забруднювачів. Лише один зразок, зібраний після дощу, показав концентрацію атразину, що перевищує бразильський допустимий ліміт [41].

Досліджувався [42] просторово-часовий розподіл та давалася оцінка екологічного ризику пестицидів у водних ресурсах річки поверхневих і підземних вод басейну річки Абу Алі, розташованої на півночі Лівану. Виявлено концентрації пестицидів (зокрема метоміл, 4,4'-ДДЕ, α -ендосульфат, етіон і лямбдацигалотрин) вище порогові межі, встановлені ЄС

Проводилася оцінка забруднення річки Вольтурно (Італія) поліхлорованими біфенілами і хлорорганічними пестицидами та його вплив на навколишнє середовище, зокрема на Тірренське море (Центральне Середземне море) [43]. Хоча самі по собі забруднювачі і були виявлені у воді та осадах річки Вольтурно та її естуарію, але їх концентрації були нижчими за нормативні значення як для прісної, так і для солоної морської води.

Працівники хімічного факультету Університету Дебре Берхан (Ефіопія) провели обстеження басейну річки Акакі та водосховища Аба Самуель [44]. В багатьох зразках, взятих в сезон дощів, було виявлене перевищення концентрації ДДТ та його похідних, гептахлорепоксиду і діелдрину. Знайдені слідові кількості й інших пестицидів, але вони не перевищували загальноствановлених норм.

Зареєстрована присутність пестицидів у підземних водах рівнини Саїс (Марокко), в т.ч. пестицидів, що були заборонені. Так у зимовий період виявлено перевищення по хлорталонілу ДДТ і ДДЕ. В літній період виявлено небезпечно велику кількість хлорпірифос-метилу і хлорпірифос-етилу [45].

Виявлена наявність та концентрації пестицидів у поверхневих і підземних водах із сільськогосподарських районів південної провінції Санта-Фе, північного регіону Пампа, Аргентина. Широко застосовувані в місцевому сільському господарстві гербіциди, інсектициди та фунгіциди (зокрема атразин, азоксистробін, епоксиконазол, ацетохлор і піриміфос-метил) ефективно надходять у поверхневі та підземні води, а в деяких випадках у концентраціях, що перевищують стандартні рівні якості води для споживання людиною або для захисту водної біоти [46].

Були визначені концентрації залишків хлорорганічних пестицидів у воді та зразках риби шести найбільш забруднених річок, що оточують місто Дакка, Бангладеш, а саме річки Буріганга, Тураг, Балуганга, Шиталакш'я, Бангшай і Далесварі [47]. Проаналізовані річки були забруднені в першу чергу альдріномом, ДДТ та його похідними. Найбільше забруднення було

виявлене у воді річки Буріганга. Авторами робиться висновок, що загалом уся досліджена екосистема була значно забруднена.

Проведено [48] моніторинг наявності залишків хлорорганічних пестицидів і важких металів у п'яти зразках ґрунтової води, зібраних із сільськогосподарських угідь із довготривалою історією застосування пестицидів у південно-східній частині дельти річки Нілу. Результати показали, що концентрації ХОП у підземних водах знаходяться в дозволених межах, за винятком лише одного зареєстрованого випадку перевищення концентрації р,р'-ДДТ, у підземних водах у селі Хасан Бей, регіон Більбейс, губернаторство Еш-Шаркія, Єгипет. Загалом отримані рівні досліджених хімічних забруднювачів у колодязях та свердловинах відповідають встановленим єгипетським нормам до питної води та нормам ВООЗ.

Використання хлорорганічних пестицидів було заборонено в багатьох країнах через їх стійкість. У відповідь на цю заборону сільськогосподарський сектор поступово замінює хлорорганічні пестициди на фосфорорганічні, які легше розкладаються, але загалом більш токсичні. Тому набувають актуальності дослідження об'єктів гідросфери саме на цю групу забруднювачів, прикладом чого є робота [49]. В ній досліджується річка Чикерух, що є частиною вододілу Верхнього Читаруму (річки знаходиться у Західній Яві, Індонезія і впадає у Яванське море). Доповідається, що в частині проб ХОП взагалі не було виявлено, а де вони були – їх рівень не перевищував встановлених норм. Натомість фосфорорганічні пестициди (в т.ч. діазинон, хлорпірифос, малатіон, фенітротіон, паратіон, метидатіон і профенофос), виявлені у всіх взятих пробах води і в деяких з них їх рівень виявився загрозливо високим. Слід зауважити, що великий вміст ХОП теж було зареєстровано в частині зразків, але не в воді, а в твердих донних осадах.

1.5 Газохроматографічне визначення інших забруднювачів

Окрім побічних продуктів дезінфекції води та пестицидів за допомогою газохроматографічного аналізу виявляють і інші більш специфічні забруднювачі - забруднювачі, що виникають, поширюються в навколишнє середовище в результаті різноманітної антропогенної діяльності. Ці нові забруднювачі в основному складаються з таких продуктів, як фармацевтичні препарати, засоби особистої гігієни, поверхнево-активні речовини, пластифікатори, антипірени тощо. Їхній токсикологічний вплив є відносно невідомим. Окремою важливою групою є хімічні речовини, що порушують роботу ендокринної системи - синтетичні і природні речовини, здатні змінювати нормальну гормональну функцію диких тварин і людей. Ці сполуки імітують біологічну дію

природних гормонів (або протидіють їй), що призводить до несприятливих наслідків для репродуктивної функції та розвитку. До цієї особливої групи входять бісфенол А (4,4'-дигідрокси-2,2-дифенілпропан) та його похідні, поліхлоровані біфеніли, алкілфеноли, фталати, органічні УФ-фільтри, парабени та деякі інші речовини [50].

Сучасна традиційна система обробки відходів не призначена для обробки цих забруднювачів. Складна структура цих речовин та їх існування в низькій концентрації робить їх відстеження складною задачею. Ці хімічні речовини вважаються дуже небезпечними для здоров'я людини та навколишнього середовища. Тому їх вчасна, точна реєстрація та аналіз, є актуальним питанням у сфері очищення води та її повторного використання. З цієї ж причини розробка чутливих і надійних аналітичних методів є важливою для моніторингу появи таких речовин у поверхневих водах [51,52].

Нижче будуть наведені приклади робіт, опублікованих в останні декілька років, в яких би надавались звіти щодо забруднення водних об'єктів цими новими забруднювачами.

Так, в роботі [53] доповідаються результати аналізу проб води з Західної частини Тихого океану (тропічні широти 0°-16°N, 125°-165°E) на вміст у них 14 ефірів фталевої кислоти. Ці речовини були виявлені у всіх взятих пробах. Оцінка екологічного ризику показує низький ризик для більшості цих ефірів, окрім ді(2-етилгексил)фталату, показники для якого були підвищеними.

В роботі [54] теж досліджували зразки морської води на ці ефіри. Проби бралися у пляжів в Ульсані та Пусані (пляжі Ілсан, Імнанг і Сончжон), Південна Корея. Всі вони виявили певний рівень забруднення. Було визначено коливання концентрацій речовин з часом та зв'язок їх підвищення із скиданням промислових стічних вод.

В роботі [54] досліджували концентрації та розподіл вибраних алкілфенолів (4-нонілфенолів, 4-н-октилфенолу, 4-трет-октилфенолу, 4-трет-бутилфенолу та 2,4-ди-трет-бутилфенолу) у воді, осадах і зразках водних організмів в мережах річки Перлинна (вона ж Сіцзян або Чжуцзян, кит. 珠江), що на півдні Китаю.

Алкілфенолетоксилати (зокрема нонілфенол-етоксилати і октил-фенол-етоксилати) є третьою за величиною категорією неіоногенних поверхнево-активних речовин у світовому комерційному виробництві з річним обсягом виробництва, що перевищує 500 тисяч тонн. Вони широко використовуються як мийні засоби в промислових миючих засобах, змочувачах, емульгаторах і домашньому миль. Алкілфенолетоксилати можуть біологічно розкладатися на очисних спорудах та в природному середовищі, що призводить до утворення алкілфенолів, таких як нонілфеноли, октилфеноли та інші моно-, ди- та триетоксилати. У водному середовищі ці речовини є більш стійкими, ліпофільними та токсичними, ніж їхні попередники. Вони також є добре відомими новими забруднювачами

та сполуками, що порушують роботу ендокринної системи, що спричиняє несприятливі зміни в репродуктивному здоров'ї людей і тварин.

Алкілфеноли були знайдені в усіх взятих з річки Перлинної пробах води. Східні притоки у високоіндустріалізованих та урбанізованих районах показали вищі їх концентрації у зразках води та осадів. Найбільші концентрації були виявлені в місцях відбору проб біля очисних споруд. Концентрація нонілфенолів була значно вищою, ніж концентрація інших забруднювачів у воді та осадах, що свідчить про те, що нонілфеноли домінують у забрудненні регіонального середовища [55].

У паралельному дослідженні в водах річки Перлинної були знайдені й ефіри фталевої кислоти. Вони були виявлені в усіх зразках, взятих у її естуарії річки, в головній верхній притоці, міській річковій мережі (Річкова мережа Гуанчжоу) і природному заповіднику (водосховища). Виявилось, що концентрація цих ефірів в акваторії річки знаходиться на середньому або низькому рівні, але деякі місця досліджуваної території були серйозно забруднені [56].

C4-C9 алкілфеноли (включаючи 4-трет-бутилфенол, 4-н-бутилфенол, 4-н-пентилфенол, 4-н-гексилфенол, 4-н-гептилфенол, 4-н-октилфенол, 4-трет-октилфенол, 4-н-нонілфенол і 4-нонілфенол) і бісфенол А були виявлені у зразках ґрунтових, поверхневих вод, морської води та стічних вод у місті Дуньїн, розташованому в гирлі Хуанхе. Виміряні значення 4-нонілфенолу та бісфенол А у цих зразках води були нижче за їх обмежувальні значення відповідних директив у Китаї [57].

Схоже дослідження проводилося в межах мікробасейну річки Апатлако (Морелос, Мексика) [58]. В ньому окрім алкілфенольних сполук проводили й визначення певних гормонів та ліків, а саме бісфенолу А, 4-нонілфенолу, напроксену, ібупрофену, 17- β -естрадіолу та 17- α -етинілестрадіолу. Всі вони були виявлені в досліджуваних пробах води. Авторами зроблено висновок, що зареєстровані забруднювачі становлять потенційний негативний ризик для здоров'я водних організмів,

Значно більш широке дослідження водних об'єктів на сполуки, що порушують роботу ендокринної системи проводилося в п'яти основних регіонах Малайзії [59]. Зокрема досліджувались річки Кланг, Паханг, Куантан, Келантан і Теренгану. Найвищу кількість різноманітних органічних забруднювачів виявлено в екосистемі гирла річки Кланг, що пояснюється розташуванням навколо цієї річки об'єктів важкої промисловості, плантацій, житлової та комерційної діяльності з урбанізованих і густо населених міст. Хоча інші річки і виявилися більш чистими, але сам факт знаходження в їх водах певної кількості досліджуємих речовин все одно викликає занепокоєння.

Якісну та кількісну оцінку мікрозабруднювачів пластифікаторів, фармацевтичних препаратів і засобів особистої гігієни проводили й в естуарії річки Хуглі, що є першим дельтовим відгалуженням багаторічної транскордонної річки Ганг, Індія. В річку Хуглі скидають промислові та побутові відходи разом із зливовими стоками з міста Колката та прилеглих районів. В усіх взятих пробах були виявлені карбамазепін, нестероїдні протизапальні препарати, мускускетон, триклозан, бісфенол А, пластифікатори (ефіри фталевої кислоти і біс (2-етилгексил)адипат) і парабени. Доповідається, що серед усіх категорій знайдених речовин саме пластифікатори демонструють максимальний рівень екологічного ризику [60].

Оцінена ступінь впливу органічних мікрозабруднювачів (бісфенолу А та біс(2-етилгексил) фталату) на ґрунтові та поверхневі води басейну річки Санта-Катаріна - джерела питної води багатомільйонної агломерації міста Монтеррей, штат Нуево-Леон, Мексика. Обидві речовини були виявлені в усіх взятих пробах як річної, так і колодязної води. Зазначається, що їх повсемісне виявлення створює токсичний ризик, посилений відсутністю стандартів регулювання цих речовин [61].

Фахівцями з Федерального університету Ору-Прету був проведений аналіз вмісту забруднюючих речовин, що викликають занепокоєння поверхневих вод басейну річки Парапеба, штат Мінас-Жерайс, Бразилія. В ході якого були виявлені бісфенол А, диклофенак, 17β -естрадіол, естріол, естрон, 17α -етинілестрадіол, гемфіброзил, ібупрофен, напроксен, 4-нонілфенол, 4-октилфенол і ацетамінофен. Результати показали профіль просторового розподілу сполук, а також вплив опадів. Ібупрофен, бісфенол і напроксен спостерігалися у вищих концентраціях під час сезону дощів, тоді як у сухий сезон концентрації бісфенолу, естріолу і естрону були значно нижчими. Оцінка ризику впливу на людину показала, що для більшості забруднюючих речовин концентрація значно нижча за оцінені порогові значення хронічної токсичності від споживання води. Однак концентрації естрадіолу та 17α -етинілестрадіолу були такими ж, як орієнтовні значення, оцінені для немовлят [62].

Визначена наявність мікрозабруднювачів і у басейні іншої бразильської річки - річки Тібагі (район міста Понта-Гроса, штат Парана, південь країни). Очікуваного авторами фенофібрату (регулятор ліпідів) не було виявлено в жодному зразку, тоді як гемфіброзил (інший регулятор ліпідів), метилпарабен, пропілпарабен і триклозан (компоненти засобів особистої гігієни) були виявлені в усіх зразках. Результати показали, що райони нижче за течією від очисних споруд мають більш високі рівні забруднення, що свідчить про те, що дифузне забруднення та незаконні скиди стоків можуть сильно впливати на якість води в цьому районі [63].

На вміст речовин, що порушують роботу ендокринної системи, і фармацевтичних активних сполук досліджувались й води з річки Бурегрег, Рабат, Марокко. У всіх зразках виявлено 4-трет-октилфенол, нонілфенол, 4-фенілфенол, 2-фенілфенол, естрон, 17 β -естрадіол, триклозан і бісфенол А. Крім того, в частині зразків знайшлися й фармацевтичні препарати. Найчисельнішим був клас протизапальних/аналгетичних препаратів з високою частотою виявлення (80%), антибіотиків та протиепілептичних засобів (64%), регуляторів ліпідів (56%) та β -блокаторів (12%). Розподіл досліджуваних забруднюючих речовин серед місць відбору зразків узгоджувався з фізико-хімічними властивостями води, причому найбільш забруднені ділянки знаходяться поблизу гирла річки. Робиться висновок, що їх присутність може бути значно небезпечною для водних організмів, а також для життя і здоров'я людини [64].

Під кінець, цікавим застосуванням газохроматографічного аналізу є визначення в якості забрудників поверхневих вод психоактивних (наркотичних) речовин та/або їх метаболітів. Такий аналіз дає змогу не тільки надавати оцінки ризику для навколишнього середовища, а також дозволяє розрізняти шляхи їх споживання, утилізації та синтезу.

В роботі [65] доповідається, що (R)- α -метокси- α -(трифторметил)фенілацетил хлорид може бути використаний як хіральний дериватизаційний реагент для енантіомерної кількісної оцінки амфетаміну, метамфетаміну, 3,4-метилендіоксиметамфетаміну, норкетаміну, буфедрону, бутилону, 3,4-диметилметкатінону, 3-метилметкатінон і кількісного визначення 1-бензилпіперазину та 1-(4-метоксифеніл)-піперазину. За допомогою запропонованої методики авторами роботи було проаналізовані проби з гирла річки Дору (в її естуарії) та в стічних водах з двох очисних споруд. В обох випадках були виявлені енантіомери амфетаміну та буфедрону. Таким чином продемонстровано потенціал методу для моніторингу цільових психоактивних речовин у воді.

Отже, слід проводити ретельний аналіз забруднювачів гідросфери, щоб відстежувати їх вплив, визначати джерела забруднення, їх транспортування та подальшу долю у водоймах.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Реактиви та матеріали та обладнання

В роботі були використані наступні аналітичні стандартні зразки в 6 концентраціях в якості зовнішнього стандарту для створення калібрувальних графіків (були придбані у VWR International S.A.S.. made in France, чистота 100%): н-пентан, н-гексан, 2-метоксі-2-метилпропан, циклогексан, 1,1-дихлоретан, метилциклогексан, пропанон, етилметаноат, оксалан (ТГФ), тетрачлорометан, етилацетат, метанол, 2-бутанон, 1,2-діметоксиетан, 2-пропанол, дихлорометан, бензен, трихлоретан, 4-метил-2-пентанон, ацетонітрил, хлороформ, толуол, 1,4-діоксан, бутил ацетат, 2-гексанон, 2-метилпропан-1-ол, етилбензен, *p*-ксилен, *m*-ксилен, 1-бутанол, нітрометан, 2-метоксиетанол, *o*-ксилен, хлорбензол, 3-метил-бутан-1-ол, 1-пентанол, N,N-диетилацетамід (ДМА), оцтова кислота, 1,2,3,4-тетрагідроофталин, диметилсульфоксид (ДМСО), 1-метилпіролідін-2-ол.

Для приготування рухомої фази для газової хроматографії використовували: N,N-диметилформамід HPLC якості (Виробництва Honeywell, США).

Газовий хроматограф Agilent 7890В з парофазним пробовідбірником Agilent 7697А використовували для газохроматографічного аналізу.

Використовувалась капілярна пола колонка DB-WAXETR з плавленого кремнезему виробництва Agilent USA з полярною поліетиленгліколевою (ПЕГ) нерухомою фазою та наступними геометричними характеристиками: довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,53 мм та товщина шару нерухомої фази 1,0 нм. Такі полярні колонки з розширеним температурним діапазоном аналізу можуть бути використані для аналізу спиртів, розчинників, бензолів, стиролів, органічних кислот тощо.

Хроматограф був оснащений полум'яно-іонізаційним детектором. Для підтримування полум'я горілки детектора використовували суміш водню та повітря. Для отримання водню з бідистильованої води використовували генератор водню Dominick Hunter 40Н NITROX UHP.

