

УДК 66.063.726'574.584:555.41/43(282.256.341)

DOI: 10.15372/ChUR20170403

Приоритетные фталаты в пелагиали и прибрежной зоне оз. Байкал

А. Г. ГОРШКОВ, Т. А. БАБЕНКО, О. В. КУСТОВА, О. Н. ИЗОСИМОВА, С. М. ШИШЛЯННИКОВ

*Лимнологический институт Сибирского отделения РАН,
Иркутск, Россия**E-mail: gorchkov_ag@mail.ru*

(Поступила 16.02.17; после доработки 28.03.17)

Аннотация

Дана оценка современного уровня содержания ди-*n*-бутилфталата (ДБФ) и ди(2-этилгексил)фталата (ДЭГФ) в пелагиали Байкала. Установлена пространственная неоднородность распределения фталатов в верхних и глубинных водных горизонтах для всех котловин Байкала: от 0.06 до 3.1 мкг/дм³ ДБФ и от 0.03 до 1.4 мкг/дм³ ДЭГФ; сезонная изменчивость суммарной концентрации фталатов в пелагиали озера достигает одного порядка. Фоновые станции реперного разреза в трех котловинах озера предложены в качестве опорных районов для мониторинга, а средние концентрации фталатов в верхнем водном слое (5–200 м) – для оценки современного содержания фталатов в воде озера. Содержание ДБФ и ДЭГФ в воде Байкала за период 2015–2016 гг. (0.35–0.89 и 0.06–0.32 мкг/дм³ ДБФ и ДЭГФ соответственно) не превышает ПДК для водных объектов, установленных в России. Отмечено одновременное изменение концентрации ДБФ в верхнем водном слое пелагиали южной котловины озера и в ее прибрежной зоне, которая служит индикатором загрязнения. Фталаты определяли жидко-жидкостной экстракцией аналитов в *n*-гексан, прямым анализом экстрактов методом хромато-масс-спектрометрии в режиме селективного детектирования (*m/z* 149 и 153) и измерением по методу внутреннего стандарта с использованием в качестве суррогатного стандарта 3,4,5,6-*d*₄-ди(*n*-октил)фталата. “Вторичное” загрязнение воды и экстрактов фталатами лабораторного фона рассматривали как систематическую ошибку определения, которую оценивали по величине реагент-бланков и вычитали из результата анализа. Суммарная погрешность определения составила 25 и 20 % для ДБФ и ДЭГФ соответственно.

Ключевые слова: ди-*n*-бутилфталат, ди(2-этилгексил)фталат, мониторинг, озеро Байкал, хромато-масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

При контроле стойких органических загрязнителей (СОЗ) в окружающей среде особое внимание уделяется источникам питьевой воды, в том числе оз. Байкал, которое содержит до 23 000 км³ воды – примерно 20 % поверхностных пресных вод мира. С ухудшением экологического состояния прибрежной зоны Байкала [1] и в отсутствие систематического мониторинга органических поллютантов остается открытым вопрос о возможных изменениях качества вод пелагиали озера в современный период и, в частности, об уровне со-

держания в них СОЗ. С этой целью проведено определение приоритетных СОЗ – диэфиров *o*-фталевой кислоты (фталатов) в воде пелагической и прибрежной зон озера.

Фталаты – важнейшие продукты химической промышленности с широким спектром применения: в обычных бытовых изделиях, косметике, моющих средствах, пластмассах, красках и продуктах медицинского назначения. В полимерных материалах фталаты используются в качестве пластификаторов, которые химически не связаны с полимерной матрицей, поэтому непосредственно или косвенно (в процессе производства, эксплуатации

и утилизации пластмасс) фталаты поступают в окружающую среду. По данным контроля СОЗ, в природных объектах фталаты присутствуют в атмосферном аэрозоле, в морской, речной и питьевой водах, в донных отложениях [2–9].

При определении фталатов в водных объектах на уровне “следовых” концентраций существует риск загрязнения проб “вторичными” фталатами при отборе, транспортировке, хранении или во время проведения аналитической процедуры. Это связано с присутствием аналитов не только в воде, но и в органических растворителях, окружающем воздухе и в изделиях из пластика, используемых для анализа. Вторичное загрязнение может приводить к ложным положительным или завышенным результатам определения фталатов. По этой причине нижняя граница измерения фталатов ограничена не возможностями аналитического метода, а уровнем содержания этих веществ в лабораторном фоне. Для определения поллютантов этого класса в воде на уровне ПДК разработаны специализированные методики и оценены риски загрязнения образцов “вторичными” фталатами [10–15].

Следует также отметить, что продуценты водных экосистем, в частности, бактерии и некоторые виды морских водорослей, способны производить фталаты [16, 17]. Например, при культивировании пресноводных водорослей и цианобактерий на средах, содержащих изотопномеченные $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ или $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$, показана возможность биосинтеза *de novo* ди-*n*-бутилфталата (ДБФ) и ди(2-этилгексил)-фталата (ДЭГФ) [16, 18]. Химическая структура ДЭГФ содержит два ассиметричных атома углерода в боковых ацильных заместителях, поэтому при химическом синтезе данного фталата образуется смесь соответствующих энантиомеров. В результате биохимического синтеза ДЭГФ получен только один энантиомер, например, оптически активный бис-2*R*-(–)этилгексилфталат, выделенный из культивируемых клеток *Aconitum baicalense* (Turcz ex Rapaics 1907) [19].

