

# СОДЕРЖАНИЕ фталатов в воде **НОВОСИБИРСКОГО** ВОДОХРАНИЛИЩА в разные ГИДРОЛОГИЧЕСКИЕ **ПЕРИОДЫ**

Впервые проведена оценка содержания фталатов в воде Новосибирского водохранилища. В зависимости от гидрологического сезона содержание фталатов варьировалось в пределах 1,20–81,0 мкг/л (2009 г.) и 0,13–268,8 мкг/л (2010 г.), при этом основной вклад в загрязнение вод вносил дибутилфталат. Максимальные концентрации фталатов были обнаружены в июне 2010 г. (0,14–268,8 мкг/л), что может быть связано с их поступлением с водосборной площади во время паводка. Минимальные концентрации (0,14–40,2 мкг/л) были в августе, в период максимальной самоочищающей способности водохранилища.



## Введение

**Ф**талаты являются синтетическими органическими веществами, имеющими широкое применение в промышленности: косметология, предметы личной гигиены, полиграфические краски, клеевые смеси, производство полимеров. По химической структуре они относятся к сложным эфирам — алкиловым или алкиларилловым эфирам фталевой кислоты. В условиях окружающей среды фталаты разрушаются медленно (от нескольких суток до десятков лет) и способны накапливаться в различных объектах окружающей среды, а также аккумулироваться по пищевым цепям [1]. Токсикологические исследования показали, что для млекопитающих и гидробионтов

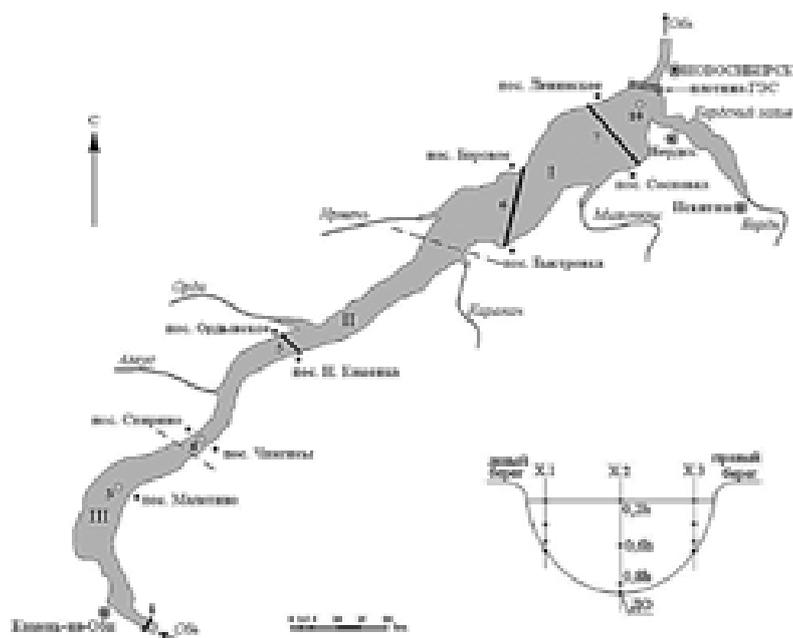
**Т. Н. Усков\***, инженер Химико-аналитического центра, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

фталаты выступают в роли ксенобиотиков, влияют на репродуктивную и эндокринную системы [2]. Загрязнение окружающей среды фталатами является предметом интереса многих исследователей [3, 4], а некоторые представители данного класса соединений включены в списки устойчивых органических загрязнителей, подлежащих обязательному экологическому мониторингу.

Содержание фталатов в реках мира колеблется в широких пределах от 0,1 до 10170 мкг/л [3, 5]. В России проводится немного работ по изучению содержания фталатов в поверхностных водах [6, 7].

Исследования по оценке поступления и содержания фталатов в воде Новосибирского водохранилища до сих пор не проводились, поэтому целью нашей работы было оценить уровни содержания данных веществ в воде водохранилища в разные гидрологические периоды.

\*Адрес для корреспонденции: rumitus@rambler.ru



**Рис. 1.** Карта-схема отбора проб на Новосибирском вдхр. и схема отбора проб на створе (X — номер створа, 1, 2, 3 — номер вертикали, 0,2 h, 0,6 h, 08 h — горизонт отбора (h — глубина), Д0 — донные отложения).