2.2 Методики експерименту

2.2.1 Принцип методики

Суть методу аналізу вмісту органічних забруднювачів полягає в розділенні суміші компонентів: пробу запускають через дозатор, після чого випаровують. При пропусканні через колонку відбувається розподіл речовин. Детектування проводиться на полум'яно-іонізаційному детекторі, дія якого ґрунтується на іонізації органічних молекул в полум'ї

водню. Розраховують масову частку кожного органічного розчинника за методом зовнішнього стандарту (методом абсолютного градування).

2.2.2 Газохроматографічні умови аналізу

В якості газу-носія використовували азот, який подавався в систему з лінійною швидкістю 16 см/с. При аналізі використовували введення проби з поділом потоку у співвідношенні 1:2. Об'єм проби, що вводилась в інжектор, складав 2 мкл. Газохроматографічне розділення компонентів проводили в режимі програмування температури термостату колонки (Таблиця 2.1).

Таблиця 2.1 Режим програмування температури термостату колонки

Показник	Величина
Термостат колонки	
Початкова температура, °С	35
Час першої ізотерми, хв	9
Швидкість зміни температури термостата колонки, °С/хв	10
Температура другої ізотерми, °С	120
Час другої ізотерми, хв	8,5
Швидкість зміни температури термостата колонки, °С/хв	15
Температура третьої ізотерми, °С	240
Час кінцевої ізотерми, хв	8

Пробопідготовку проводили, змішуючи 0,1 мл зразка з 1,9 мл ДМФА та витримуючи розчин 20 хв при 110 °С у парофазному пробовідбірнику, після цього 2 мкл газової фази вводили в газохроматографічний аналіз.

Масову частку кожного органічного розчинника розраховували за методом зовнішнього стандарту (методом абсолютного градування) і виражали у мкг/мл.

2.3 Випробувальні зразки

Проби води збирались з трьох різних частин водойми або трьома частинами в випадку водопроводу. Зразки зберігались в скляній тарі в холодильнику при температурі 4°С.

2.4 Результати досліджень та обговорення

2.4.1 Оцінка лінійності та чутливості газохроматографічного визначення органічних забруднювачів

З метою оцінки лінійності методики були побудовані градувальні криві для кожного органічного розчинника використовуючи 5 стандартних розчинів. Виходячи з можливостей пристрою та граничнодопустимих концентрацій органічних розчинників були вибрані наступні стандартні розчини з концентраціями для побудови градувальних розчинів: 5, 25, 50, 250, 500, 1000 мкг/мл.

Після аналізування кожного стандартного розчину були побудовані графіки залежності площ піків розчинників від їх концентрації. Градувальні криві вважаються лінійними, якщо коефіцієнт кореляції R^2 не менше 0,995. Отримані рівняння описані в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 Результати аналізу калібрувальних розчинів органічних забруднювачів

№	Час утримування аналіту, t_R , хв	Розчинник	Рівняння, що описує залежність часу виходу від площі піку
1	3.178	пентан	$y = 102.04x + 1451.7$
2	3.456	гексан	$y = 98.938x - 9.1067$
3	3.571	діетиловий етер	$y = 56.422x + 297.08$
4	3.97	МТБЕ	$y = 44.599x + 266.83$
5	4.386	циклогексан	$y = 56.198x + 51.54$
6	4.99	метилциклогексан	$y = 50.351x + 22.358$
7	6.098	ацетон	$y = 15.353x - 49.173$
8	6.359	етилформіат	$y = 12.132x - 64.897$
9	7.395	тетрагідрофуран	$y = 19.132x + 2.7615$
10	8.052	чотирьоххлористий вуглець	$y = 2.4875x + 0.0661$
11	8.412	етилацетат	$y = 12.447x - 49.86$
12	8.922	метанол	$y = 7.157x + 23.261$
13	10.148	2-пропанол	$y = 9.7248x - 56.994$

№	Час утримування аналіту, t_R , хв	Розчинник	Рівняння, що описує залежність часу виходу від площі піку
14	10.373	дихлорметан	$y = 4.2313x + 9.8646$
15	10.467	етанол	$y = 9.6354x - 46.126$
16	10.664	бензол	$y = 29.363x + 0.4967$
17	13.563	ацетонітрил	$y = 7.9986x + 0.5855$
18	14.024	хлороформ	$y = 1.4257x + 9.355$
19	14.738	толуол	$y = 18.963x + 21.558$
20	15.703	1,4-діоксан	$y = 5.5547x + 1.8158$
21	15.926	бутилацетат	$y = 7.7911x - 50.059$
22	17.783	етилбензол	$y = 13.034x + 11.799$
23	18.009	п-ксилол	$y = 13.59x + 10.898$
24	18.16	1-бутанол	$y = 6.9134x - 78.401$
25	18.195	нітрометан	$y = 12.794x + 29.563$
26	19.354	о-ксилол	$y = 12.436x + 10.681$
27	19.36	піридин	$y = 11.46x + 1.2112$
28	20.077	хлорбензол	$y = 7.8496x + 2.1625$
29	22.595	ДМА	$y = 2.1131x + 2.3569$
30	22.718	оцтова кислота	$y = 0.0006x^2 - 0.2265x + 30.263$
31	23.683	ДМСО	$y = 1.0749x - 28.906$

де x - концентрація аналіту, мкг/мг;

y - площа піку аналіту на хроматограмі

2.4.2 Пробопідготовка води для хроматографічного аналізу

Кожен зразок води було перемішано, в випадку необхідності відфільтровано. В віали для хроматографічного дослідження було внесено 1.9 мл диметилформамід та 0,1 мл проби води. Віали закриваються за допомогою кримпера. Також дві віали порівня: «нульова» віала пуста, перша – 2 мл ДМФА.

Метою дослідження був моніторинг якості води у водоймах центру та заходу України в період 2023 та 2024 років. Для аналізу та прогнозів зміни складу води в залежності від сезону, замкнутості водойми та наявності промислових підприємств поблизу водойми аналізували 10 водних об'єктів, з яких 1 об'єкт підземні води криниця з селища Клавдієво-Тарасове Київської області, 7 об'єктів для поверхневої води, 1 зразок водопровідна вода жилої будівлі гуртожитку коло хімічного підприємства та 1 зразок зі зливів аналітичної хімічної лабораторії підприємства Укроргсинтез, місто Київ. Поверхневу воду відбирали у водоймах закритого типу озеро Стибин, Київська область, озеро коло Інституту органічної хімії місто Київ, штучне озеро з міста Дубровица, Рівненська область. Та з проточною водою: ріка Ріка, м. Міжгір'я, Закарпатська область, Стічна ріка колишнього заводу Селена, м. Міжгір'я, Закарпатська область, Ріка Дніпро, Гідропарк, Броварський проспект, Київ, Річка Горинь, Дубровица, Рівненська область.

2.4.3 Результати хроматографічного моніторингу від різного походження

Після газохроматографічного аналізу було виявлено, що в водоймищах наявні розчинники першого (бензол), другого (дихлорметон, метанол, етилбензол, ксилол, нітрометан) та третього (1-бутанол, бутилацетат та оцтова кислота) класу небезпечності.

Результати було розраховано, враховуючи лінійну залежність площини піку від концентрації.

В Таблиці 2.3 наведено результати аналізу проб в осінній період. Об'єкти досліджень показані такими номерами:

1. Ріка Ріка, м. Міжгір'я, Закарпатська область
2. Стічна ріка колишнього заводу Селена, м. Міжгір'я, Закарпатська область
3. Ріка Дніпро, Гідропарк, Броварський проспект, Київ
4. Водопровідна вода, вул. Червоноткацька, 65, Київ
5. Озеро біля Інституту органічної хімії, Деснянський район, Київ
6. Річка Горинь, Дубровица, Рівненська область
7. Штучне озеро, вул. Комунальна, Дубровица, Рівненська область
8. Криниця в селищі Клавдієво-Тарасове, Київська область
9. Озеро Стибин, Київська область
10. Зливи аналітичної лабораторії ТОВ УКРОРГСИНТЕЗ вул. Червоноткацька, 61, Київ

Для порівняння проб води з різних водоймищ центральної та західної України на вміст органічних забруднювачів було проаналізовано зливи аналітичної лабораторії хімічного підприємства ТОВ УКРОРГСИНТЕЗ. Дані зливи не попадають в каналізаційні труби, а збираються в каністри для подальшого перероблення іншими компаніями. Дана аналітична лабораторія займається титруванням: кислото-основним, окисно-відновним, осаджувальним та іншим.

В зливах аналітичної лабораторії було виявлено гексан 0,1208 мг/мл, МТБЕ 1,3877 мг/мл, ацетон 5,2563 мг/мл, ТГФ 0,099 мг/мл, етилацетат 4,669 мг/мл, пропанол-2 0,2512 мг/мл, етанол 5,1047 мг/мл, ацетонітрил 0,0608 мг/мл, та 1,4-діоксан 1,6955 мг/мл, *o*-ксилол 0,770 мкг/мл, нітрометан 68,101 мкг/мл, дихлорметан 0,133 мкг/мл та етилбензол 7,122 мкг/мл.

Хроматограми, що були отримані в осінній період наведені в Рисунках 2.1-2.10.

Таблиця 2.3 Вміст зафіксований органічними забруднювачами у досліджуваній воді в осінній період виражені в мкг/мл

Об'єкт дослідження Органічний забруднювач	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Метанол	5,148	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>o</i> -ксилол	-	-	-	-	0*	-	-	-	0,343	0,770
Нітрометан	1,887	2,858	3,067	0	3,058	0	0	0	3,37	68,101
Оцтова кислота	88,126	62,644	41,806	-	31,165	-	-	-	24,31 5	-
Дихлорметан	-	-	-	4,002	-	-	4,483	-	-	0,133
Етилбензол	-	-	-	0,206	-	0,253	0,226	0,229	-	7,122
Бензол	-	-	-	-	-	0,309	-	0,0357	-	-

* «нулем» позначено органічні розчинники, що були виявлені в зразках, але концентрація яких близька до нуля

«червоним» виділено концентрацію органічних забруднювачів, що перевищують ГДК, встановлене законодавством України[4]