Результаты исследования биологической активности фталатов свидетельствуют об их очевидной токсичности, негативном воздействии на здоровье человека, в частности, на его репродуктивную функцию, а также о канцерогенных свойствах данного класса соеди-

нений [20, 21]. Токсическое воздействие фталатов отмечено для многих видов живой природы – моллюсков, ракообразных, рыб и беспозвоночных [22, 23].

Учитывая биологические свойства и объемы производства (6–8 млн т/год), фталаты включены Агентством по охране окружающей среды США, Комиссией Европейского Союза, законодательными актами России и Китая в число приоритетных поллютантов. Согласно рекомендациям ВОЗ, концентрация ДЭГФ в питьевой воде должна быть ниже 8 мкг/дм³, в США допустимое максимальное содержание ДЭГФ в питьевой воде находится на уровне 6 мкг/дм³, в ЕЭС – 1.3 мкг/дм³ в пресной и морской водах [24]. В России ПДК фталатов в водных объектах, имеющих рыбохозяйственное, хозяйственно-питьевое и культурно-бытовое значение, установлены на уровне 1 и 8 мкг/дм³ для ДБФ и ДЭГФ соответственно [25, 26].

В настоящей работе проведено определение фталатов в верхних и глубинных водных горизонтах Байкала в разные гидрологические сезоны, а также в прибрежной зоне его южной котловины в течение весенне-летнего периода. Цели исследования: 1) оценка современных уровней содержания фталатов в водах Байкала; 2) выбор критериев контроля фталатов в водной экосистеме озера; 3) оценка возможного влияния загрязнения прибрежной зоны на пелагиаль водоема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб воды проведен в ходе трех экспедиций в разные гидрологические режимы (весна 2015 г., весна, осень 2016 г.). Пробы отобраны кассетным пробоотборником SBE-32 (CarouselWaterSampler, Sea-BirdElectronics) на 18 станциях с горизонта 5 м (рис. 1) и в центральных точках разрезов Листвянка – Танхой (станция 5), Ухан – Тонкий (станция 11), Елохин – Давша (станция 14) с горизонтов 5–1600 м, в зависимости от глубины котловины озера. На каждой станции и с каждого водного горизонта в стеклянные бутылки вместимостью 1 дм³ отбирали две пробы, к которым добавляли 0.5 см³ 1 М водного раствора азидата натрия производства фирмы Merck квалификации “ос. ч.” в качестве консерванта. Бу-



Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб (1–18) на оз. Байкал.

тыли с водой закрывали крышкой с прокладкой из алюминиевой фольги и хранили при 5 °С до анализа в лаборатории.

Мониторинг фталатов в прибрежной зоне Байкала (март–сентябрь 2016 г.) проведен в заливе Лиственничный, расположенном у истока р. Ангары и протянувшемся на 5 км вдоль озера в северо-западном направлении. Пос. Листвянка на побережье залива – современный туристический центр Южного Байкала (5 млн посещений в год) с развивающейся инфраструктурой, в котором проживает 2000 человек (на 01.01.2016). Вследствие круглогодичного потока туристов высокий уровень бытового мусора, включающего изделия из пластика (бутылки, тара, упаковка), предполагает повышенный уровень фталатов в окружающей среде, в том числе и в воде прибрежной зоны.

Пробы поверхностной воды в прибрежной зоне пос. Листвянка отбирали с периодичностью 15–30 сут на расстоянии ~100 м от берега в стеклянные бутылки вместимостью 1 дм³ (четыре пробы за каждый отбор). Образцы воды анализировали в тот же день в лабораторных условиях.

Фталаты определяли традиционной жидко-жидкостной экстракцией аналитов в *n*-гексан с последующим прямым анализом экстрактов с применением хромато-масс-спектрометрии в режиме селективного детектирования выбранных ионов. Перед экстракцией к пробам воды (объем 1 дм³) добавляли 30 мм³ раствора 3,4,5,6-*d*₄-ди(*n*-октил)фталата (ДОФ-*d*) Fluca с концентрацией 100 нг/мм³. Фталаты экстрагировали 30 см³ *n*-гексана, для улучшения разделения фаз (отдельные пробы с верхних горизонтов) в воду добавляли 5 г хлористого натрия (ГОСТ 4233–77). Для очистки *n*-гексан (Panreac, ITW Companies) перед анализом перегоняли над едким калием, хлорид натрия (ГОСТ 4233–77) прокаливали при 300 °С в течение 6 ч.

Экстракцию проб воды проводили без предварительного фильтрования, так как в байкальской воде содержание взвешенных веществ не превышало 0.01–0.05 %. Количество взвешенных частиц в пробах воды определяли гравиметрическим методом, отфильтровывая твердую фазу через фильтры Millipore Supelco с размером пор 1.0 мкм.

Аликвоту экстракта объемом 1.0 см³ переносили во флакон автосамплера хроматографа и анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 7890B GC System 7000C GC-MS Triple Quad с капиллярной колонкой OPTIMA®-17 ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) в режиме программирования температуры колонки от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин. Температура инжектора 280 °С; температура источника 230 °С; энергия ионизации 70 эВ. Объем образца, вводимого в колонку хроматографа в режиме без деления потока, составлял 2 мм³. Пики фталатов и внутреннего стандарта регистрировали в режиме выбранных ионов с *m/z* 149 и 153 и идентифицировали по относительным временам удерживания.