## Материалы и методы исследования

По гидрологическим и морфометрическим характеристикам Новосибирское водохранилище относится к равнинному водоему и делится на три зоны: нижнюю (озерообразную, I), среднюю (суженную, II) и верхнюю (расширенную, III) (рис. 1). Основная приточность составляет 94-96 %, боковая — около 4 % [8]. По существующей классификации Новосибирское водохранилище относится к водоемам большого водообмена — среднее значение коэффициента водообмена составляет 6,90 (для маловодных лет 5, для многоводных 9,1-9,6) [9].

Водоохранилище было спроектировано для энергетических целей, однако, в 70-е годы XX века, в связи с ухудшившейся обстановкой в сфере водопользования, акцент сменился на водопотребление. В настоящее время водохранилище является источником питьевой воды для г. Новосибирска в нижней части и нескольких поселков, расположенных на берегах водоема, а также используется для ирригации и рекреации.

Для мониторинга были выбраны шесть наиболее распространенных фталатов:

**Ключевые слова:** фталаты, вода, Новосибирское водохранилище, устойчивые органические загрязнители

диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), диизобутилфталат (ДиБФ), дибутилфталат (ДБФ), бензилбутилфталат (ББФ) и ди(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ). Отбор проб воды на Новосибирском водохранилище проводили летом и осенью 2009–2010 гг.: 24–26.06.09, 1–3.10.09, 18–20.06.10, 4–7.08.10, 24–25.09.10. Пробы отбирали по отработанной схеме в следующих створах и точках (рис. 1):

№ 1 — створ: г. Камень-на-Оби, выше железнодорожного моста;

№ 3 — точка: с. Малетино (стрезень);

№ 4 — точка: с. Спирино — с. Чингисы (стрезень);

№ 5 — створ: с. Ордынское — с. Нижнекаменка;

№ 6 — створ: с. Боровое — с. Быстровка;

№ 7 — створ: с. Ленинское — с. Сосновка;

№ 10 — точка: Верхний бьеф.

Сложность определения достоверных концентраций фталатов в пробах окружающей среды заключается в их повсеместном распространении. Поэтому при отборе и подготовке проб к анализу нами были соблюдены следующие условия: 1) для отбора проб использовали только стеклянную и металлическую посуду, а для хранения и перевозки — бутылки из темного стекла с прокладками из фольги под пробкой; 2) до обработки пробы хранили не более недели в холодильнике при 5 °С; 3) для учета загрязнения отобранных проб во время отбора, хранения и пробоподготовки использовали контрольные (холостые) пробы (полевые и лабораторные).

Пробы воды были отобраны и обработаны по методикам Американского природоохранного агентства EPA 3510 и EPA 8061 [10]. Предел обнаружения для выбранных фталатов составил (мкг/л): ДМФ — 0,12, ДЭФ — 0,10, ДиБФ — 0,15, ДБФ — 0,60, ББФ — 0,15 и ДЭГФ — 0,10. Использовалась жидкость-жидкостная экстракция проб хлористым метилом с заменой последнего на гексан при концентрировании экстрактов. Анализ экстрактов проводили на хроматографе Agilent 6890N с масс-детектором 5975C (SIM-mode) и капиллярной колонкой HP-5MS, при следующих условиях:

система ввода без деления потока, темп. 275 °С;

параметры печи: начальная темп. 35 °С — 10 мин, 35–310 °С при 10 °С/мин, 310 °С — 5 мин;

темп. переходной линии 300 °С;

параметры масс-детектора: темп. источника ионов 230 °С, квадруполя 180 °С.