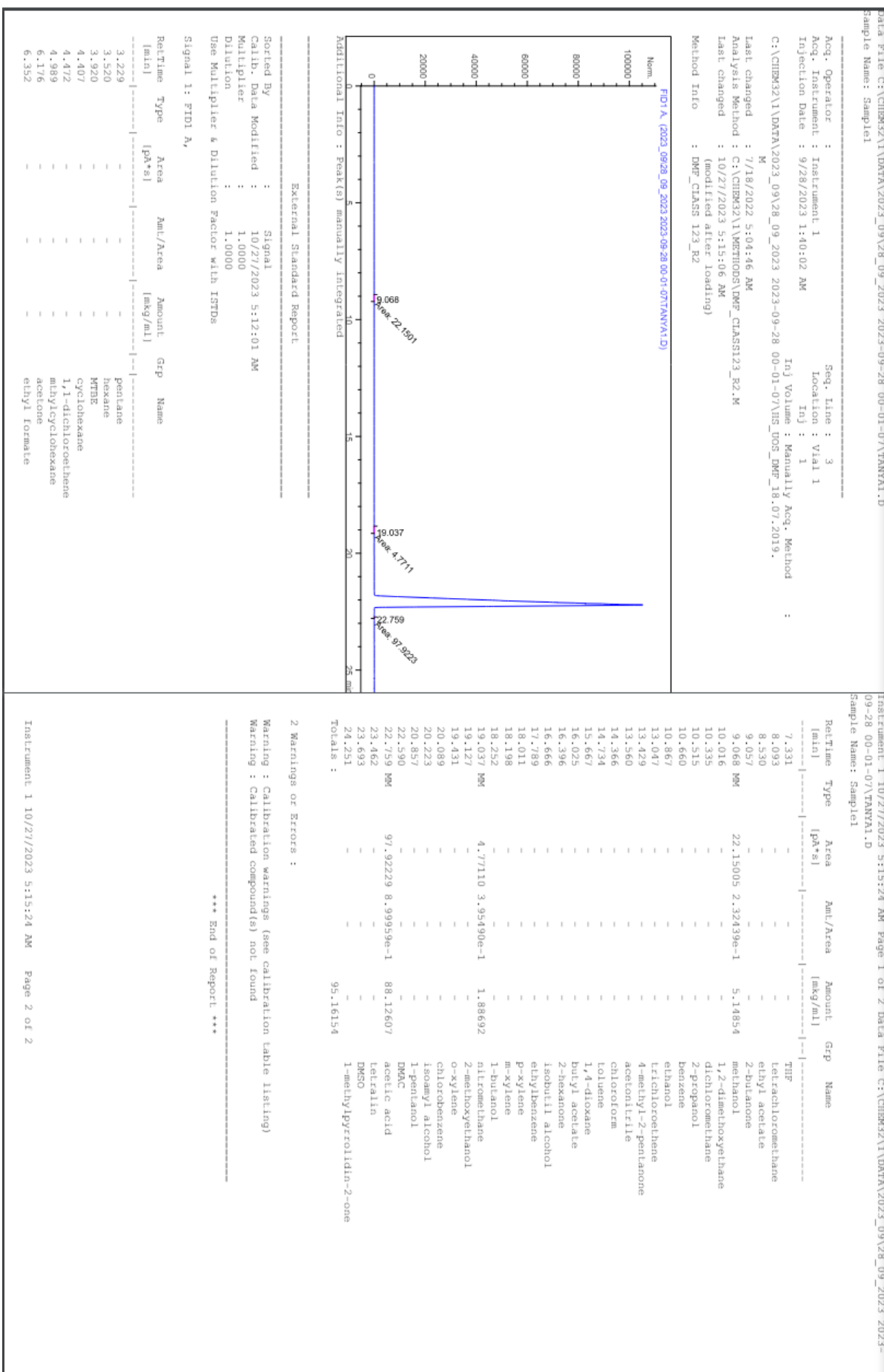


Рис. 2.1 Хроматограма №1 р. Ріка осіннього періоду

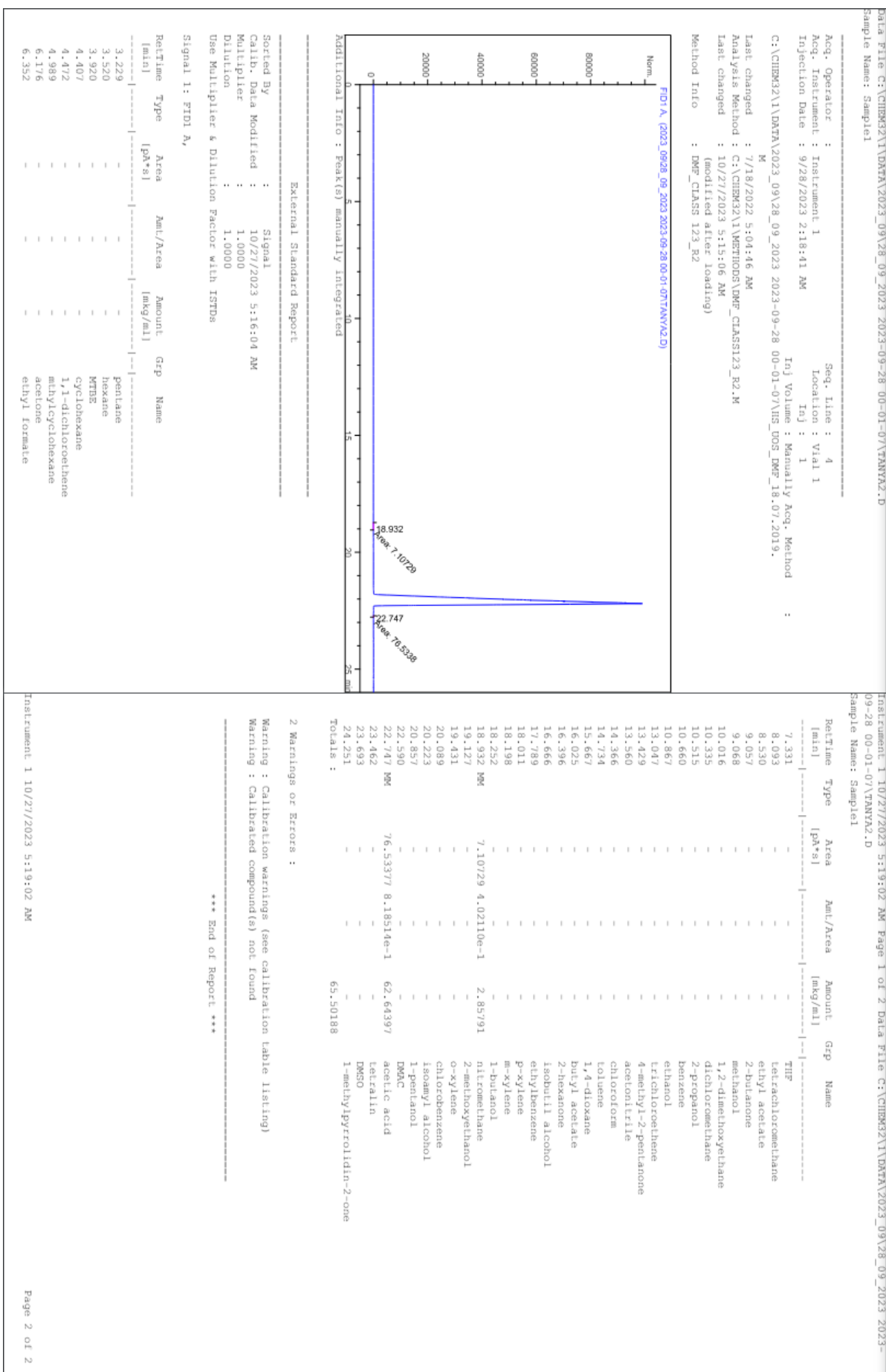


Рис. 2.2 Хроматограма №2 стічна р. колишнього заводу Селена осіннього періоду

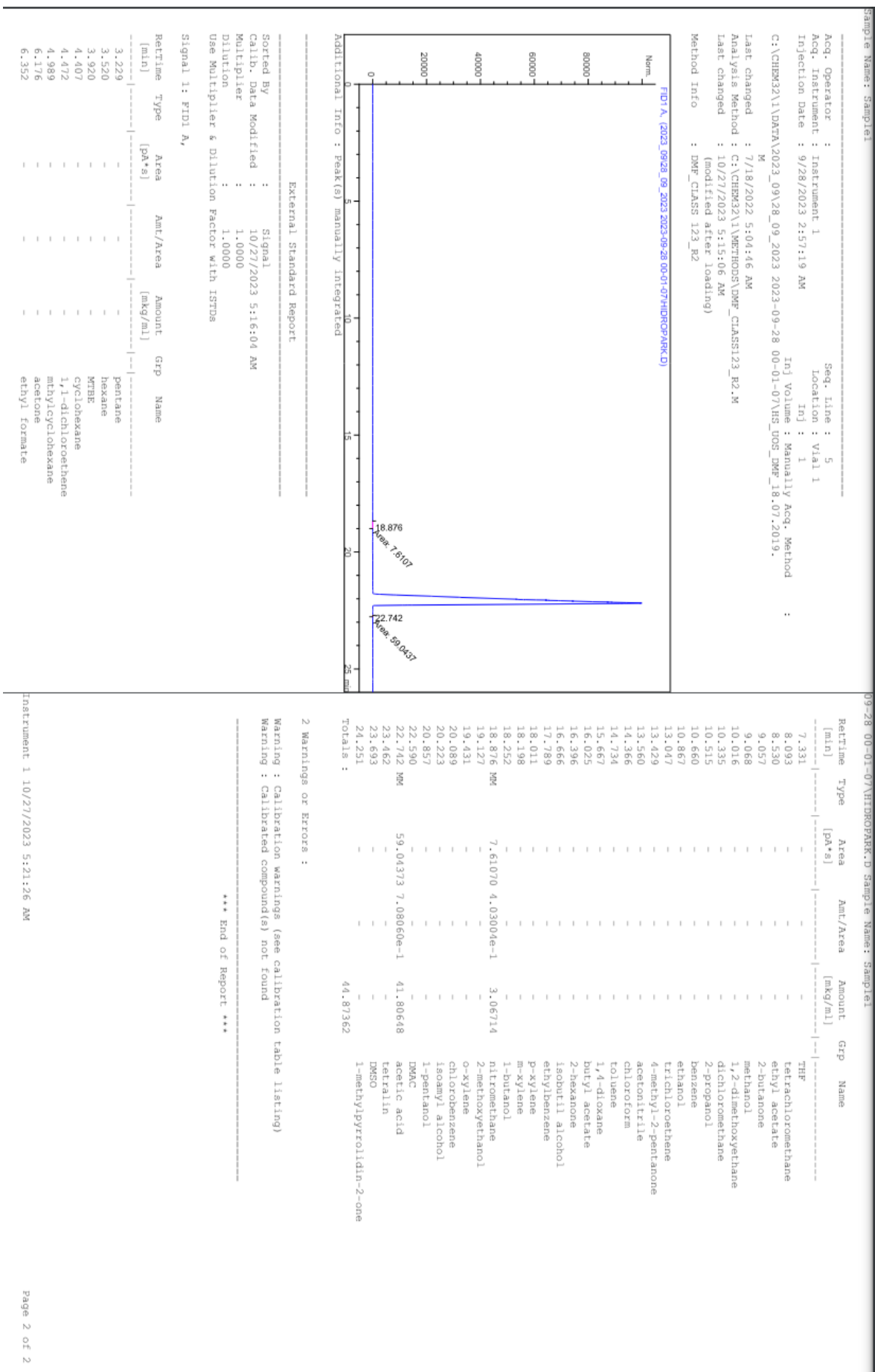


Рис. 2.3 Хроматограма №3 р. Дніпро осіннього періоду

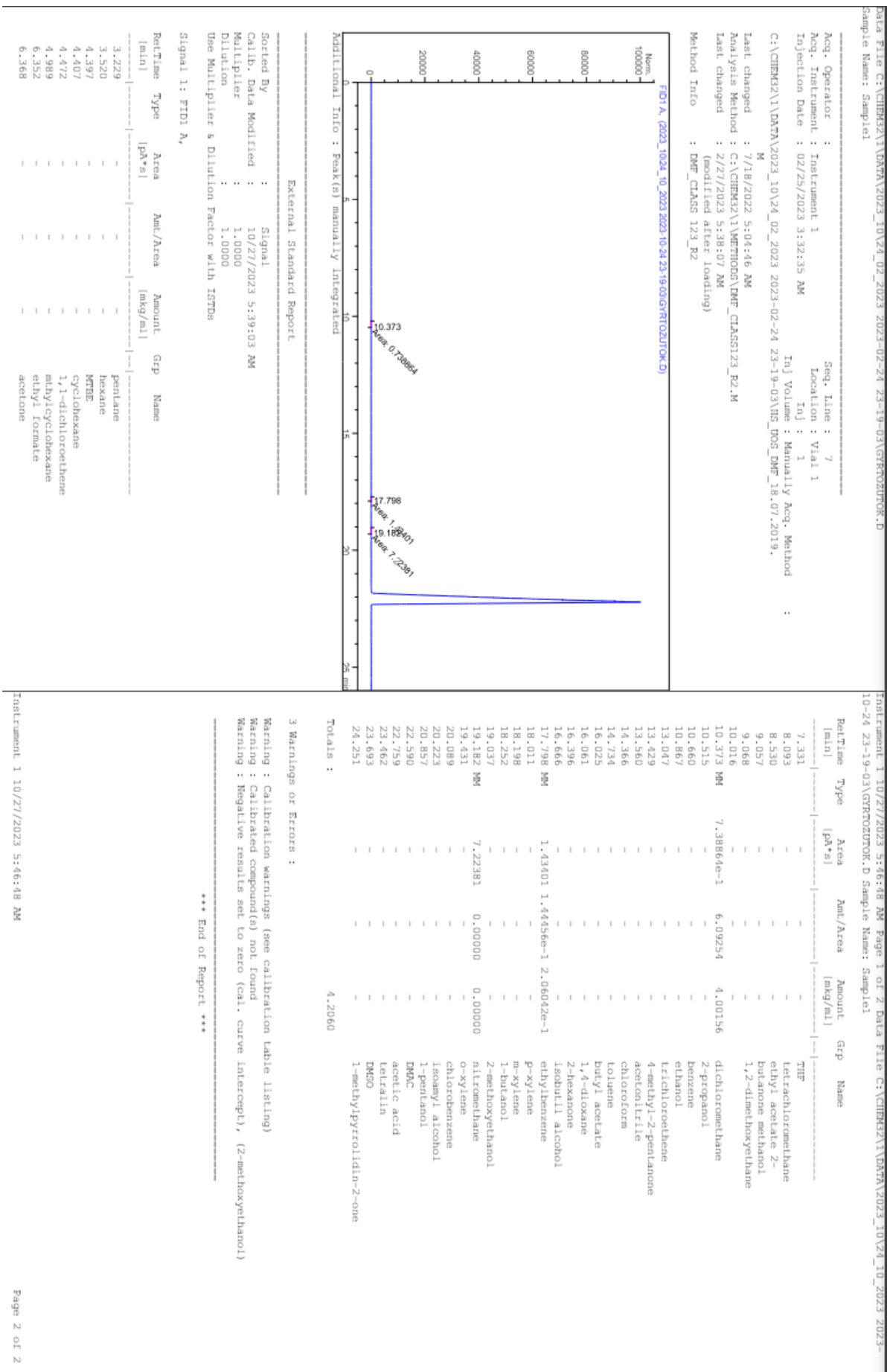


Рис. 2.4 Хроматограма №4 водопровідної води з жилої будівлі м. Київ осіннього періоду

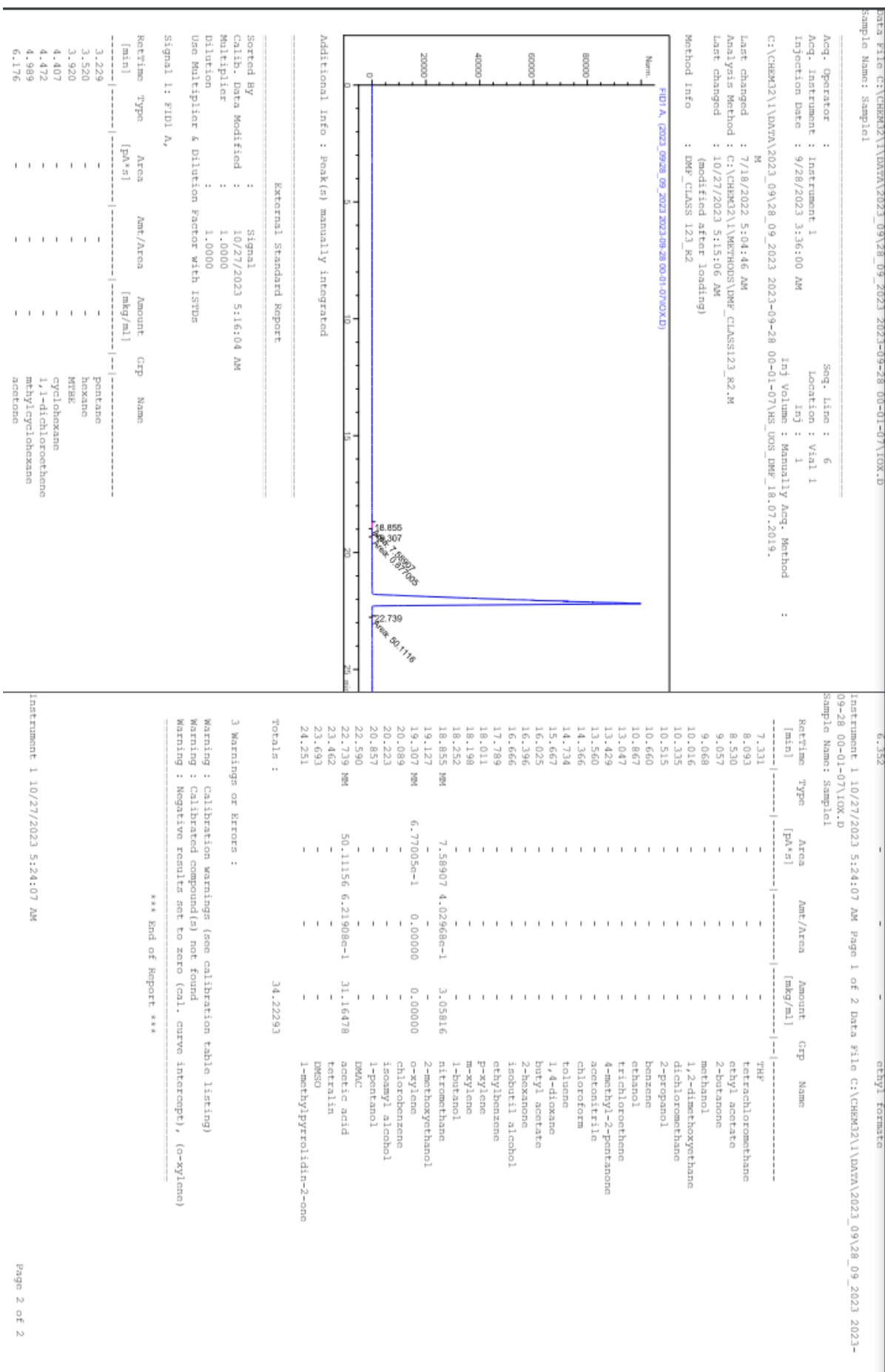


Рис. 2.5 Хроматограма № 5 озеро коло Інституту органічної хімії осіннього періоду