Количественное определение фталатов проводили по методу внутреннего стандарта с использованием в качестве суррогатного стандарта ДОФ-*d*₄. Хроматограф калибровали в диапазоне концентраций фталатов 0.03–3.0 мкг/см³. Для приготовления калибровочных растворов ДБФ и ДЭГФ использовали индивидуальные фталаты Supelco. Факторы отклика *k* составляли 0.9867 (*R*² = 0.9965) и 1.5046

ТАБЛИЦА 1

Содержание фталатов в реагент-бланках и границы диапазона измерений

Фталаты	Реагент-бланк, мкг/дм ³	S_r^a , ($n = 28$)	Границы диапазона измерений, мкг/дм ³	$\pm\delta$, % ($P = 0.95$)	ПДК ^б , мкг/дм ³
ДБФ	0.10	0.02	0.06–3.0	25	1.0
ДЭГФ	0.05	0.01	0.03–1.5	20	8.0

^a Относительное стандартное отклонение величины реагент-бланка от среднего.^б ПДК для ДБФ [25] и ДЭГФ [26].

($R^2 = 0.9986$) для ДБФ и ДЭГФ соответственно. “Вторичное” загрязнение воды и экстрактов фталатами лабораторного фона рассматривали как систематическую ошибку определения, которую вычитали из результатов анализа. Систематическая ошибка определения ДБФ и ДЭГФ оценена по величине реагент-бланков (термин введен Васильевой и Михеевой [13]). Величину реагент-бланков определяли до экстракции (дважды) и после экстракции (дважды) каждых десяти проб в серии из 68 образцов байкальской воды с использованием всего набора стеклянной посуды, реактивов и хроматографического оборудования. Содержание ДБФ и ДЭГФ представляли как среднее значение результатов анализа двух параллельных проб с каждой станции и с каждого водного горизонта. Нижняя граница определения оценена величиной стандартного отклонения ($3S_r$) реагент-бланков от среднего (табл. 1). Внутривлабораторную прецизионность методики измерения содержания фталатов оценивали путем расчета относительных дисперсий отклонений параллельных результатов от средних значений (при числе степеней свободы $f = 30$) [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание фталатов в водной среде оз. Байкал

При определении фталатов в воде максимальное извлечение шести приоритетных соединений достигается при экстракции в хлористый метилен или в *n*-гексан с добавлением в пробу хлорида натрия, в случае экстракции в *n*-гексан без высаливания аналитов степень извлечения для “низкомолекулярных” ди-*n*-метилфталата и ди-*n*-этилфталата минимальная [13]. Анализ байкальской воды в условиях максимального извлечения фталатов показал присутствие в пробах ДБФ и ДЭГФ, а ди-*n*-метилфталат, ди-*n*-этилфталат, бензилбутилфталат и ди-*n*-октилфталат, входящие в перечень приоритетных СОЗ, не обнаружены в концентрациях, превышающих нижнюю границу определения, либо идентифицированы в единичных пробах воды. На этом основании при мониторинге байкальских вод ДБФ и ДЭГФ определяли по методике, включающей экстракцию фталатов *n*-гексаном и обеспечивающей минимальный вклад “вторичных” фталатов из лабораторного фона.

ТАБЛИЦА 2

Содержание фталатов в верхнем водном слое (5 м) оз. Байкал за период 2015–2016 гг., мкг/дм³

Районы отбора проб	ДБФ	ДЭГФ	ΣФТ
Южный Байкал	0.06–3.1 (0.70)	0.03–0.57 (0.26)	0.03–3.7 (0.96)
Средний Байкал	0.06–1.4 (0.49)	0.03–0.97 (0.40)	0.03–2.4 (0.89)
Северный Байкал	0.06–0.48 (0.25)	0.03–0.38 (0.09)	0.03–0.86 (0.34)
Пролив Малое море	0.24–0.80 (0.46)	0.03–1.1 (0.38)	0.24–1.9 (0.83)
Баргузинский залив	0.13–0.58 (0.38)	0.03–0.76 (0.28)	0.16–1.3 (0.67)
Чивыркуйский залив	0.57–1.5 (0.99)	0.03–1.3 (0.43)	0.57–2.8 (1.4)

Примечание. Здесь и в табл. 3: в скобках приведено среднее значение.