**Таблица 1**

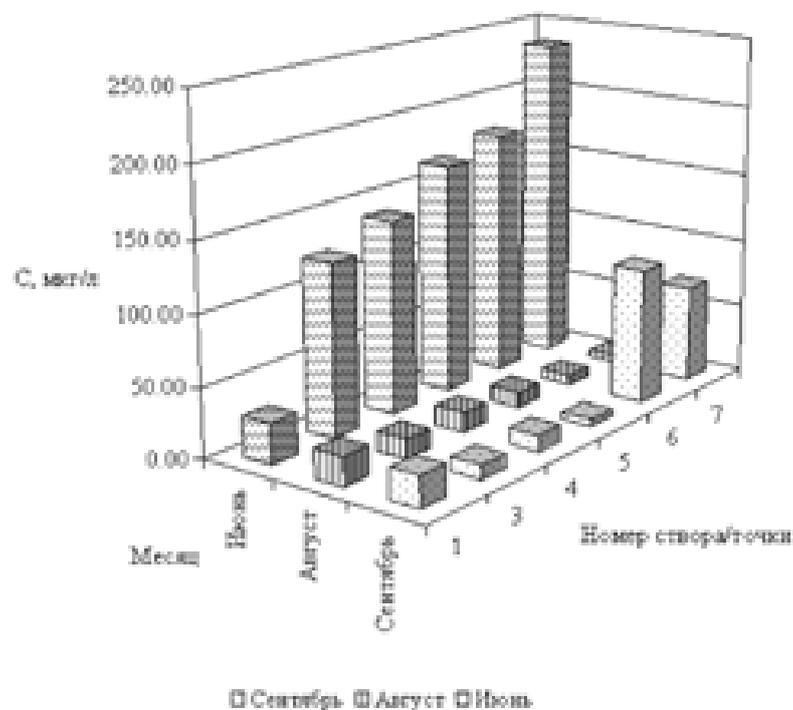
**Содержание фталатов в пробах воды в 2009 г., мкг/л**

Створ	Июнь		Октябрь	
	ДБФ	ДЭГФ	ДБФ	ДЭГФ
1.1	9,50	3,40	–*	–
1.2	53,3	5,00	–	–
1.3	81,0	7,60	–	–
5.1	32,5	9,00	20,5	8,50
5.2	74,0	9,60	13,5	20,3
5.3	24,4	10,3	3,00	7,40
6.1	–	–	65,5	76,5
6.3	–	–	16,5	19,4
7.1	1,20	6,20	34,1	16,1
7.2	38,2	6,80	9,70	8,50
7.3	–	–	41,7	31,1
10.2	–	–	19,4	38,1

\* Прочерк – пробы не отбирались.

## Результаты и их обсуждение

В 2009 г. в рамках предварительных работ были отобраны пробы воды из горизонта 0,6 м на каждой вертикали створа. Анализ проводили только на определение ДБФ и ДЭГФ. Было показано, что в июне



**Рис. 2. Распределение средних по створам/точкам концентраций фталатов в зависимости от сезона.**

содержание фталатов в воде варьировалось в пределах 1,20–81,0 мкг/л, в октябре 3,00–76,5 мкг/л (табл. 1).

С учетом полученных в 2009 г. данных отбор проб в 2010 г. проводили в разные гидрологические периоды по всем створам водохранилища (рис. 1). На вертикалях створов вода отбиралась с трех горизонтов для учета распределения содержания фталатов по глубине.

В июне 2010 г. содержание фталатов было в пределах 0,14–268,8 мкг/л (рис. 2). Начиная с точки 3 и до створа 7, основную долю в объеме загрязнения фталатами занимали ДБФ, ДиБФ и ДЭГФ, концентрации которых в нижней части водохранилища достигали максимальных значений (рис. 3).

При этом на створе 1 максимальные значения концентраций имели низкомолекулярные ДМФ и ДЭФ, в то время как на остальных створах содержание ДМФ было близко к пределу обнаружения. Это может быть связано со свежим загрязнением на данном створе, которое под действием аэробной биодеградации достаточно быстро нивелируется в воде нижерасположенных створов. В отличие от низкомолекулярных высокомолекулярные фталаты мигрируют в водном потоке, в основном, на взвешенном веществе, что уменьшает их биодоступность для водных организмов. Дополнительно, в июне 2010 г. на эти даты отбора проб приходилась вторая волна паводка [11] и благоприятные условия для максимального развития бактериопланктона еще не установились. Следовательно, повышение содержания высокомолекулярных фталатов в нижней части водохранилища в это время может быть связано как с их поступлением с водосборной площади во время паводкового периода, так и с низкой скоростью их биоразложения.