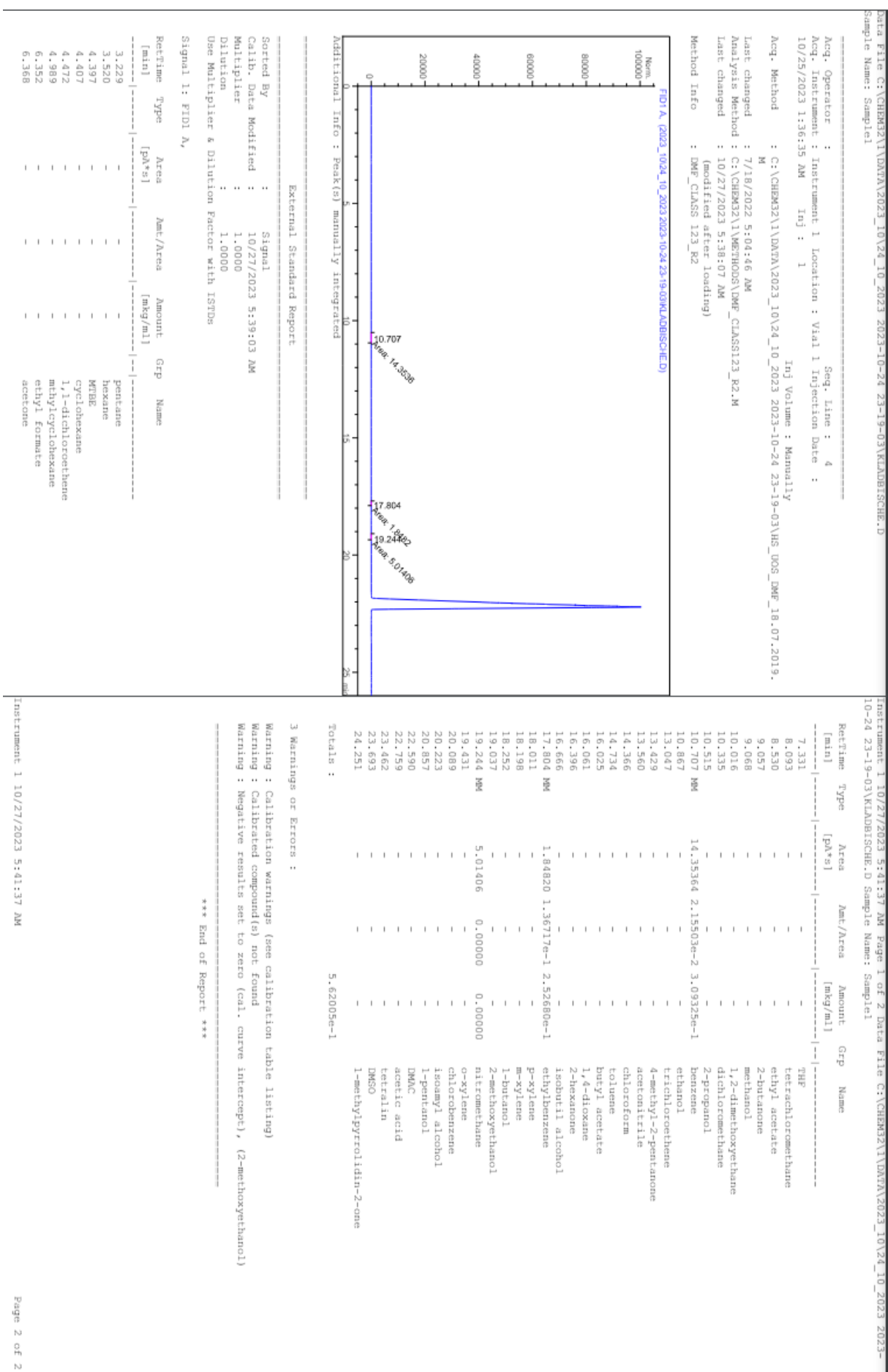


Рис. 2.6 Хроматограма № 6 р. Горинь осіннього періоду

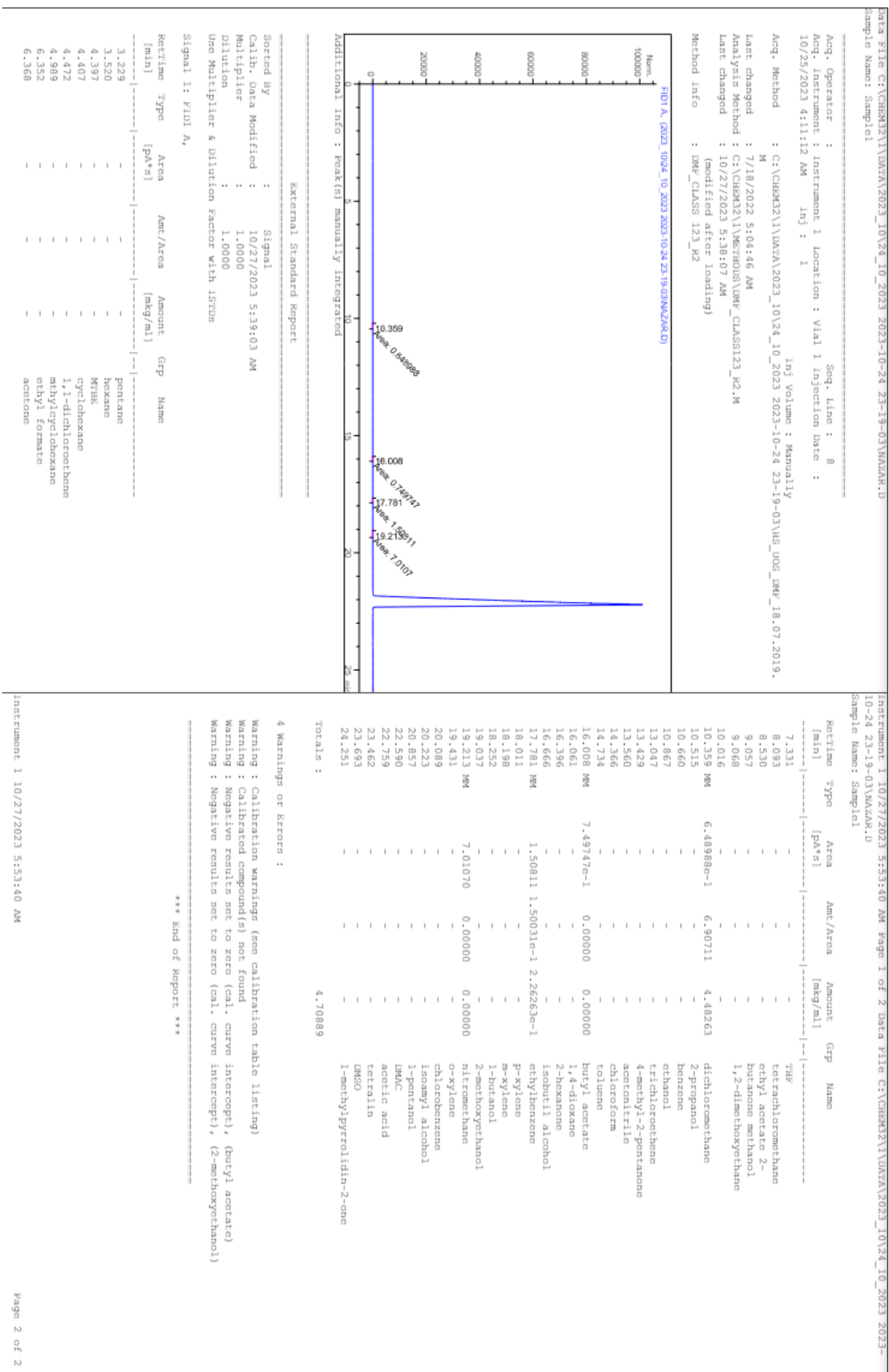


Рис. 2.7 Хроматограма № 7 штучного озера м. Дубровиця осіннього періоду

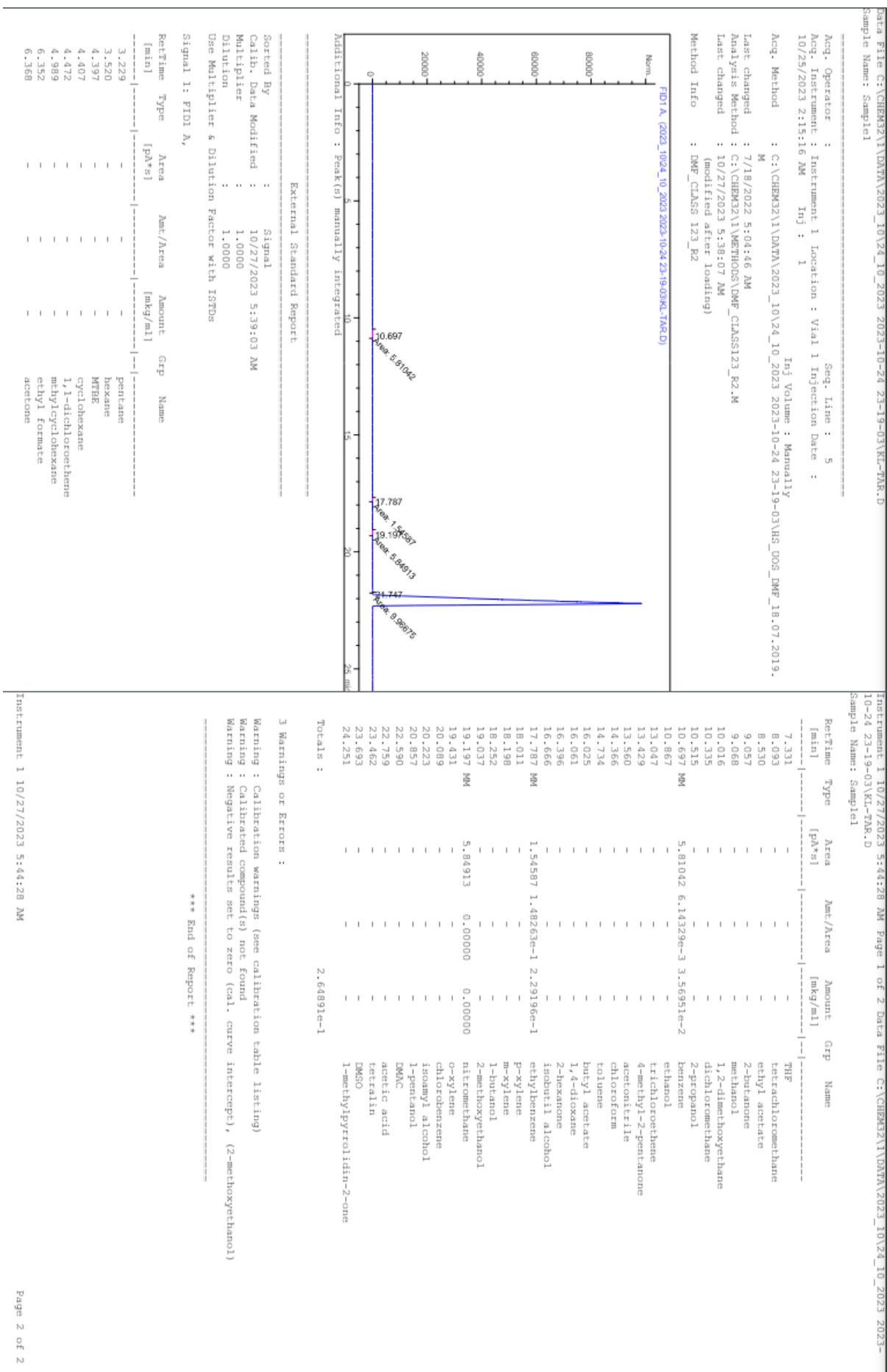


Рис. 2.8 Хроматограма № 8 криниця в с. Клавдієво-Тарасове осіннього періоду

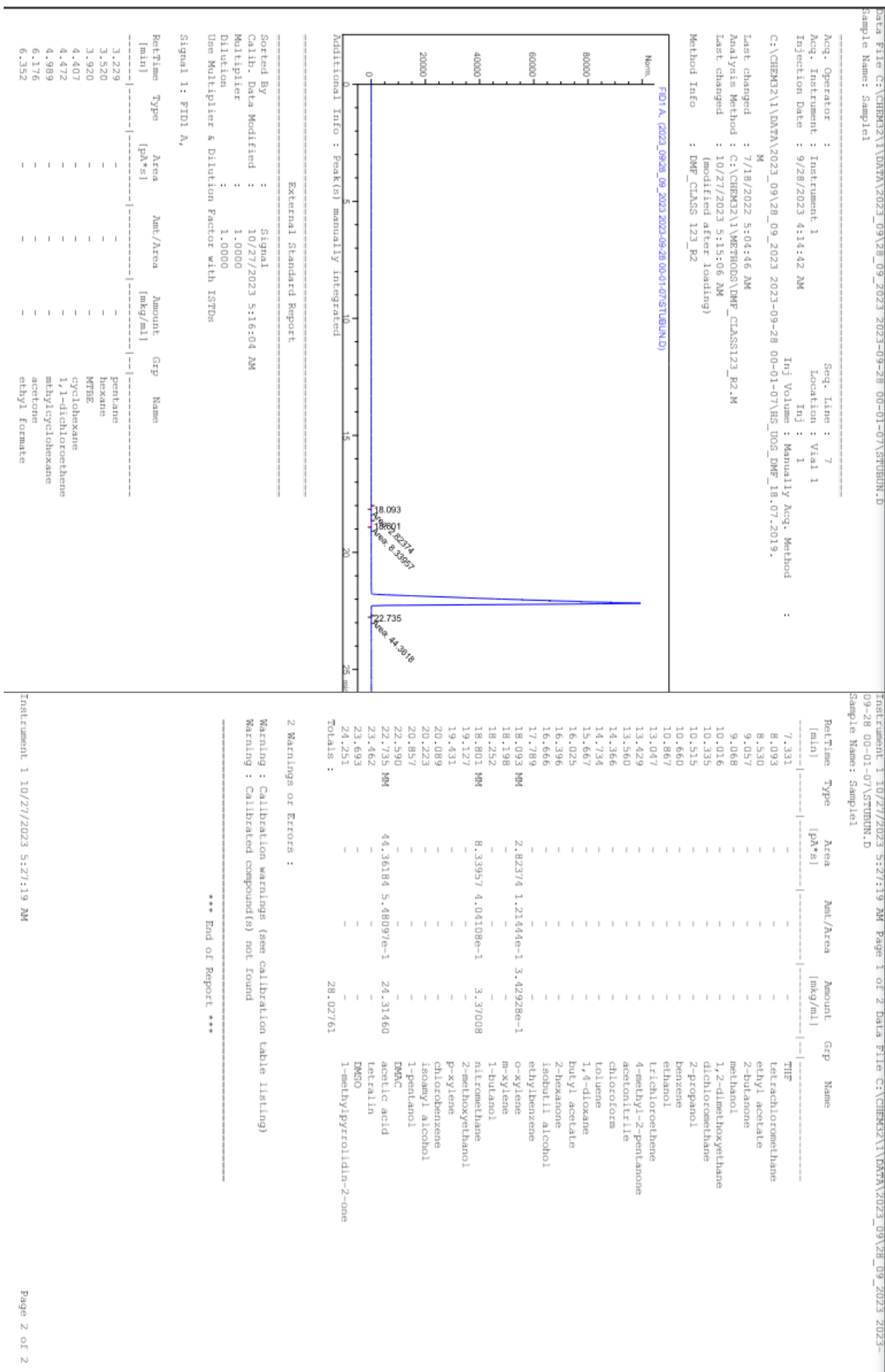


Рис. 2.9 Хроматограма № 9 о. Стибин осіннього періоду

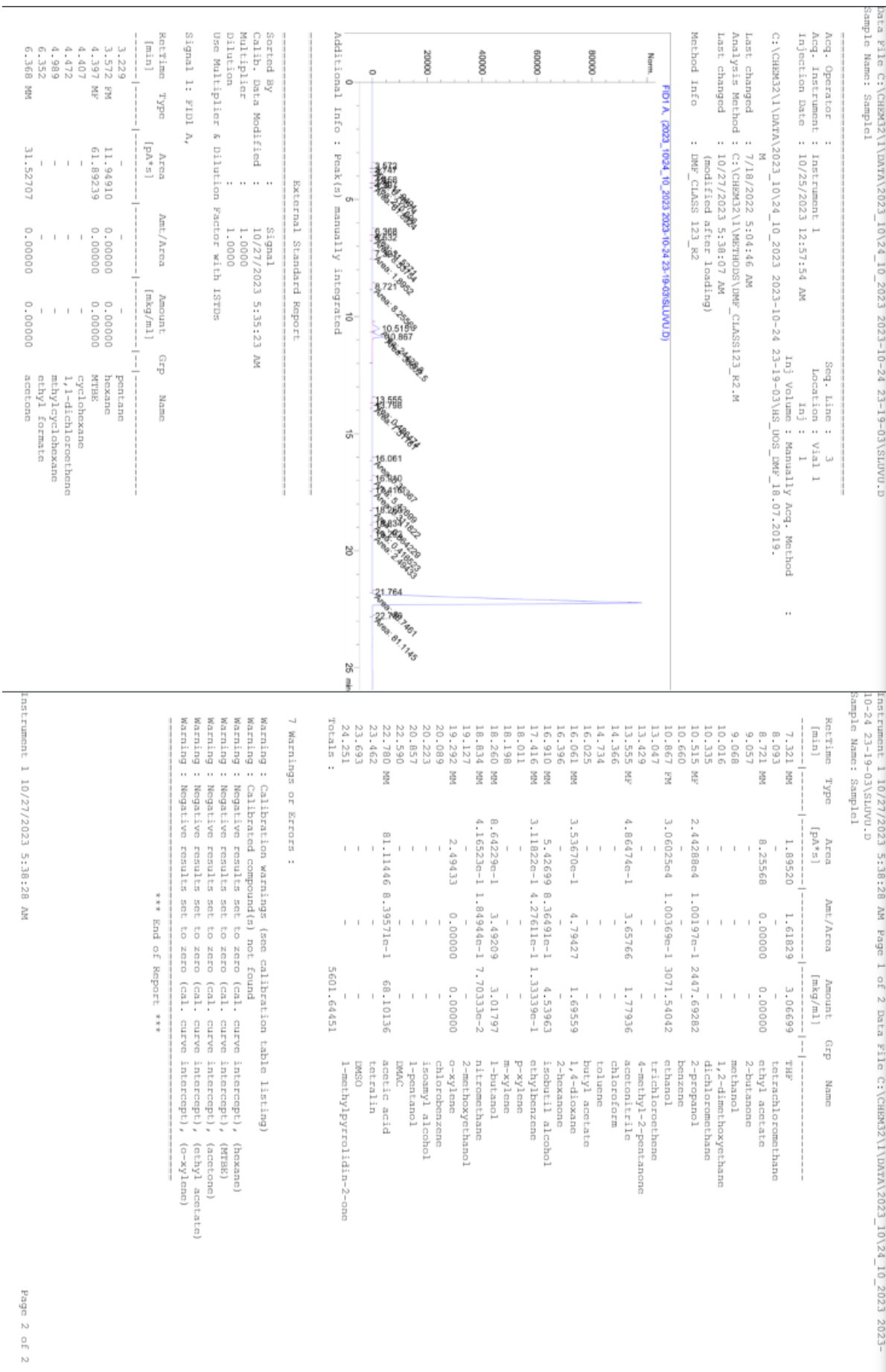


Рис. 2.10 Хроматограма № 10 зливи аналітичної лабораторії ТОВ УКРОРГСИНТЕЗ

Таблиця 2.4. Вміст зафіксований органічними забруднювачами у досліджуваній воді в зимовий період виражені в мкг/мл

Об'єкт дослідження Органічний забруднювач	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
метанол	3,095	-	-	-	-	-	-	-	-	-
О-ксилол	0*	1,042	-	-	0	-	-	-	0,343	0,770
Нітрометан	1,887	-	0,376	0	3,008	0	0	0	3,07	68,101
Оцтова кислота	285,643	422,917	-	-	30,165	-	-	-	20,315	-
Дихлорметан	-	-	-	4,002	-	-	4,283	-	-	0,133
Етилбензол	0	0	-	0,206	-	0,263	0,226	0,209	-	7,122
Бензол	-	-	-	-	-	0,209	-	0,026	-	-
Хлоробензол	0,239	-	0,165	-	-	-	-	-	-	-

* «нулем» позначено органічні розчинники, що були виявлені в зразках, але концентрація яких близька до нуля

«червоним» виділено концентрацію органічних забруднювачів, що перевищують ГДК, встановлене законодавством України[4]

В Таблиці 2.4 наведено результати аналізу проб в зимовий період. Хроматограми, що були отримані в зимовий період наведені в Рисунках 2.11-2.19.