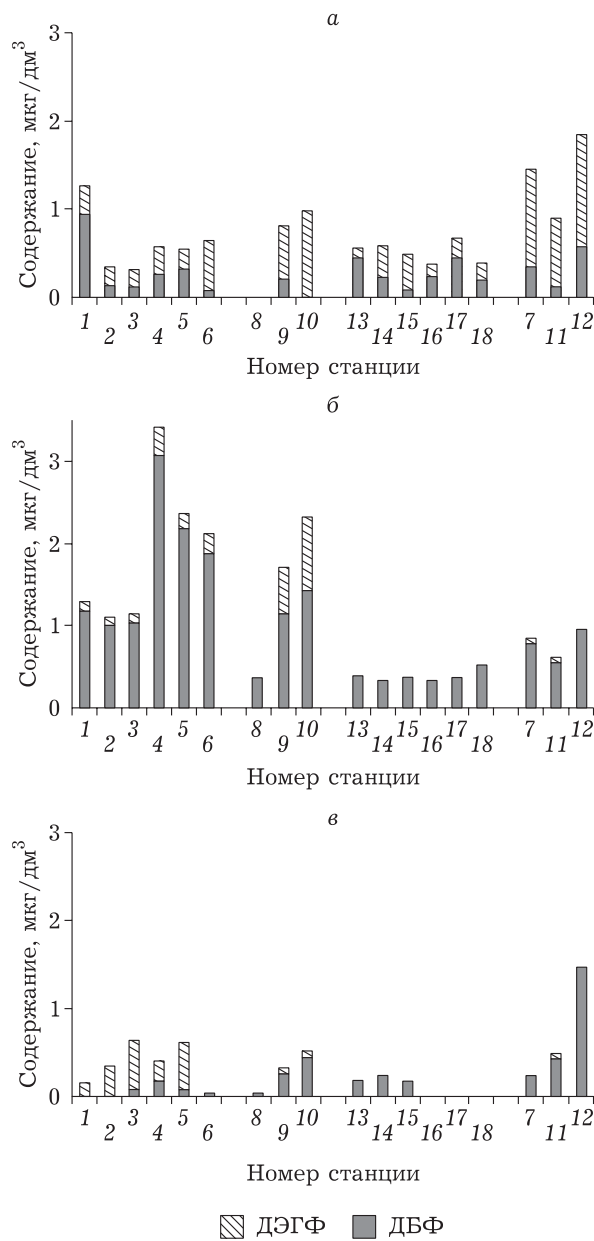


Рис. 2. Суммарная концентрация фталатов ДБФ и ДЭГФ в пелагиали Байкала, горизонт 5 м. Мониторинг: а – весна 2015 г.; б, в – весна (б) и осень (в) 2016 г.

За период наблюдений 2015–2016 гг. суммарное содержание ДБФ и ДЭГФ (Σ ФТ) в верхнем водном слое пелагиали Байкала изменялось в широком интервале – от 0.03 до 3.7 мкг/дм³ (табл. 2). Максимальные концентрации Σ ФТ обнаружены в пробах, отобранных весной 2016 г. в Южном и Среднем Байкале (рис. 2, б, станции 1–10). На разрезе Листвянка – Танхой в этот период наблюдения содержание Σ ФТ фиксировалось в интервале от 2.1 до 3.4

мкг/дм³ (с максимумом у западного берега, станция 4), причем доминирующий вклад (более 90 %) в Σ ФТ вносил ДБФ. Исключение составляли пробы, отобранные на станциях 9 и 10 в средней котловине озера: в них содержание ДЭГФ было не менее 30 %. Образцы воды, взятые весной 2015 г. (см. рис. 2, а), отличались более низким уровнем Σ ФТ (в 2–6 раз) и более высоким относительным содержанием ДЭГФ. Следует отметить, что пробы со станции 1, отобранные в 2015 и 2016 гг., характеризовались сопоставимым уровнем Σ ФТ и соотношением концентраций ДБФ и ДЭГФ. По-видимому, на этом участке Байкала имеется один постоянный источник фталатов. В северной котловине озера (станции 13–18, отбор проб весной 2015 и 2016 гг.) концентрация фталатов в верхнем слое воды оценена узким диапазоном Σ ФТ: от 0.33 до 0.66 мкг/дм³, причем в серии проб 2016 г. содержание ДЭГФ соответствовало нижней границе определяемых концентраций (0.03–0.04 мкг/дм³).

В пробах, отобранных осенью 2016 г., концентрации Σ ФТ существенно ниже по сравнению с таковыми, взятыми весной того же года (см. рис. 2, в). На станциях 1 и 4 содержание Σ ФТ уменьшилось на порядок величины (до 0.14 и 0.39 мкг/дм³ соответственно), а на станции 6 – до нижней границы определяемых концентраций (0.03 мкг/дм³). Причем снижение концентраций Σ ФТ связано с резким уменьшением содержания ДБФ (от 10 до 30 раз). В северной котловине озера в пробах с разреза Байкальское–Туралы (станции 16–18) фталаты не обнаружены.

В пробах с разреза Елохин–Давша (станции 13–15) зафиксирован только ДБФ в минимальных количествах – не более 0.2 мкг/дм³.

Широкие диапазоны концентраций ДБФ и ДЭГФ, обнаруженные в верхних и в глубинных горизонтах озера (табл. 3), указывают на высокую неоднородность распределения фталатов в водной толще Байкала. Следует отметить, что интенсивным перераспределением водных масс в течение года отличается верхний слой (до 300 м) [28, 29]. В результате этого феномена верхний водный слой Байкала отражает текущий уровень концентраций поллютантов. На этом основании средние концентрации фталатов на горизонте 5–200 м, зафиксированные на фоновых станциях репер-

ТАБЛИЦА 3

Содержание фталатов в горизонтах 5–200 и ≥800 м на фоновых станциях реперного разреза (5, 9, 14, см. рис. 1) за период 2015–2016 гг., мкг/дм³