Содержание фталатов в августе было в пределах 0,14–40,2 мкг/л. Максимальные концентрации фталатов в этом месяце обнаружены в верхней части водохранилища, а сравнительно невысокое их общее содержание и снижение в нижней части может быть связано с высокой самоочищающей способностью водоема (рис. 2), т.к. максимум продукции бактериопланктона в водоемах такого типа приходится на этот период времени [12]. При сравнении вкладов каждого фталата в общую сумму заметно увеличение доли ББФ при продвижении от 1-го к 7-му створу. Заметный вклад ДЭГФ на 1-м створе (рис. 4) и низкие концентрации в остальных могут быть также связаны

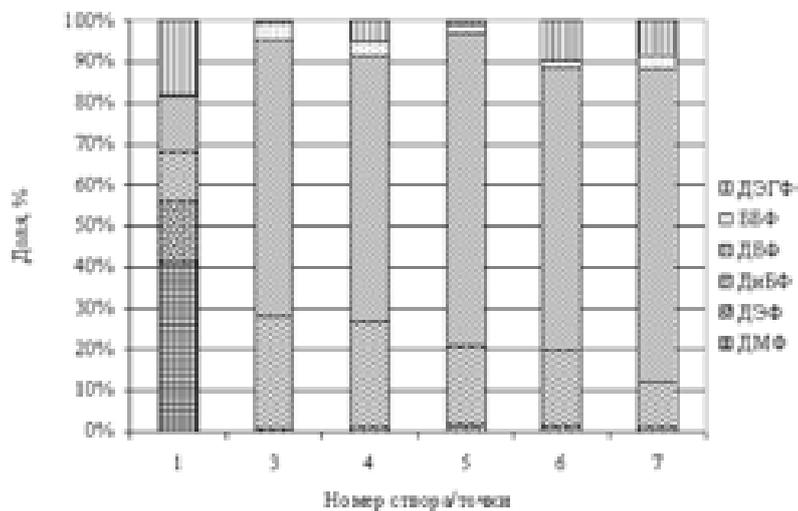


Рис. 3. Соотношение средних концентраций фталатов на створе/точке. Июнь 2010 г.

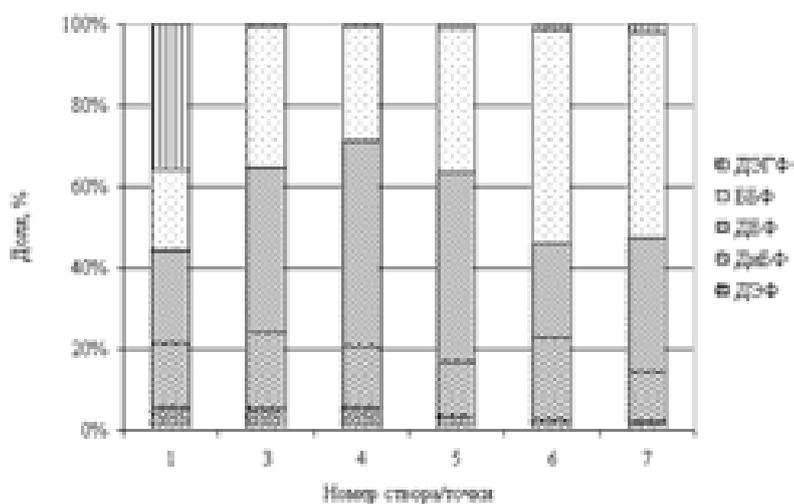


Рис. 4. Соотношение средних концентраций фталатов на створе/точке. Август 2010 г.