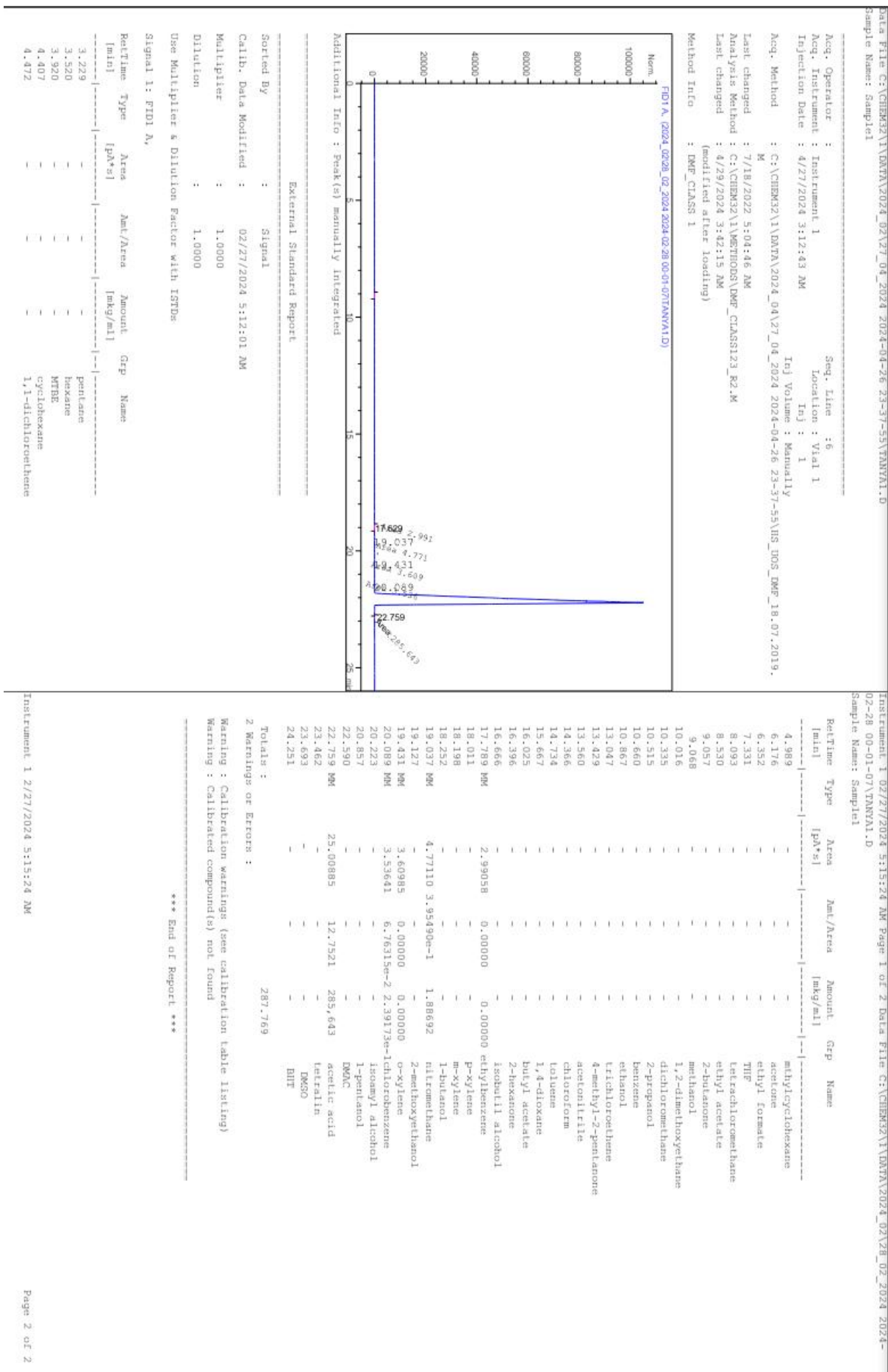


Рис. 2.11 Хроматограма №11 р. Ріка зимового періоду

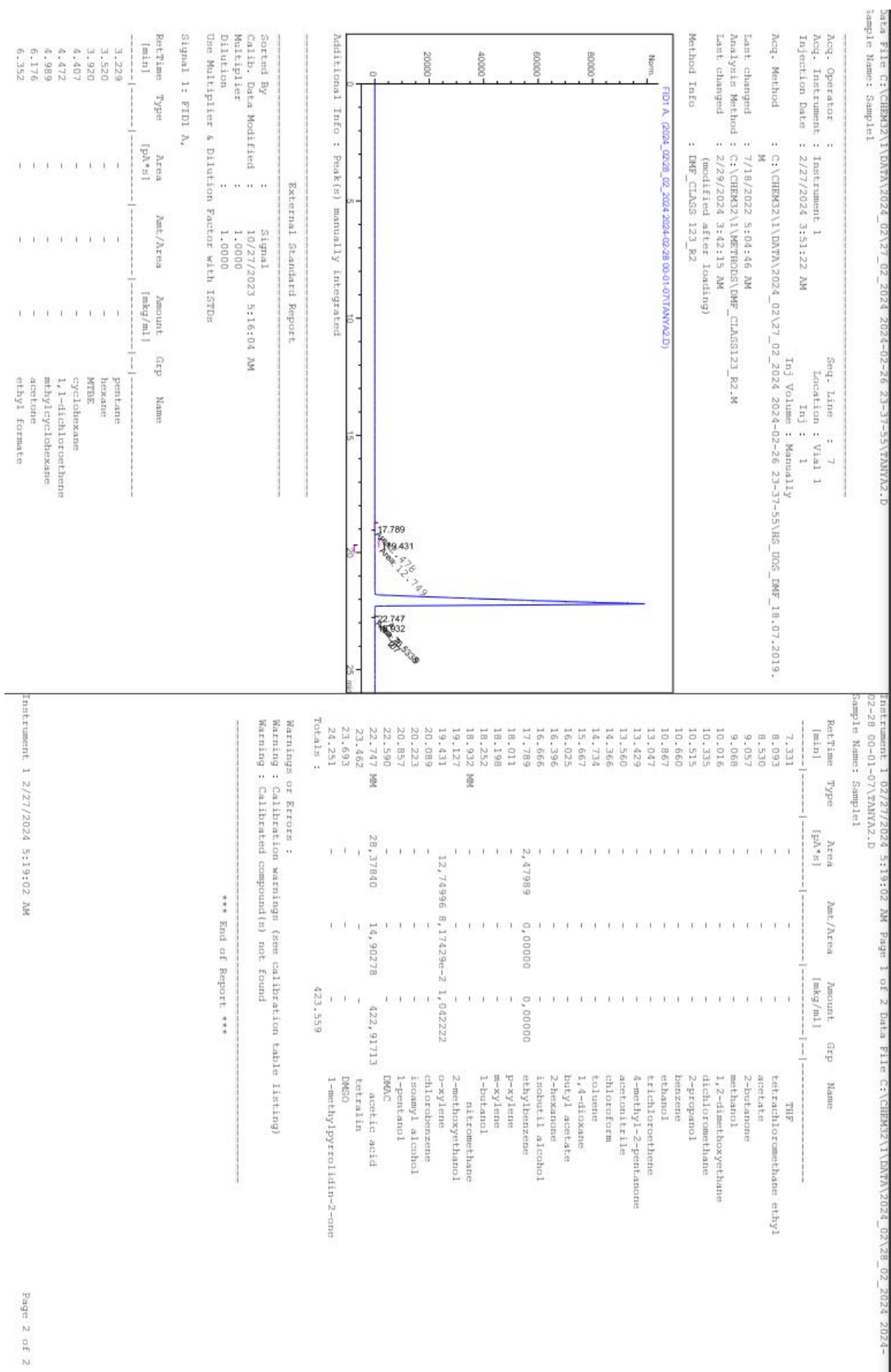


Рис. 2.12 Хроматограма №12 стічна р. колишнього заводу Селена зимового періоду

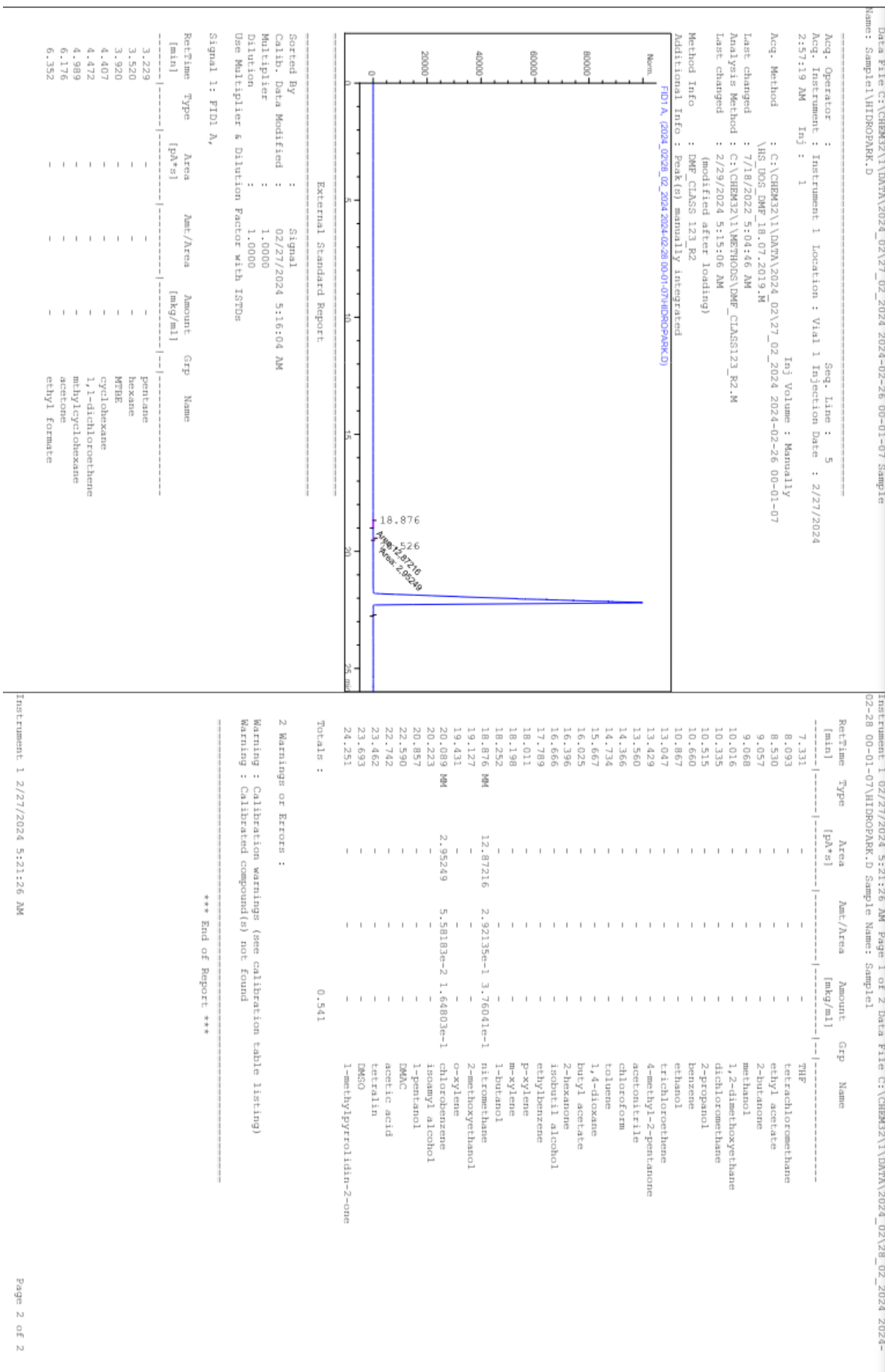


Рис. 2.13 Хроматограма №13 р. Дніпро зимового періоду

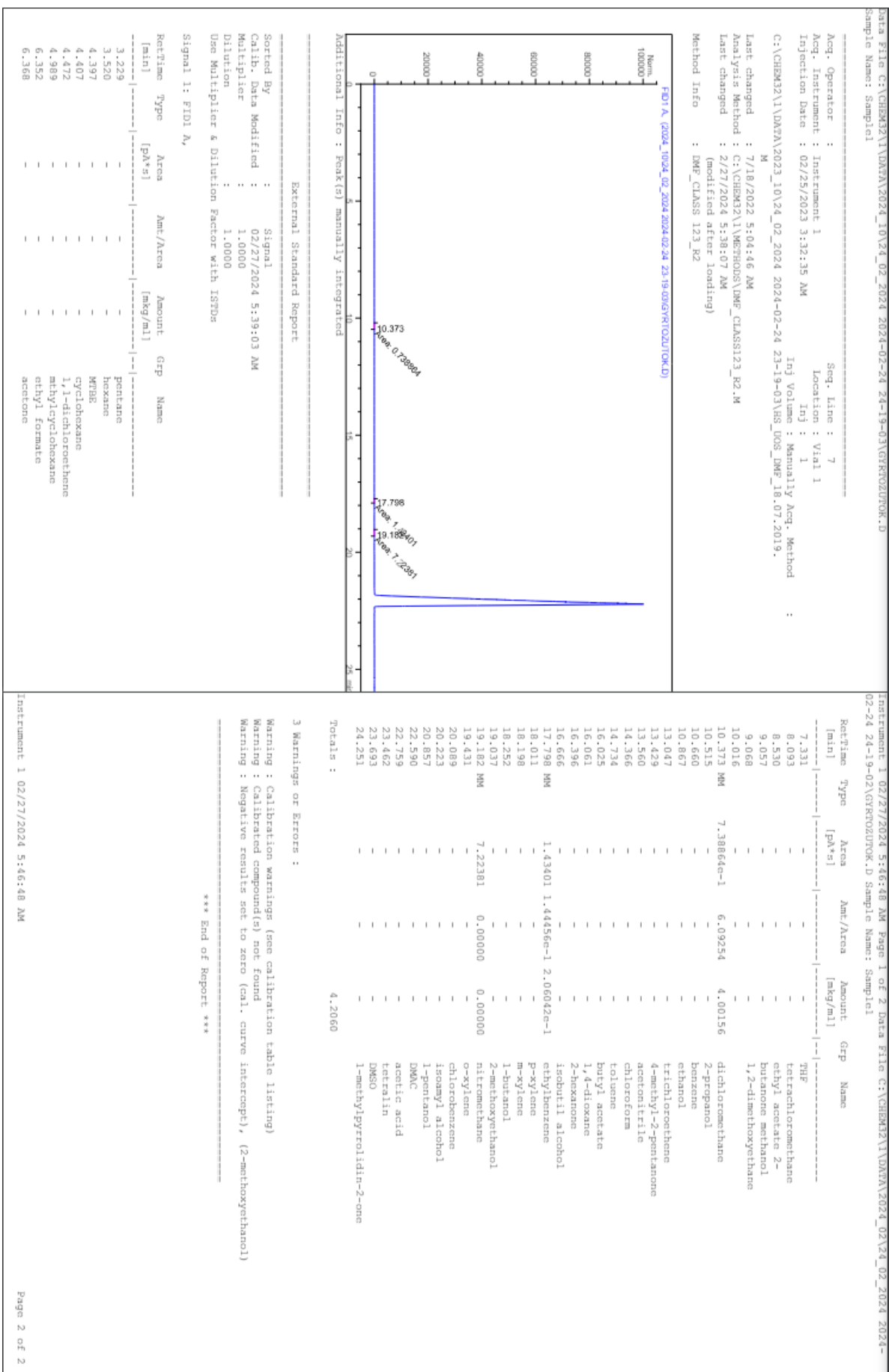


Рис. 2.14 Хромотограма №14 водопровідної води з жилої будівлі м. Київ зимового періоду

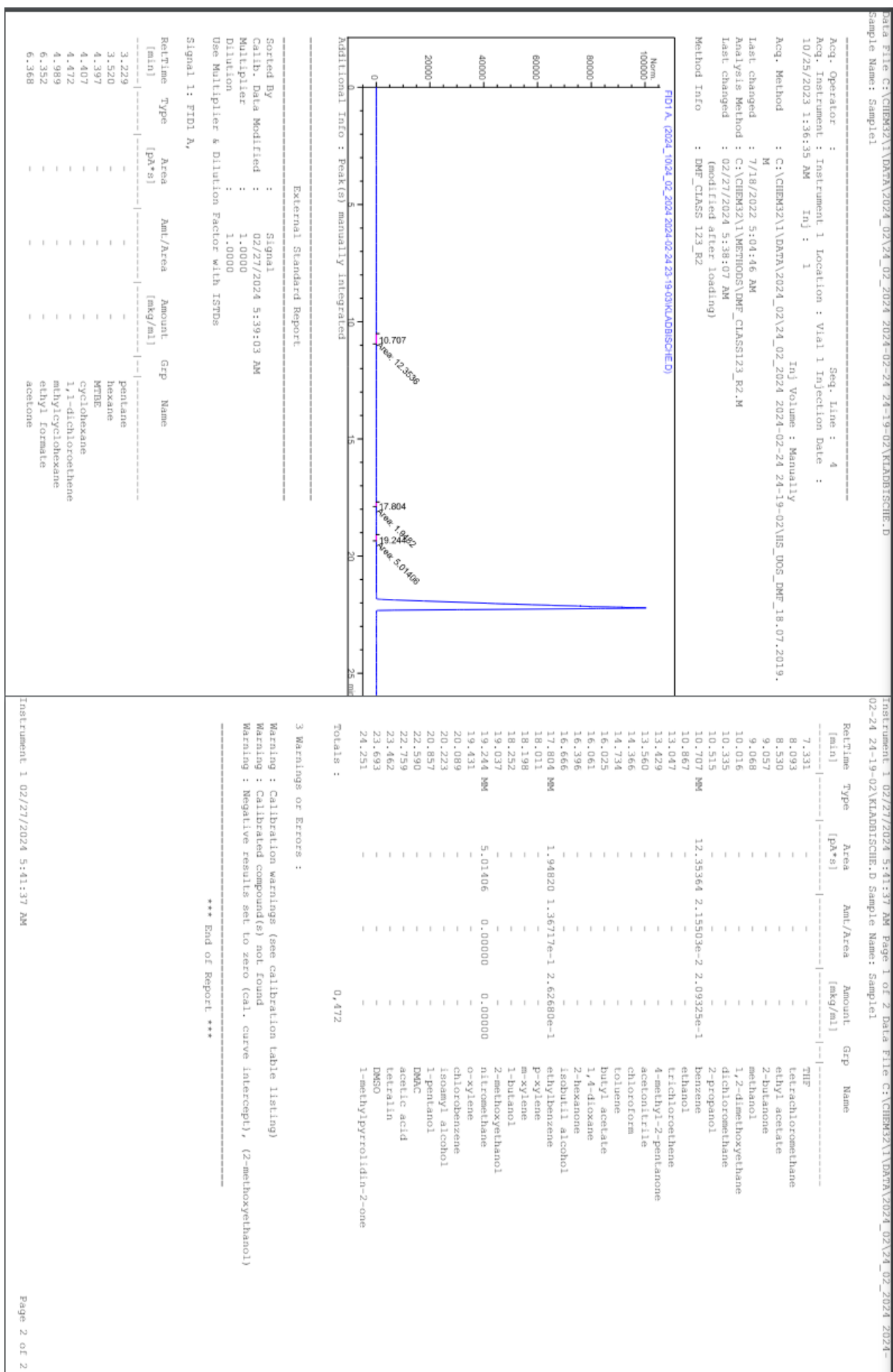


Рис. 2.16 Хроматограма № 16 р. Горинь зимового періоду



Рис. 2.18 Хроматограма № 18 криниця в с. Клавдієво-Тарасове зимового періоду

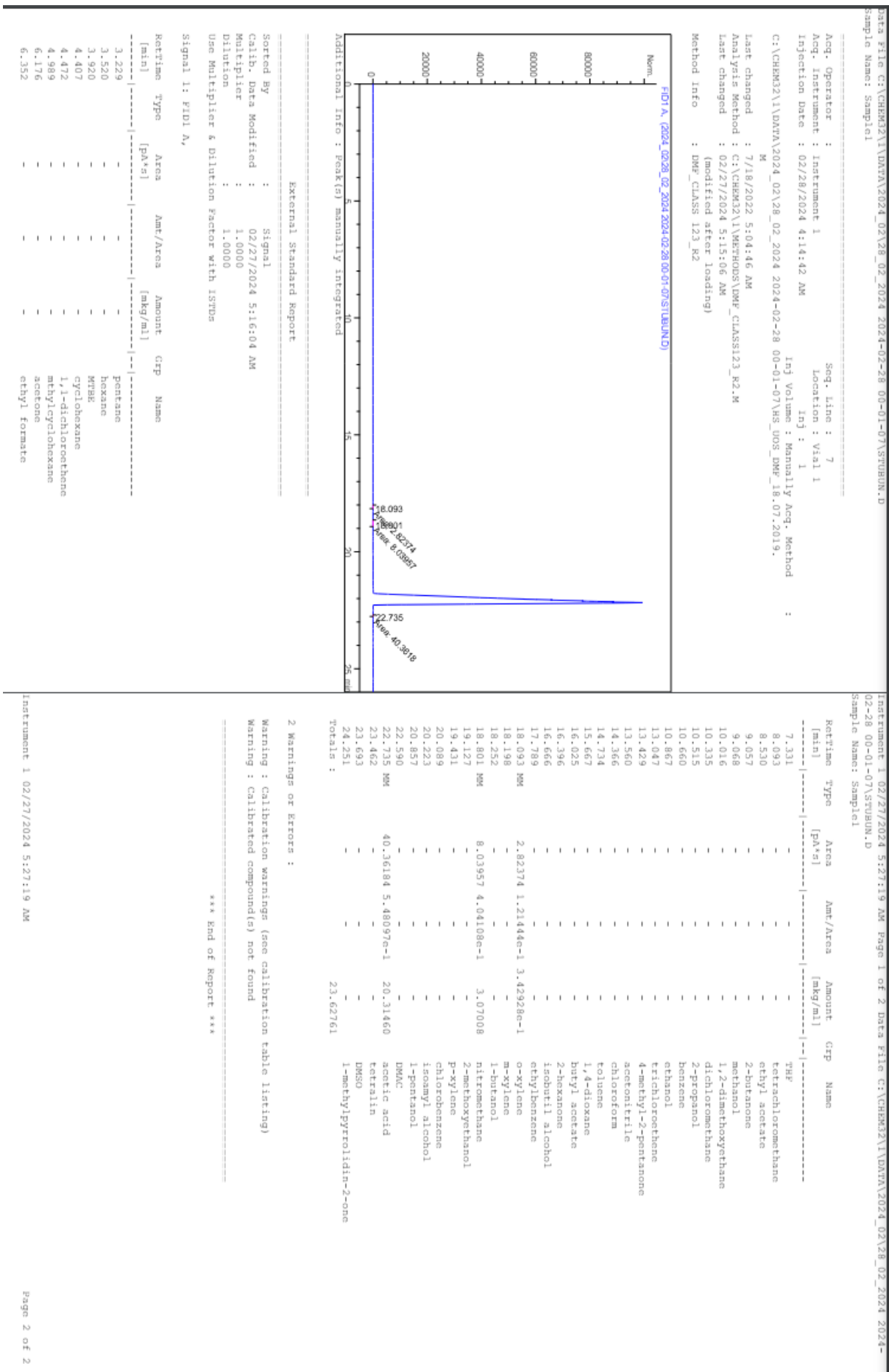


Рис. 2.19 Хроматограма № 19 о. Стийн зимового періоду

В Таблиці 2.5 наведено результати аналізу проб весняний період. Хроматограми, що були отримані в зимовий період наведені в Рисунках 2.20-2.29.