Районы отбора проб	ДБФ		ДЭГФ	
	Горизонт, м		Горизонт, м	
	5–200	≥800	5–200	≥800
Южный Байкал	0.07–3.1 (0.89)	0.20–2.0 (0.95)	0.05–0.79 (0.32)	0.26–1.2 (0.79)
Средний Байкал	0.06–2.2 (0.63)	0.06–1.6 (0.69)	0.03–0.59 (0.26)	0.03–1.4 (0.59)
Северный Байкал	0.06–0.60 (0.35)	0.06–1.7 (0.72)	0.03–0.09 (0.06)	0.06–0.51 (0.21)

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

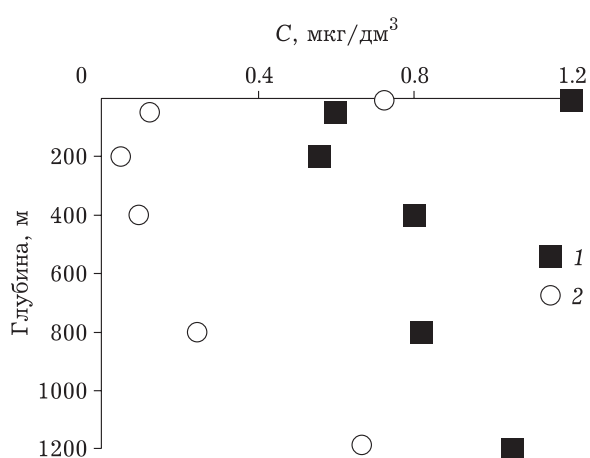


Рис. 3. Вертикальные профили ДЭГФ в южной котловине Байкала, станция Листвянка – Танхой (центр): 1 – сентябрь 1996 г. [10], 2 – сентябрь 2016 г., станция 5.

ного разреза (станции 5, 9, 14), на современном этапе могут быть приняты за уровень содержания ДБФ и ДЭГФ в котловинах Байкала.

Систематический мониторинг фталатов в воде Байкала ранее не проводился, только в работе [10] исследовано вертикальное распределение ДЭГФ в южной котловине озера. Согласно результатам [10] и нашим данным, количество ДЭГФ за последние 20 лет (к 2016 г.) в верхнем водном слое (5–200 м) уменьшилось до шести раз, на горизонте 1200 м – в 1.5 раза (рис. 3).

Оценка содержания фталатов, обнаруженных в Байкале на современном этапе, приведена в табл. 4. Уровень концентраций ДБФ и ДЭГФ в Байкале сопоставим с содержанием фталатов в воде рек Западной Европы и озер Китая, но значительно ниже, чем в реках России. На фоновых станциях реперного разреза

ТАБЛИЦА 4

Содержание фталатов в воде озер и рек мира, мкг/дм³

Районы отбора проб	ДБФ	ДЭГФ	ΣФТ	Лит. ссылка
оз. Чаоху (Chao Hu), Китай	0.01–18	$5 \cdot 10^{-4}$ –0.58	0.47–18 ^b	[33]
Восточное оз. (Dong Hu), Китай	9.0	14	23	[34]
оз. Дамин (Da Ming Hu), Китай	51	8.0	59	[34]
Ансамбль озер в Пекине, Китай	0.01–0.53	0.14–0.52	0.58–1.5	[35]
р. Эбро, Испания	–	0.70	–	[36]
р. Сена, Франция	0.37–0.42	1.6–3.5	2.8–4.7 ^b	[37]
р. Марна, Франция	0.14–0.22	0.31–0.71	0.62–1.0 ^b	[38]
р. Сомма, Франция	0.22–3.9	5.2–21	6.9–23 ^b	[39]
Новосибирское водохранилище, Россия	7–180	<8–80	–	[40]
р. Обь, Россия	9.0–85	<8–72	–	[41]
р. Уфа, Россия	6.4 ^a	5.5 ^a	–	[41]
р. Ангара, Россия	–	0.1–0.5	–	[42]
оз. Байкал, Россия	0.35–0.89 ^b	0.06–0.32 ^b	0.41–1.2 ^b	Данная работа

^a Максимальные концентрации, обнаруженные в пробах р. Уфы.

^b Сумма шести приоритетных фталатов.

^b Средние концентрации фталатов в верхнем водном слое (5–200 м) на фоновых станциях реперного разреза.

средние концентрации фталатов в верхнем водном слое (5–200 м) не превышают ПДК, установленные для ДЭФ и ДЭГФ в водных объектах, имеющих рыбохозяйственное, хозяйственно-питьевое и культурно-бытовое значение [25, 26], хотя в отдельные сезоны и на локальных участках пелагиали озера зафиксировано превышение установленных нормативов.

Содержание фталатов в прибрежной зоне оз. Байкал

Вода в рекреационных зонах Байкала – заливах озера и его прибрежной полосе – отличается более высоким содержанием ΣФТ. Например, в пробах из Баргузинского и Чивыркуйского заливов, отобранных весной 2015 и 2016 гг., концентрация ΣФТ достигала 1.8 мкг/дм³. За летний период 2016 г. содержание фталатов в Баргузинском заливе практически не изменилось, а в Чивыркуйском заливе увеличилось в 1.5 раза. В то же время в проливе Малое море (центральная часть), как и в пелагиали Среднего Байкала, отмечено снижение концентрации фталатов за этот период года. Примечательно, что увеличение или снижение концентрации ΣФТ связано с изменением вклада ДБФ (в Чивыркуйском заливе с 0.93 до 1.5 мкг/дм³, в Малом море с 0.80 до 0.24 мкг/дм³) при постоянно низком уровне концентраций ДЭГФ (не выше 0.04 мкг/дм³).