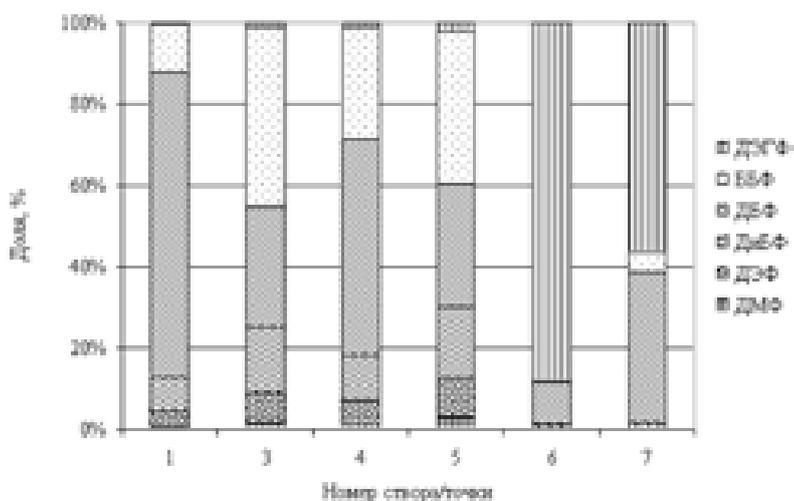


Рис. 5. Соотношение средних концентраций фталатов на створе/точке. Сентябрь 2010 г.

с высокой самоочищающей способностью водоема.

Содержание фталатов в сентябре было в пределах 0,13–199,4 мкг/л. Максимальные концентрации фталатов в данном месяце наблюдались в нижней части водохранилища (рис. 2). Увеличение содержания ББФ и ДЭГФ (рис. 5) может быть связано с уменьшением продукции бактериопланктона (спад которой начинается с середины августа) и понижением температуры воды до 11 °С.

Для оценки вклада р. Обь в загрязнение водохранилища фталатами нами были оценены массы фталатов, привносимые рекой за один цикл водообмена водохранилища (табл.2). Для расчета был выбран средний коэффициент водообмена 9,4, т.к. 2010 г. был многоводный [11], следовательно, вода в водохранилище в среднем менялась за 1,27 месяца.

Используя полученные нами данные, объемы участков водохранилища [13] и расходы воды на первом створе на даты исследования [11] мы рассчитали среднее количество фталатов, поступившее в водохранилище за один цикл водообмена, а также оценили общую массу фталатов в воде различных участков водохранилища (табл. 2). Исходя из полученных данных, можно предположить, что р. Обь вносит существенный вклад в загрязнение водохранилища фталатами, а самоочищение водоема от фталатов происходит в полной мере только в период максимума продукции бактериопланктона.

## Заключение

Содержание фталатов в Новосибирском вдхр. варьируется в пределах 0,13–268,8 мкг/л в зависимости от гидрологического сезона и соответствует уровням содержания фталатов в реках мира, испытывающих антропогенную нагрузку.

Максимальные концентрации фталатов наблюдаются в период весеннего половодья, что, в первую очередь, может быть связано с их поступлением с водосборной площади. Минимальные концентрации (0,14–40,2 мкг/л) фиксировались в августе месяце в период максимальной самоочищающей способности Новосибирского вдхр., связанной с пиком микробальной активности.