Таблиця 2.5. Вміст зафіксований органічними забруднювачами у досліджуваній воді в весняний період виражені в мкг/мл

Об'єкт дослідження Органічний забруднювач	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
О-ксилол	0*	0,642	-	-	0	-	0,5637	-	0,343	0
Нітрометан	0	-	0,276	0	3,008	0	0	0	3,37	0,770
Оцтова кислота	285,643	422,917	477,88	-	30,165	-	-	-	26,315	68,101
Дихлорметан	-	-	-	4,002	-	-	4,383	-	-	-
Етилбензол	-	-	-	0,126	-	0,363	0,326	0,209	-	0,133
Бутилацетат	-	-	-	-	-	-	0	-	-	7,122
Бензол	-	-	-	-	-	0,219	-	0,026	-	-
хлоробензол	-	-	0,165	-	-	-	-	-	-	-

* «нулем» позначено органічні розчинники, що були виявлені в зразках, але концентрація яких близька до нуля

«червоним» виділено концентрацію органічних забруднювачів, що перевищують ГДК, встановлене законодавством України[4]

В водоймищах Західної та Центральної України було виявлено метанол, *o*-ксилол, нітрометан, оцтову кислоту, дихлорметан, етилбензол, бутилацетат, бутанол-1 та бензол. В зливах хімічної лабораторії також було виявлено гексан, МТБЕ, ацетон, ТГФ, етилацетат, пропанол-2, етанол, ацетонітрил, 1,4-диоксан та ізобутанол.

Концентрація нітрометану в об'єкті 3 в осінній період на порядок вищій ніж в зимовий та весняний періоди. В інших об'єктах такої зміни не спостерігається.

Концентрація *o*-ксилолу у об'єкті 10 не спостерігається у весняний період в порівнянні з осіннім та зимовим забором зразків. Це свідчить про відсутність скидів цього забруднювача підприємствами в весняний період.

Концентрація оцтової кислоти в зимовий період і весняний період значно перевищує ГДК в об'єктах 1, 2 в усіх трьох сезонах та 3 в весняний період. Це може бути пов'язано з життєдіяльністю тварин та рослин.

Концентрації метанолу в зразку 1 зменшилась майже в 1,5 рази порівнянні зимового та весіннього періоду. Можлива зміна обумовлена більшим випаровуванням або зменшенням викиду даного розчинника підприємством.

Концентрація розчинників дихлорметан, етилбензол та бензол залишилась незмінними. Це можна пояснити природнім походженням даних органічних забруднювачів.

Концентрація хлоробензолу в зразку 3 не змінилась в зимовий та весняний періоди. В зразку 1 відмічена наявність лише в зимовий період.

Розчинників, концентрація яких перевищує ГДК, встановлену законодавством України (Таблиця 1.1.), виявлено не було окрім оцтової кислоти, що говорить про достатній ступінь очистки поверхневих, водопровідних та інших вод. Концентрація органічних розчинників, визначена в зливах аналітичної хімічної лабораторії не враховуються.

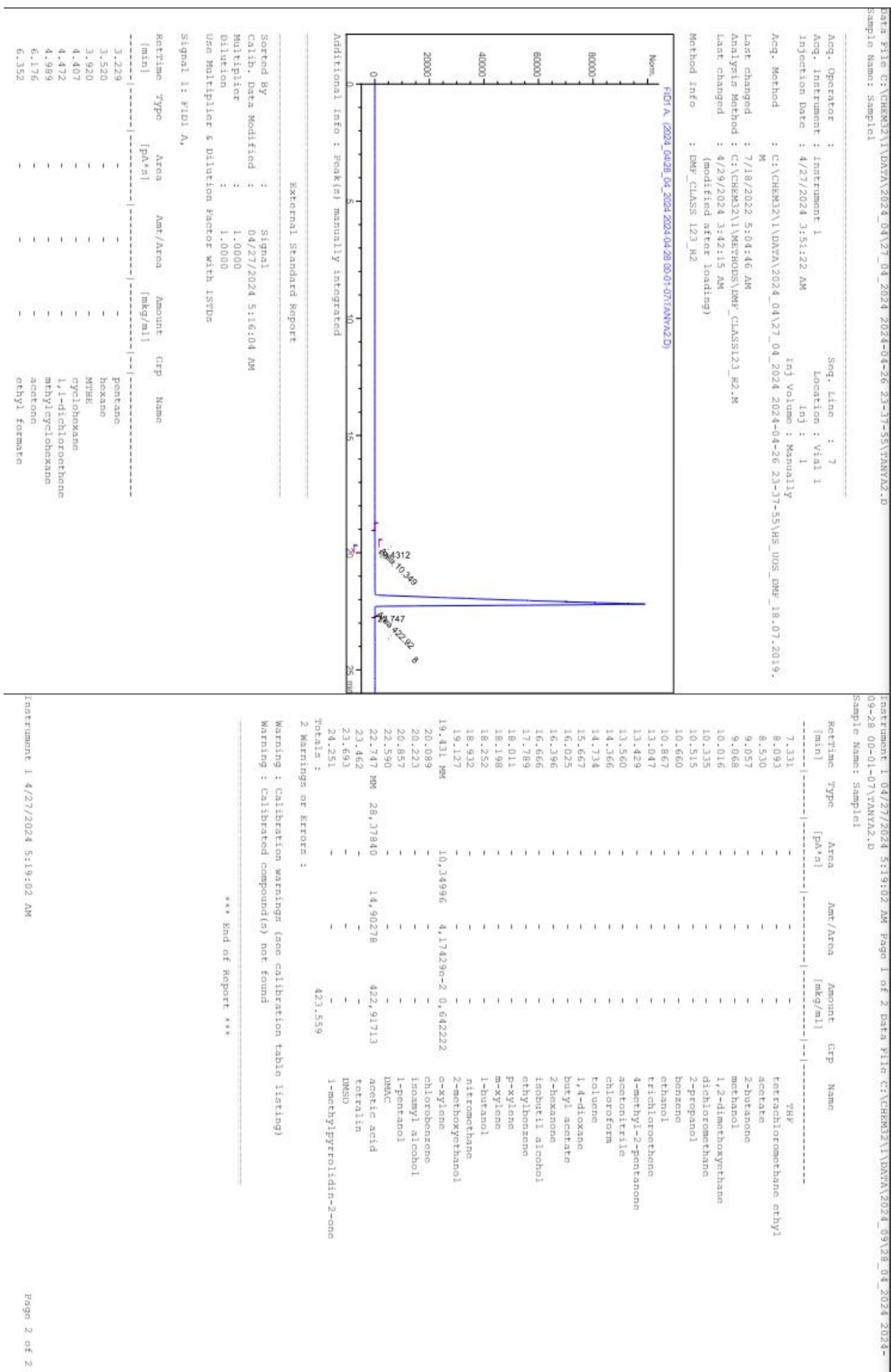


Рис. 2.21 Хроматограма №21 стічна р. колишнього заводу Селена зимового періоду

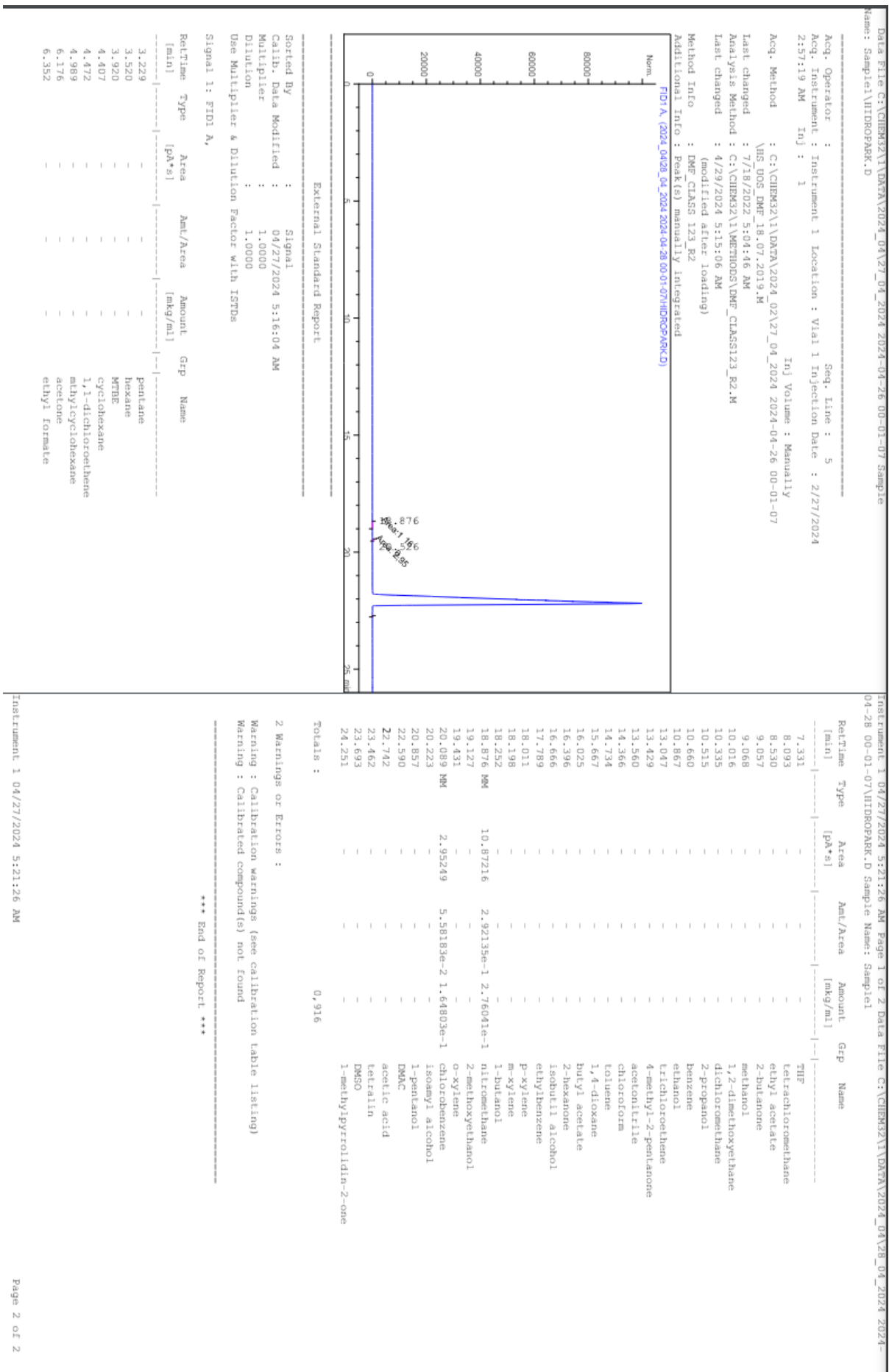


Рис. 2.22 Хроматограма №22 р. Дніпро зимового періоду

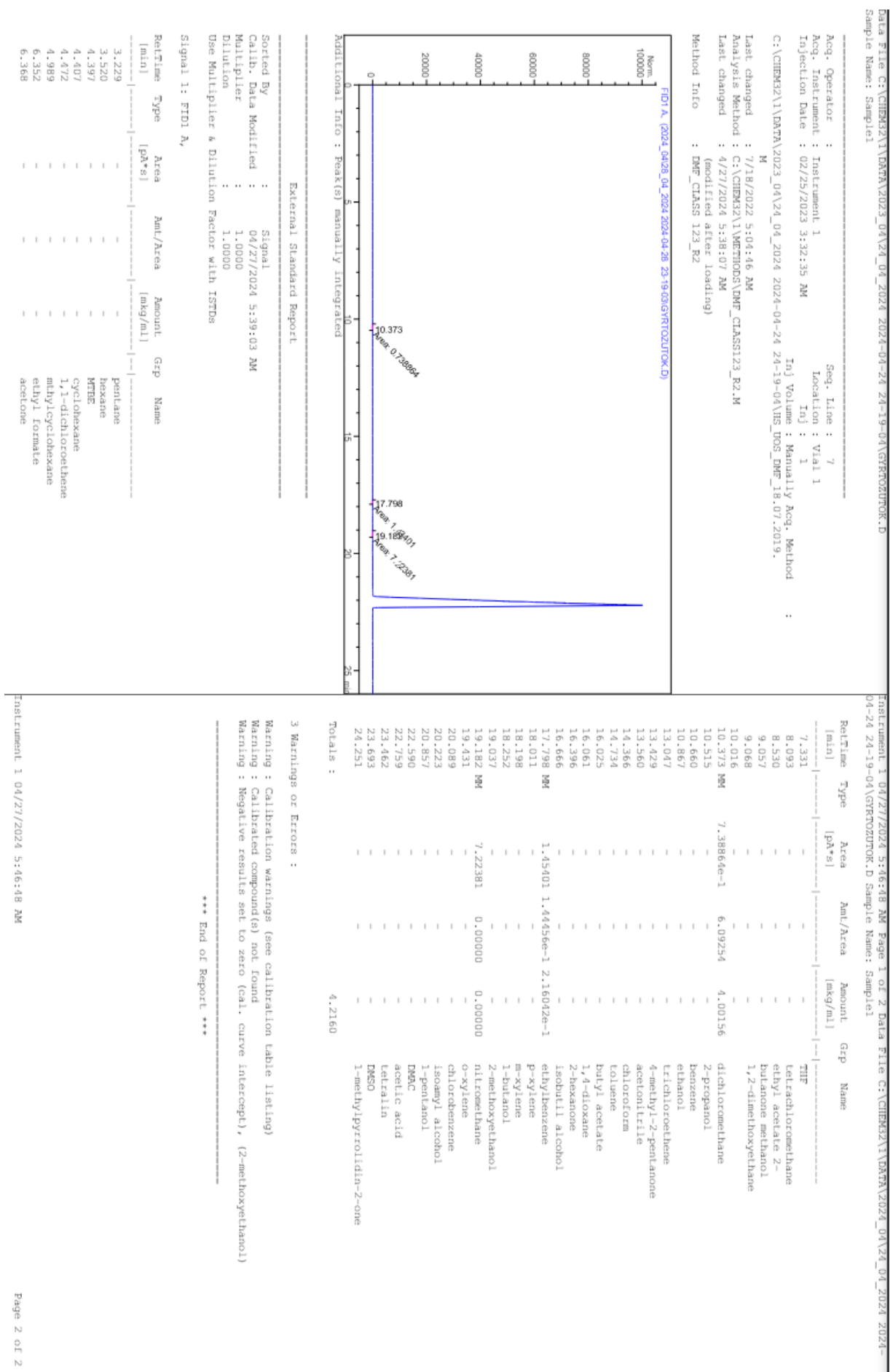


Рис. 2.23 Хроматограма №23 водопровідної води з жилої будівлі м. Київ зимового періоду