Для оценки сезонной изменчивости содержания фталатов в прибрежной зоне проведен мониторинг ДБФ и ДЭГФ в заливе Лиственничный в течение весенне-летнего сезона 2016 г. Установлено, что ДБФ характеризуется двумя максимумами в мае и в августе, высокая концентрация ДЭГФ отмечена только в марте (рис. 4). Так как ДБФ и ДЭГФ являются пластификаторами пластмасс и широко используются в продуктах химической промышленности с обширным спектром применения, то они, по-видимому, должны иметь один относительно постоянный источник поступления в озеро в районе мониторинга. Однако максимальное содержание ДБФ и ДЭГФ зафиксировано в пробах, отобранных в разные временные интервалы, что может указывать на существование различных источников их поступления. В этой связи, отмеченные максимумы содержания ДБФ в прибрежной зоне и неоднородность его распределения по пелагиали в весенне-летний период могут быть связаны с техногенным загрязнением вод озера: весной со сбросом в озеро талых снеговых вод, а в летний период года – с их поступлением с атмосферными осадками. Максимальное содержание ДЭГФ в пробах воды, отобранных в марте–апреле, может быть обусловлено периодом подледного цветения диатомовых водорослей, а снижение концентрации фталатов в пелагиали озера в сентябре

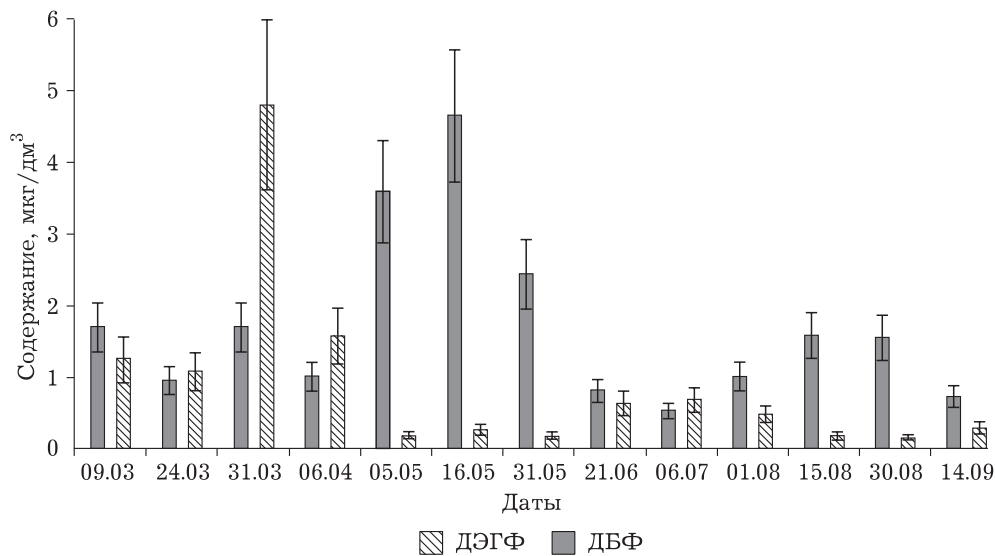


Рис. 4. Изменение концентраций ДБФ и ДЭГФ в течение 2016 г. в прибрежной зоне. Станция залив Лиственничный (горизонт 0 м).

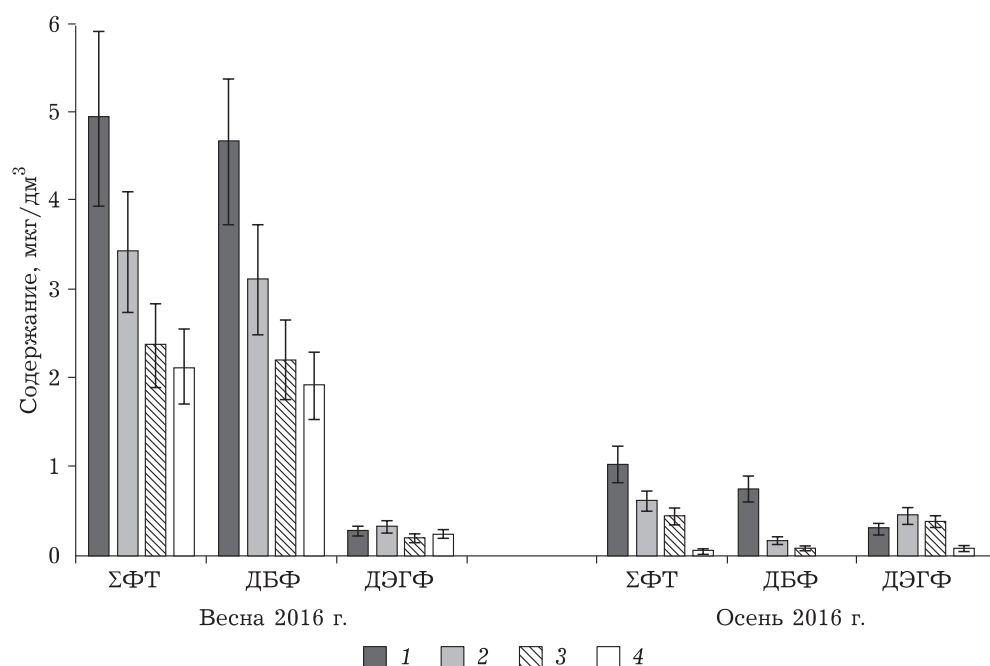


Рис. 5. Концентрации фталатов в воде прибрежной зоны и в пелагиали Байкала: 1 – 100 м от побережья, пос. Листвянка; 2 – 3 км от пос. Листвянка; 3 – разрез пос. Листвянка – пос. Танхой, центр; 4 – 3 км от пос. Танхой. Данные мониторинга 2016 г.

(см. рис. 2, в) – результатом их биodeградации и фотолиза [30–32].

Мониторинг фталатов на станции залив Лиственничный показал, что прибрежную зону озера можно рассматривать как индикатор содержания поллютантов в пелагиали Южного Байкала. В частности, высокие концентрации ΣФТ в заливе Лиственничный весной и их уменьшение в конце летнего сезона отражались соответствующим содержанием ΣФТ в пробах с разреза Листвянка – Танхой. Причем падение уровня концентрации фталатов ΣФТ в центре южной котловины в 2–2.5 раза (рис. 5) связано со снижением доли ДБФ в сумме ΣФТБ, в то время как содержание ДЭГФ в пробах из залива Лиственничный и с разреза Листвянка – Танхой в этот период сохранялось на одном уровне. Этот феномен, по-видимому, подтверждает предположение о существовании различных источников ДБФ и ДЭГФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Озеро Байкал характеризуется высокой пространственной неоднородностью распределения фталатов в верхних и глубинных водных горизонтах, а также сезонной изменчи-

востью содержания фталатов в верхнем водном слое. Учитывая процессы горизонтального и вертикального водообмена в Байкале, фоновые станции реперного разреза в трех котловинах озера предложены в качестве опорных районов для мониторинга, а средние концентрации фталатов в верхнем водном слое (5–200 м) в выбранных точках – для оценки современного содержания фталатов в воде озера. Содержание ДБФ и ДЭГФ за период 2015–2016 гг. в выбранных точках мониторинга вод Байкала не превышало ПДК в водных объектах, установленных в России для этого класса поллютантов. Минимальные концентрации ДБФ и ДЭГФ в Байкале сопоставимы, а максимальные – меньше по сравнению с содержанием этих загрязняющих веществ в водах озер Китая и рек Западной Европы. Отмечено более высокое суммарное содержание фталатов в водах рекреационных зон Байкала – в заливах озера и его прибрежной полосе.

Работа выполнена в Байкальском аналитическом центре коллективного пользования СО РАН в рамках базового бюджетного финансирования (проект № 0345–2014–0007, № гос. рег. 01201353446).

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам ЛИН СО РАН В. А. Оболкину и Т. А. Шишлянниковой за помощь в отборе проб воды в прибрежной зоне пос. Листвянка; Ю. Р. Захаровой и И. С. Ми-