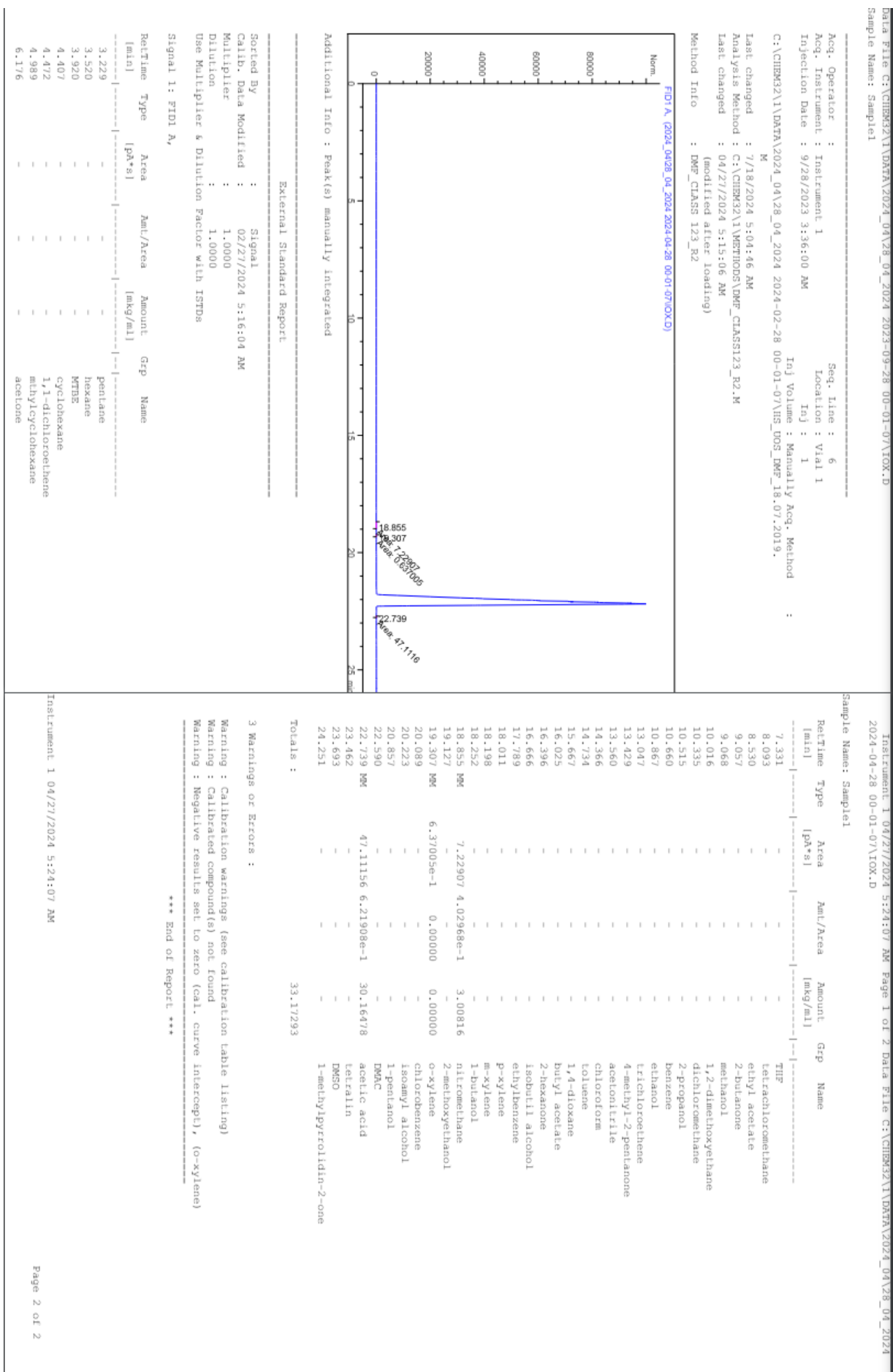


Рис. 2.24 Хроматограма № 24 озеро коло Інституту органічної хімії зимового періоду

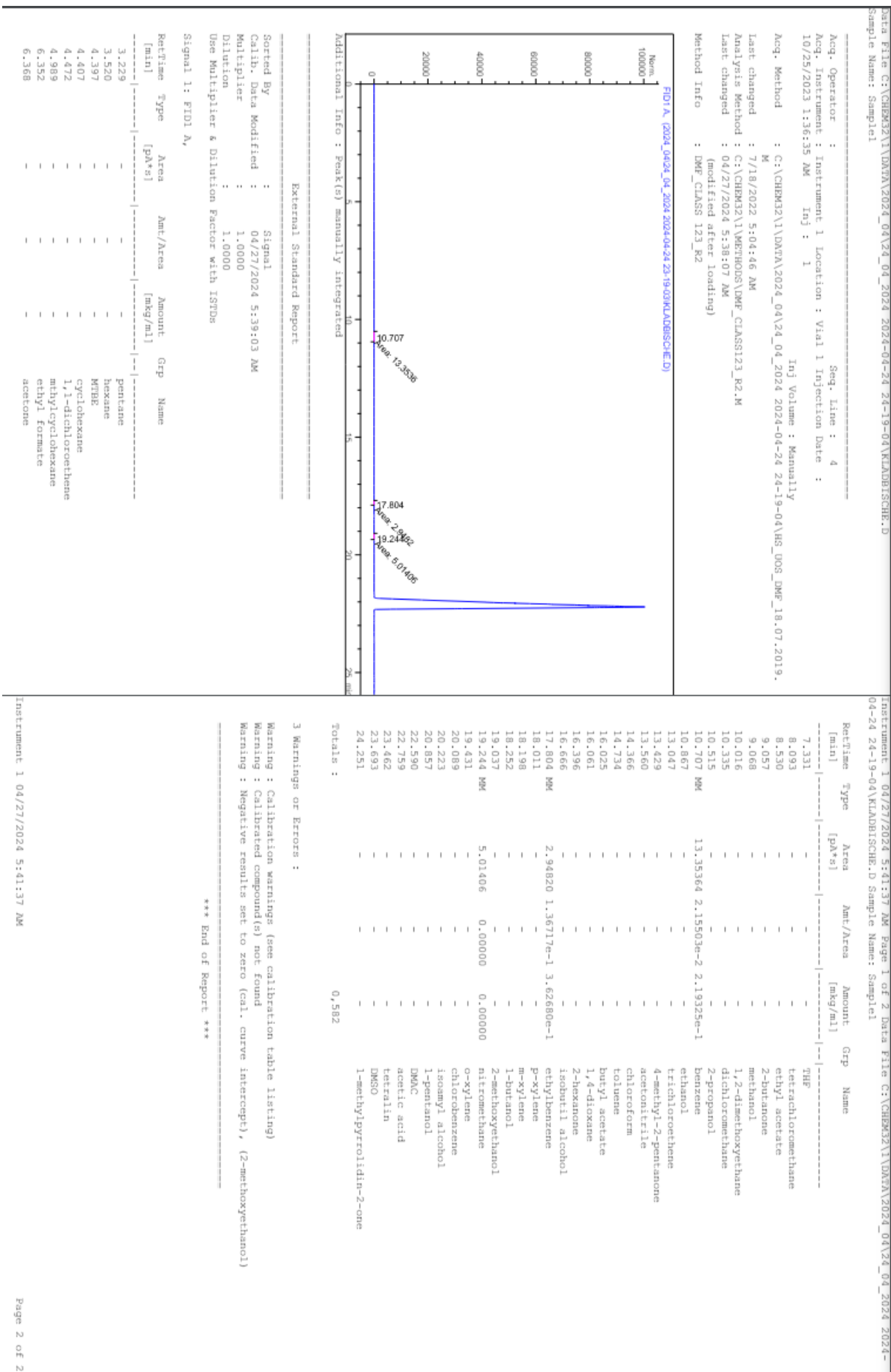


Рис. 2.25 Хроматограма № 25 р. Горинь зимового періоду

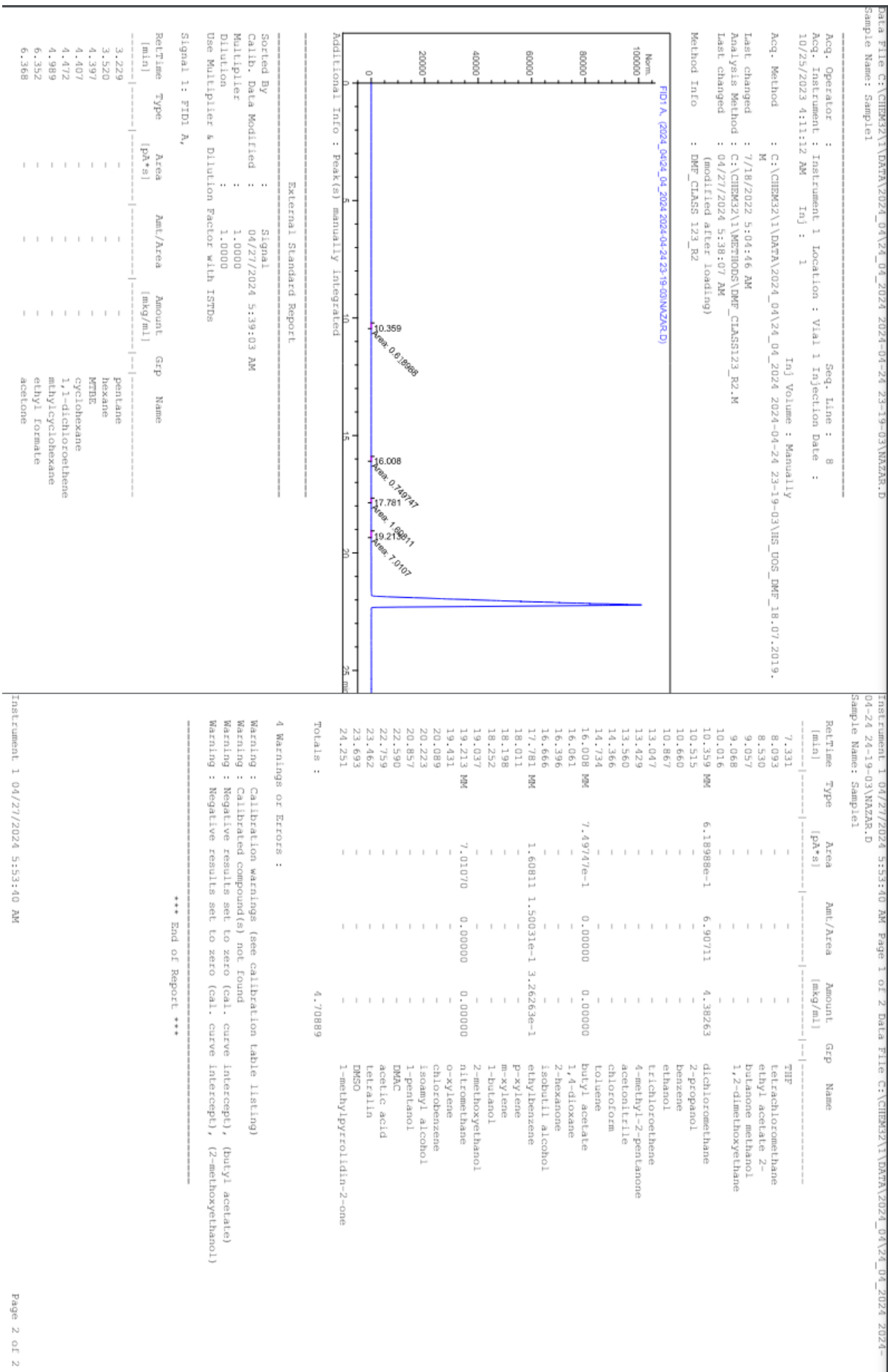


Рис. 2.26 Хроматограма № 26 штучного озера м. Дубровиця зимового періоду

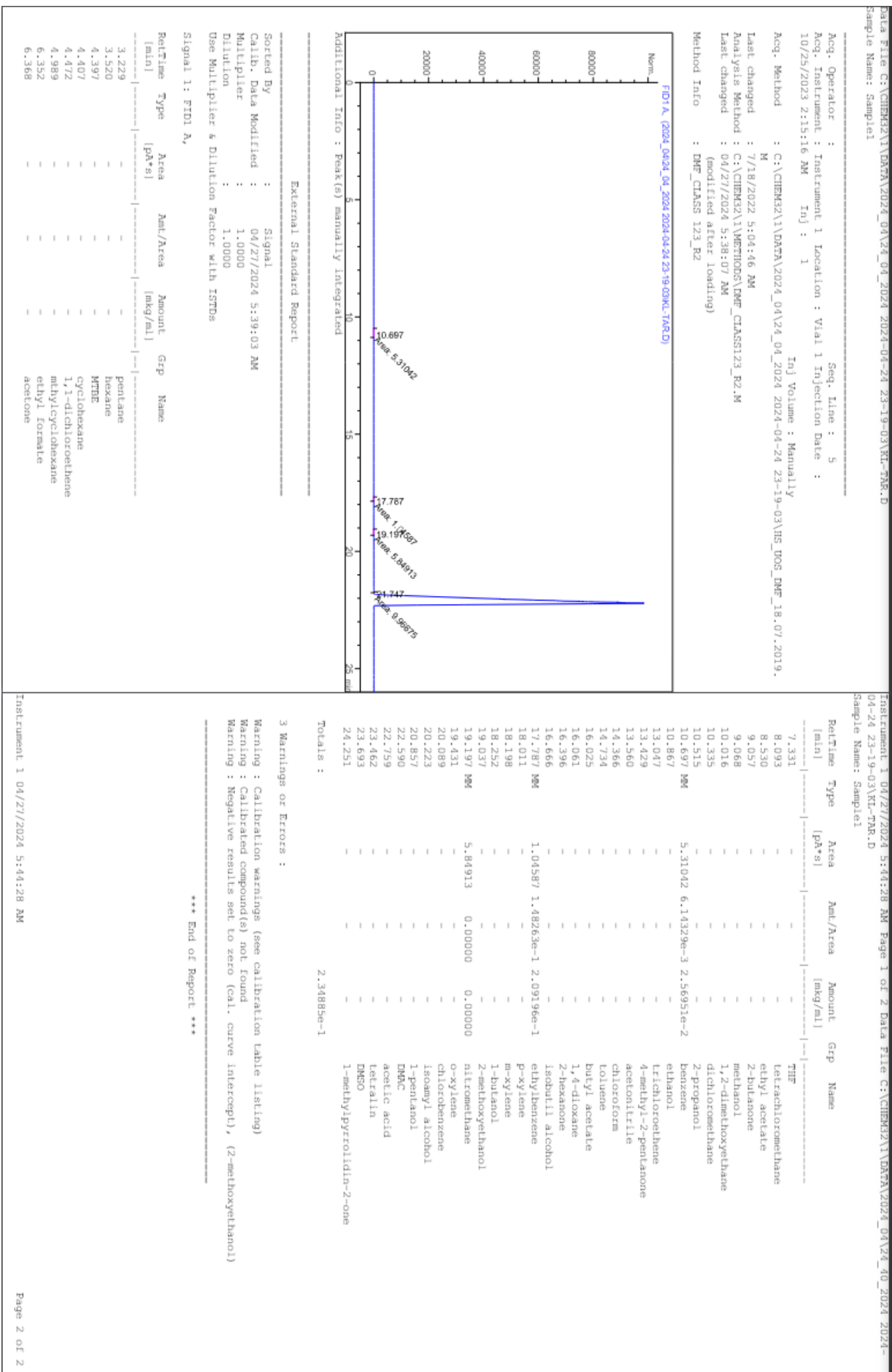


Рис. 2.27 Хроматограма № 27 криниця в с. Клавдієво-Тарасове зимового періоду

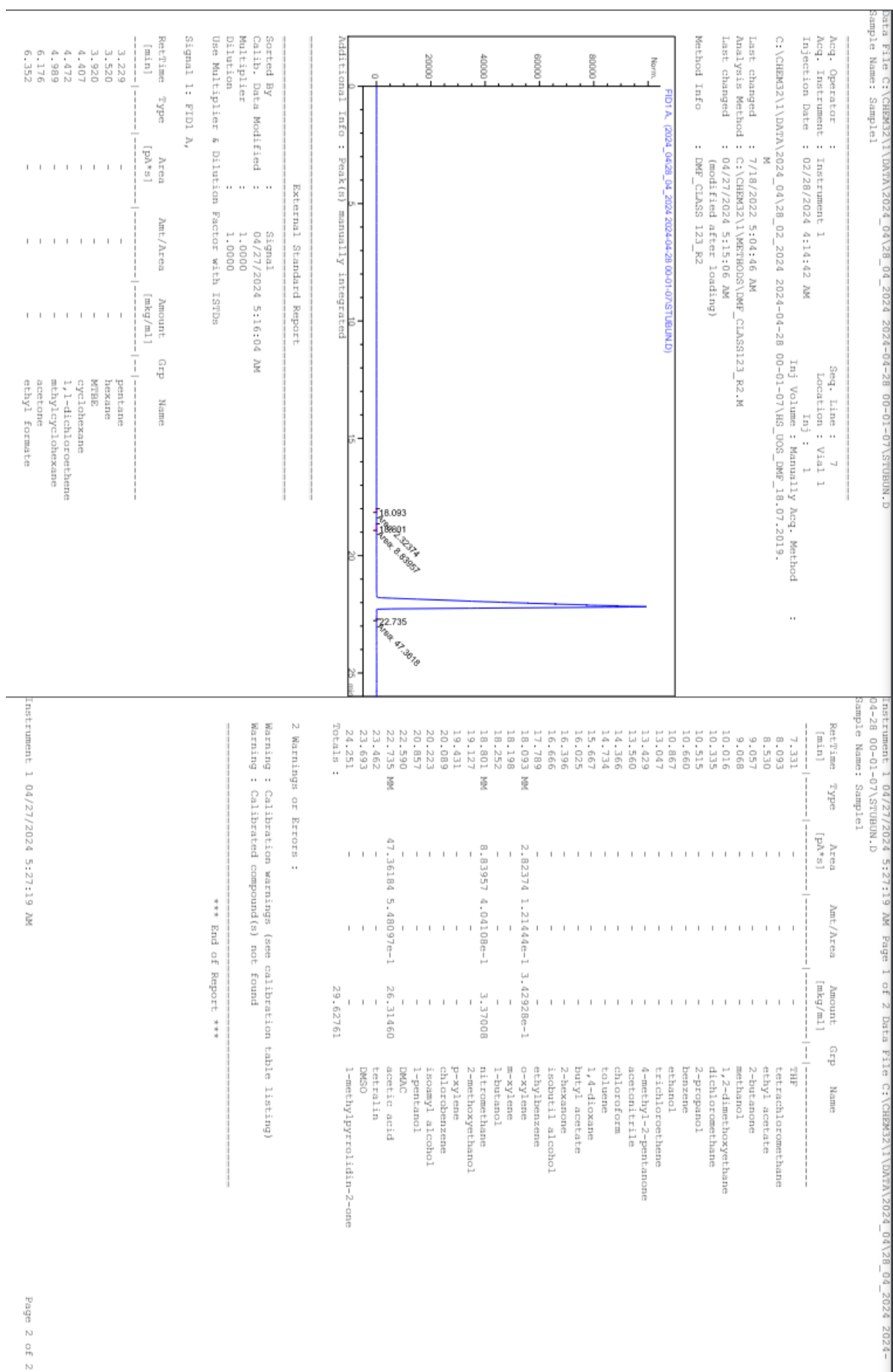


Рис. 2.28 Хромотограма № 28 о. Стибин зимового періоду

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано нормативну документацію України та Європейського Союзу стосовно вимог щодо контролю якості води різного походження. Проведено літературний огляд органічних забруднюючих речовин, розглянуто методики очищення водопровідної води.