хайлову за помощь в отборе проб воды в пелагиали озера Байкал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Timoshkin O. A., Samsonov D. P., Yamamuro M., Moore M. V., Belykh O. I., Malnik V. V., Sakirko M. V., Shirokaya A. A., Bondarenko N. A., Domysheva V. M., Fedorova G. A., Kochetkov A. I., Kuzmin A. V., Lukhnev A. G., Medvezhonkova O. V., Nepokrytykh A. V., Pasyukova E. M., Poberezhnaya A. E., Potapskaya N. V., Rozhkova N. A., Sheveleva N. G., Tikhonova I. V., Timoshkina E. M., Tomberg I. V., Volkova E. A., Zaitseva E. P., Zvereva Yu. M., Kupchinsky A. B., Bukshuk N. A. // *J. Great Lakes Res.* 2016. Vol. 42. P. 487–497.
- 2 Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., Lohmann R., Cara A., Ruck W. // *Sci. Technol.* 2007. Vol. 41(13). P. 4555–4560.
- 3 Fu P., Kawamura K., Barrie L. A. // *Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. P. 286–292.
- 4 Barreca S., Indelicato R., Orecchio S., Pace A. // *Microchem. J.* 2014. Vol. 114. P. 192–196.
- 5 Wang X., Tao W., Xu Y., Feng J., Wang F. // *Atmos. Environ.* 2014. Vol. 87. P. 146–152.
- 6 Blair J. D., Ikonomou M. G., Kelly B. C., SurrIDGE B., Gobas F. A. P. C. // *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43(16). P. 6262–6268.
- 7 Net S., Dumoulin D., El-Osmari R., Rabodonirina S., Ouddane B. // *Int. J. Environ. Res.* 2014. Vol. 8(4). P. 1159–1170.
- 8 Gao D., Li Z., Wen Z., Ren N. // *Chemosphere.* 2014. Vol. 95. P. 24–32.
- 9 Liou S. H., Yang G. C. C., Wang C. L., Chiu Y. H. // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 277. P. 169–179.
- 10 Барам Г. И., Азарова И. Н., Горшков А. Г., Верещагин А. Л., Ланг Б., Кирюхина Е. Д. // *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55 (8). С. 834–839.
- 11 Методика выполнения измерений массовых концентраций фталатов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Метод хромато-масс-спектрометрии. ЦВ 3.26.60-2005 (ФР.1.29.2006.02150). СПб: ЦИКВ, 2005.
- 12 Методика измерения массовой концентрации фталатов в питьевых и природных водах методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. МП УВК 1.89-2010 (ФР.1.31.2010.08835). Уфа: МУП “Уфаводоканал”, 2008.
- 13 Васильева И. А., Михеева А. Ю. // *Масс-спектрометрия.* 2008. Т. 5(2). С. 133–138.
- 14 Холова А. Р., Вождаева М. Ю., Кантор Л. И., Кантор Е. А., Мельницкий И. А., Труханова Н. В. // *Вода: Химия и экология.* 2012. № 5. С. 85–91.
- 15 Крылов В. А., Волкова В. В., Зайцев С. Д. // *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17(3). С. 295–303.
- 16 Chen C.Y. // *Water Research.* 2004. Vol. 38. P. 1014–1018.
- 17 Namikoshi M., Fujiwara T., Nishikawa T., Ukai K. // *Mar. Drugs.* 2006. Vol. 4. P. 290–297.
- 18 Babu B., Wu J-T. // *Sci. Total Environ.* 2010. Vol. 408. P. 4969–4975.
- 19 Семенов А. А., Еникеев А. Г., Снеткова Л. В., Пермяков А. В., Соколова Н. А., Дударева Л. В. // *ДАН.* 2016. Т. 471 (3). С. 366–367.
- 20 Fushiwaki Y., Niino T., Ishibashi T., Takeda K., Onodera S. // *J. Health Sci.* 2003. Vol. 49. P. 82–87.
- 21 Fatoki O.S., Bornman M., Ravandhalala L., Chimuka L., Genthe B., Adeniyi A. // *Wat SA.* 2010. Vol. 36. P. 117–125.
- 22 Staples C. A., Adams W. J., Parkerton T. F., Gorsuch W. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1997. Vol. 16. P. 875–891.
- 23 Chen X., Xu S., Tan T., Lee S. T., Cheng S. H., Lee F. W. F., Xu S. J. L., Ho K. C. // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2014. Vol. 11(3). P. 3156–3168.
- 24 Net S., Sempere R., Delmont A., Paluselli A., Ouddane B. // *Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 49. P. 4019–4035.
- 25 Перечень рыбохозяйственных нормативов: ПДК и ОБУВ вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Приказ № 96 от 28.04.99. М.: ВНИРО, 1999.
- 26 ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.131–5. 03. М.: Минздрав России, 2003.
- 27 Смагунова А. Н., Карпукова О. М., Белых Л. И. // *Алгоритмы определения метрологических характеристик методик количественного химического анализа.* Иркутск: изд. Иркут. ун-та, 2006. 97 с.
- 28 Weiss R. F., Carmack E. C., Koropalov M. V. // *Nature.* 1991. Vol. 349. P. 665–669.
- 29 Шимараев М. Н., Гнатовский Р. Ю., Блинов В. В., Иванов В. Г. // *ДАН.* 2011. Т. 438 (1). С. 121–124.
- 30 Staples C. A., Peterson D. R., Parkerton T. F., Adams W. J. // *Chemosphere.* 1997. Vol. 35. P. 667–749.
- 31 Wolfe N. L., Burns L. A., Steen W. C. // *Chemosphere.* 1980. Vol. 9. P. 393–402.
- 32 Азарова И. Н., Парфенова В. В., Барам Г. И., Теркина И. А., Павлова О. Н., Сулова М. Ю. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2003. Т. 39 (6). С. 665–669.
- 33 He W., Qin N., Kong X., Liu W., He Q., Ouyang H., Yang C., Jiang Y., Wang Q., Wang B., Xu F. // *Sci. Total Environ.* 2013. Vol. 461–462. P. 672–680.
- 34 Wu X., Hong H., Liu X., Guan W., Meng L., Ye Y., Ma Y. // *Sci. Total Environ.* 2013. Vol. 444. P. 224–230.
- 35 Zheng X., Zhang B.-T., Teng Y. // *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 476–477. P. 107–113.
- 36 Penalver A., Pocurull E., Borrull F., Marce R. M. // *J. Chromatogr.* 2000. 872 (A). P. 191–201.
- 37 Dargnat C., Blanchard M., Chevreuil M., Teil M. J. // *Hydrol. Process.* 2009. Vol. 23. P. 1192–1201.
- 38 Dargnat C., Teil M.J., Chevreuil M., Blanchard M. // *Sci. Total Environ.* 2009. Vol. 407(4). P. 1235–1244.
- 39 Net S., Dumoulin D., El-Osmari R., Rabodonirina S., Ouddane B. // *Int. J. Environ. Res.* 2014. Vol. 8(4). P. 1159–1170.
- 40 Усков Т. Н. // *Вода: химия и экология.* 2013. № 3. С. 100–105.
- 41 Холова А. Р., Вождаева М. Ю., Кантор Л. И., Кантор Е. А., Мельницкий И. А., Труханова Н. В. // *Вода: химия и экология.* 2012. № 5. С. 85–91.
- 42 Азарова И. Н. ВЭЖХ метод определения ди(2-этилгексил)фталата для изучения его поведения в экосистеме озера Байкал: дисс. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2003. 117 с.