2. Проаналізовано літературні дані щодо методів аналізу органічних забруднювачів води. Виділено метод газової хроматографії як оптимальний для визначення органічних забруднювачів водоймищ: побічні продукти дезінфекції води, леткі органічні сполуки, пестициди та їх похідні та інші забруднювачі.

3. Проведено моніторинг підземної, поверхневої та стічної води на вміст органічних забруднювачів методом газової хроматографії. Проведено експериментальне дослідження лабораторних зливів з аналітичної лабораторії хімічного підприємства УКРОРГСИНТЕЗ для визначення найпоширеніших в застосуванні органічних розчинників.

3.1. В зразках підземної води було виявлено наявність бензолу та етилбензену, концентрація яких не змінювалась в осінній, зимовий та весняний періоди відбору проб.

3.2. У водопровідній воді було виявлено дихлорметан та етилбензен. Їх вміст залишився постійним не залежно від часу відбору проб води.

3.3. В більшості проб поверхневої води було виявлено оцтову кислоту, окрім зразків води №6 та №7. Спостерігалось збільшення вмісту оцтової кислоти у 3 рази та у 10 разів в зимовий та весняний періоди для зазначених проб.

3.4. В усіх пробах поверхневої води було виявлено нітрометан, окрім проби №7. Його вміст залишається помітним не залежно від періоду відбирання проби окрім проби №3. В пробі в зимовий період та осінній період вміст органічних компонентів залишився.

3.5. Тільки в пробі поверхневої води №1 було виявлено метанол, але його вміст не перевищує ГДК.

3.6. Найбільше органічних забруднювачів міститься в пробах поверхневої води №1, №7 та №9 не залежно від періоду відбору проб.

3.7. В зразках №1 та №2 зафіксоване перевищення ГДК оцтової кислоти в 8 раз взимку та на весні в порівнянні до осіннього періоду.

4. Вміст органічних розчинників у зразках підземної, поверхневої води з водойм центральної та західної України не перевищують ГДК не залежно від періоду відбору проб окрім оцтової кислоти в зразках №1 та №2.



СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Де Сент Екзюпері А., Планета людей. — К., 1968.
2. Енциклопедія українознавства. Загальна частина: Мюнхен, Нью-Йорк, 1949; Т. 1., с. 93-99.
3. Наказ 12.05.2010 № 400 Про затвердження Державних санітарних норм та правил \\"Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною\\" [Електронний ресурс]. – 2010. – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>.
4. Наказ 01.12.2017 № 316 Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення [Електронний ресурс]. – 2018. – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0056-18#Text>.
5. Наказ 22.03.2012 № 627 Про затвердження Вимог до роботодавців щодо захисту працівників від шкідливого впливу хімічних речовин [Електронний ресурс]. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0521-12#Text>.
6. Grimm J., Sanderson R., Bessarabov D. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*:**1998**, 115(3), 285–294. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00047-2)
7. Harold M., McNair J., Miller M. Basic Gas Chromatography. In Wiley; Hoboken:2019. – p 288. ISBN 1119450756
8. Swinley John. A Practical Guide to Gas Analysis by Gas Chromatography In Elsevier Radarweg; Amsterdam: 2019. – p 440. ISBN: 9780128188897
9. Poole Colin. Gas Chromatography. 2021. – p 910. DOI:[10.1016/j.chroma.2009.04.018](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.018)
10. Raymond Scott. Techniques and practice of chromatography. In CRC Press, 2020. ISBN 9780824794606
11. Зубков Д. С., Шпичак Т. В.. Газова хроматографія, як метод аналітичного аналізу. *НФаУ* **2022**, 67-69.
12. Dettmer-Wilde Katja. Practical Gas Chromatography. In Werner Engewald., 2014. p 902. DOI: [10.1007/978-3-642-54640-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-54640-2)
13. Jacq K., David F., Sandra P.. A generic method for the analysis of residual solvents in pharmaceuticals using static headspace-GS-FID/MS. *Agilent technology* **2008**, 37, 1–12.

14. Kaal E. Extending the molecular application range of gas chromatography. *Journal of Chromatography* **2008**. DOI: [10.1016/j.chroma.2007.11.114](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.114)
15. Farajzadeh M.A., Nouri N.. Derivatization and microextraction methods for determination of organic compounds by gas chromatography. *Trends in Analytical Chemistry* **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.11.006>
16. Superfund Remedy Report 16th Edition. Office of Land and Emergency Management, U.S. EPA, 2020. pp 85.
17. Хилько М. І. Екологічна безпека України: Навчальний посібник. К., 2017
18. Прокопов В.О., Липовецька О.Б., Зоріна О.В.. Проблема хлорорганічних сполук у питній воді у працях українських науковців. *Довкілля та здоров'я* **2020**, №3 (96). pp. 65-73
19. ДСТУ ISO 10301:2004 Якість води. Визначення високолетких галогенованих вуглеводнів методом газової хроматографії
20. МВ №0052-98. Газохроматографічне визначення тригалогенметанів (хлороформу) у воді.
21. Олексієнко О.Ю., Попова В.В.. *Оцінка якості питних вод з різних джерел водопостачання. Технології та інжиніринг* **2021**, 5, 37-47 DOI: [10.30857/2786-5371.2021.5.4](https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.5.4)
22. Andersson A., Ashiq M. J., Shoeb M..Evaluating gas chromatography with a halogen-specific detector for the determination of disinfection by-products in drinking water. *Environmental Science and Pollution Research* **2019** 26, 7305-7314. DOI: [10.1007/s11356-018-1419-2](https://doi.org/10.1007/s11356-018-1419-2)
23. Прокопов В.О., Липовецька О. Б., Труш Є.А.. Метод газохроматографічного визначення вмісту галогеноцтових кислот в питній воді як побічних продуктів її хлорування. К., 2017. 4 с.
24. Zhou X.. Environmental and human health impacts of volatile organic compounds: A perspective review. *Chemosphere*, **2023**, 313: 137489. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137489
25. Liu Y.. Distribution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in the groundwater of Lanzhou City, China. *Environmental Geochemistry and Health* **2020**, 42, 3609-3622. DOI: [10.1007/s10653-020-00591-6](https://doi.org/10.1007/s10653-020-00591-6)
26. Jia H.. Investigation of health risk assessment and odor pollution of volatile organic compounds from industrial activities in the Yangtze River Delta region, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2021**, 208, 111474. DOI: [10.1016/j.ecoenv.2020.111474](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111474)
27. Pico, Y., Alfarhan, A. H., Barcelo, D.. How recent innovations in gas chromatography-mass spectrometry have improved pesticide residue determination: An

- alternative technique to be in your radar. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2020** 122, 115720. DOI: [10.1016/j.trac.2019.115720](https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115720)
28. Campanale C.. The monitoring of pesticides in water matrices and the analytical criticalities: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 144: 116423 <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116423>.
29. Чубірка Є.М., Дзьоба І.Р. Пестициди, як стійкі органічні забруднювачі. Частина 1. Початковий список. Ужгород: Видавництво Printing Solutions SHARK., 2021,44
30. ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті. МОЗ Офіційне видання, 2001. – 246 с.
31. Потапенко Г. Є. Вміст пестицидів у підземних водах та ґрунтах Донеччини. *Вісник Харківського національного університету імені ВН Каразіна.*(Серія: Геологія. Географія. Екологія, **2013**, 39 233-236.
32. Потапенко Г. Є.. Фактори розповсюдження та накопичення пестицидів у ґрунтах і ґрунтових водах кайнозойських відкладів. *Вісник Харківського національного університету імені ВН Каразіна, серія"Геологія. Географія. Екологія"* **2014** (41 (1128)), 148-152.
33. Хомко, Н. Ю., Ковальчук, О. З., & Чайка, Забруднення води річки Верещиця пестицидами. *Вісник Національного університету Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування* **2015**, 812: 297-301.
34. Касянчук В. В., Фодченко І. А.. Особливості вмісту хлорорганічних пестицидів в морській воді прибережних зон Одеської області. *Проблеми зооінженерії та ветеринарної медицини*, 2014, 29 (2): 256-261.
35. Осокіна Н. П. Фактична захищеність підземних вод основних водоносних горизонтів Київської області і м. Київ від пестицидів. *Пошукова та екологічна геохімія* **2017**, 1: 14-17.
36. Valenzuela Eduard F., Helvécio C. Menezes, Zenilda L. Cardeal. New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water. *Analytica Chimica Acta* **2019** 1054 pp 26-37 DOI: [10.1016/j.aca.2018.12.017](https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.12.017).
37. Arisekar, U.. Accumulation of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in fish, water, and sediments in the Thamirabarani river system of southern peninsular India. *Environmental nanotechnology, monitoring & management* **2019**, 11 <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.11.003>.

38. Arisekar U., et al. Pesticides contamination in the Thamirabarani, a perennial river in peninsular India: The first report on ecotoxicological and human health risk assessment. *Chemosphere*, 267, 129251 DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.129251](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129251).
39. Hashmi, T. A., Qureshi, R., Tipre, D., Menon, S. Investigation of pesticide residues in water, sediments and fish samples from Tapi River, India as a case study and its forensic significance. *Environmental forensics*, 2020, 21.1: 1-10 DOI: [10.1080/15275922.2019.1693441](https://doi.org/10.1080/15275922.2019.1693441).
40. Kurakalva, R. M., Aradhi, K. K. Occurrence and distribution of HCHs and DDTs in surface water and groundwater from the Gajulamandyam region along the Swarnamukhi river basin, Andhra Pradesh, India. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 102.18: 6955-6969.
41. Della-Flora, Alexandre, et al. Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography–mass spectrometry quantitative analysis. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 248-257 DOI: [10.1016/j.scitotenv.2019.02.354](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.354)
42. Jabali Y., Millet M., El-Hoz M. Spatio-temporal distribution and ecological risk assessment of pesticides in the water resources of Abou Ali River, Northern Lebanon. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 17997-18012. DOI: [10.1007/s11356-020-08089-5](https://doi.org/10.1007/s11356-020-08089-5)
43. Montuori, Paolo, et al. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water and sediment from Volturno River, Southern Italy: occurrence, distribution and risk assessment. *Environmental Sciences Europe*, 2020, 32: 1-22. DOI: [10.1186/s12302-020-00408-4](https://doi.org/10.1186/s12302-020-00408-4)
44. Kassegne, A. B. et al. Ecological risk assessment of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in water and surface sediment samples from Akaki River catchment, central Ethiopia. *Emerging Contaminants*, 2020, 6: 396-404. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.11.004>
45. Berni I. et al. Health and ecological risk assessment based on pesticide monitoring in Saïss plain (Morocco) groundwater. *Environmental Pollution*, 2021, 276: 116638. DOI: [10.1016/j.envpol.2021.116638](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116638)
46. Vera-Candiotti J. et al. Pesticides detected in surface and groundwater from agroecosystems in the Pampas region of Argentina: occurrence and ecological risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, 193: 1-20 DOI: [10.1007/s10661-021-09462-8](https://doi.org/10.1007/s10661-021-09462-8)
47. Hasan, G. M. M. A. et al. Human health risk surveillance of organochlorine pesticides in river water and fishes from Bangladesh. *Bioscience Biotechnology Research Communications*, 2021, 14.4: 1777-1785. DOI: [10.21786/bbrc/14.4.59](https://doi.org/10.21786/bbrc/14.4.59)

48. Gouda A. A. et al. Assessment of Organochlorine pesticides and heavy metals in groundwater in Belbis region, El-Sharqia, Egypt. *Bulletin of Faculty of Science, Zagazig University*, 2022, 2022.1: 64-70. DOI: [10.1186/s42834-019-0020-9](https://doi.org/10.1186/s42834-019-0020-9)
49. Oginawati, K., Kahfa, A. N., & Susetyo, S. H. The effects of the use of organochlorine and organophosphate pesticides in agriculture and households on water and sediment pollution in the Cikeruh River, Indonesia. *International Journal of River Basin Management*, 2023, 21.4: 651-657. DOI: [10.3923/rjes.2015.233.240](https://doi.org/10.3923/rjes.2015.233.240)
50. García-Córcoles, M. T. et al. Chromatographic methods for the determination of emerging contaminants in natural water and wastewater samples: a review. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2019, 49.2: 160-186. DOI: [10.1080/10408347.2018.1496010](https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1496010)
51. Galindo-Miranda J. M. et al. Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology – a review. *Water Supply*, 2019, 19.7: 1871-1884. DOI: [10.2166/ws.2019.087](https://doi.org/10.2166/ws.2019.087)
52. Patel N. A. V. E. E. N. et al. Emerging pollutants in aquatic environment: source, effect, and challenges in biomonitoring and bioremediation-a review. *Pollution*, 2020, 6.1: 99-113. DOI: [10.22059/poll.2019.285116.646](https://doi.org/10.22059/poll.2019.285116.646)
53. Zhang Q. et al. Concentrations and distribution of phthalate esters in the seamount area of the Tropical Western Pacific Ocean. *Marine pollution bulletin*, 2019, 140: 107-115. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2019.01.015](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.015)
54. Heo H., et al. Anthropogenic occurrence of phthalate esters in beach seawater in the southeast coast region, South Korea. *Water (Switzerland)* 12. 2020. <https://doi.org/10.3390/w12010122>
55. Xie W. et al. Occurrence, distribution and bioaccumulation of alkylphenols in the Pearl River networks, South China. *Ecological Indicators*, 2020, 110: 105847. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2005.06.033](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.033)
56. Weizhen et al. Distribution and risk assessment of phthalates in water and sediment of the Pearl River Delta. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 12550-12565. DOI: [10.1007/s11356-019-06819-y](https://doi.org/10.1007/s11356-019-06819-y)
57. Yin H. et al. Simultaneous Determination of C4-C9 Alkylphenols and Bisphenol a in Environmental Water Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry Technique. 2021. DOI: [10.21203/rs.3.rs-195989/v1](https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-195989/v1)
58. Ronderos-Lara J. G et al. Distribution and Estrogenic Risk of Alkylphenolic Compounds, Hormones and Drugs Contained in Water and Natural Surface Sediments, Morelos, Mexico. *Separations*, 2022, 9.1: 19. DOI: [10.3390/separations9010019](https://doi.org/10.3390/separations9010019)

59. Nazifa T. H., et al. Occurrence and distribution of estrogenic chemicals in river waters of Malaysia. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 2020, 12: 65-74. DOI: [10.1007/s13530-020-00036-8](https://doi.org/10.1007/s13530-020-00036-8)
60. Chakraborty P. et al. Organic micropollutants in the surface riverine sediment along the lower stretch of the transboundary river Ganga: Occurrences, sources and ecological risk assessment. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 1071-1080 DOI: 10.1016/j.envpol.2018.10.115.
61. Cruz-López A. et al. Exploratory study on the presence of bisphenol A and bis (2-ethylhexyl) phthalate in the Santa Catarina River in Monterrey, NL, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192: 1-13 DOI: 10.1007/s10661-020-08446-4.
62. Corrêa J. M. et al. Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 30242-30254. DOI: [10.1007/s11356-021-12787-z](https://doi.org/10.1007/s11356-021-12787-z)
63. Reichert G. et al. Determination of parabens, triclosan, and lipid regulators in a subtropical urban river: effects of urban occupation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231: 1-11. DOI: [10.1007/s11270-020-04508-y](https://doi.org/10.1007/s11270-020-04508-y)
64. Chafi S., Azzouz A., Ballesteros E. Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco). *Chemosphere*, 2022, 287: 132202 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132202>.
65. Langa I. et al. Gas chromatography multiresidue method for enantiomeric fraction determination of psychoactive substances in effluents and river surface waters. *Chemosensors*, 2021, 9.8: 224. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080224>

ДОДАТКИ

Додаток 1

Допустимий вміст важких металів в осадах стічних вод, що можуть використовуватися як органічні добрива

№ з/п	Важкий метал	Орієнтовна ефективність видалення важкого металу на очисні споруди системи централізованого водовідведення, К _в	Максимально допустимий вміст важкого металу в осадах очисні споруди системи централізованого водовідведення, г/т сухої речовини
1	Стронцій	0,14	300,0
2	Свинець	0,5	750,0
3	Ртуть	0,6	15,0
4	Кадмій	0,6	30,0
5	Нікель	0,5	200,0
6	Хром (3 ⁺)	0,5	750,0
7	Марганець	-	2000,0
8	Цинк	0,3	2500,0
9	Мідь	0,4	1500,0
10	Кобальт	0,5	100,0
11	Залізо	0,5	25000,0

{Додаток 3 із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства розвитку громад та територій [№ 286 від 09.11.2021](#)}

Додаток 2

Вимоги до складу та властивостей стічних вод, що скидаються до системи централізованого водовідведення, для безпечного їх відведення та очищення на очисні споруди системи централізованого водовідведення

Показники якості стічних вод		Одиниця виміру	Максимально допустиме значення показника та (або) концентрація в пробі стічних вод
1	Реакція середовища (рН)	од.	6,5 - 9,0
2	Температура	°С	+40
3	БСК _{повне}	мг/дм ³	згідно з проектом очисні споруди системи централізованого водовідведення або не більше 350,0
4	ХСК	мг/дм ³	500,0
5	Співвідношення ХСК:БСК ₅	-	< 2,5
6	Завислі речовини та речовини, що спливають	мг/дм ³	300,0
7	Азот (сума азоту органічного та амонійного)	мг/дм ³	50,0
8	Фосфор загальний (Р _{заг})	мг/дм ³	5,0
9	Нафта та нафтопродукти	мг/дм ³	10,0
10	Жири рослинні та тваринні	мг/дм ³	50,0
11	Хлориди (Cl ⁻)	мг/дм ³	350,0*
12	Сульфати (SO ₄ ²⁻)	мг/дм ³	400,0*
13	Сульфіди	мг/дм ³	1,5
14	СПАР аніонні	мг/дм ³	10,0
15	Феноли	мг/дм ³	0,25
16	Залізо (Fe)	мг/дм ³	3,0

* Ці показники зростають відповідно до вмісту зазначених солей у воді місцевого водопроводу.

{Додаток 4 із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства розвитку громад та територій № 286 від 09.11.2021}