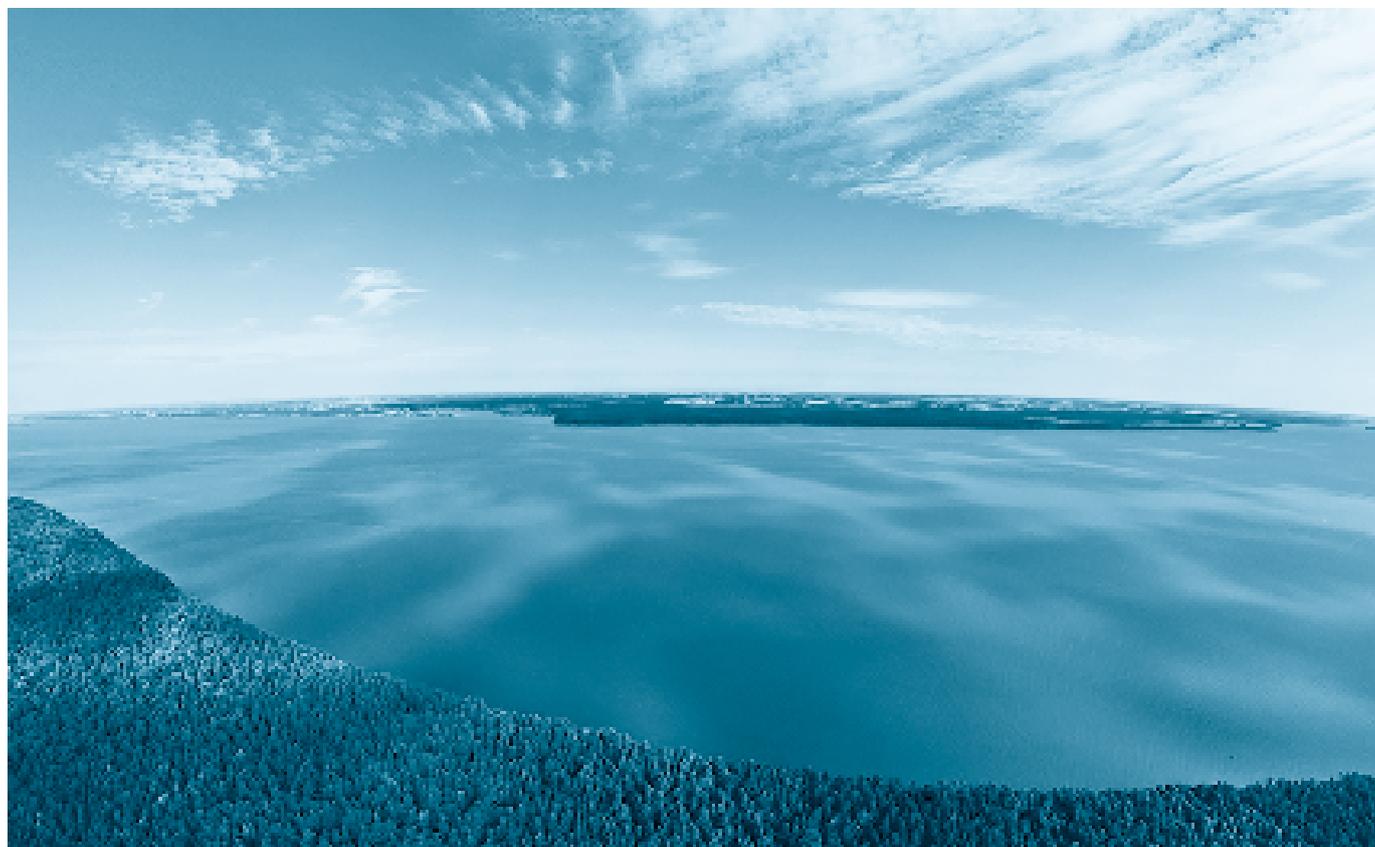
## Литература

Таблица 2

Средняя концентрация и масса фталатов в воде участков Новосибирского водохранилища (I, II, III) и входящего речного стока

Участок водохранилища	Объем воды, млн. м <sup>3</sup>	Средняя концентрация фталатов, мкг/л	Масса фталатов, т
<b>Июнь</b>			
I	6221,907	206,39	1284,139
II	1422,260	152,56	216,980
III	273,037	76,38	20,855
<b>Всего</b>			1521,974
Речной сток*	14876	29,11	433,035
<b>Август</b>			
I	6226,848	6,04	37,610
II	1423,389	12,81	18,234
III	273,254	17,04	4,656
<b>Всего</b>			60,500
Речной сток	9790	20,60	201,672
<b>Сентябрь</b>			
I	6215,318	83,19	517,052
II	1420,754	8,08	11,480
III	272,748	16,6	4,528
<b>Всего</b>			533,060
Речной сток	3825	22,89	87,557

\* Речной сток на створе № 1 за период водообмена.



1. Jobling S. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic / Jobling S., Reynolds T., White R., Parker M. G., Sumpter J. P. // *Environ. Health Perspect.* 1995. V. 103. P. 582-597.
2. Harris C.A. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro / Harris C.A., Henttu P., Parker M.G., Sumpter J.P. // *Environ. Health Perspect.* 1997. V. 105. P. 802-807.
3. Staples C.A. The environmental fate of phthalate esters: a literature review / Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J. // *Chemosphere.* 1997. V. 35. P. 667-678.
4. Petrovic M. Analysis and environmental levels of endocrine-disrupting compounds in freshwater sediments / Petrovic M., Eljarrat E., Lopez de Alda M.J., Barcelo D. // *Trends Anal. Chem.* 2001. V. 20. P. 637-646.
5. Fatoki O.S. Phthalate ester plasticizers in freshwater systems of Venda, South Africa and potential health effects / Fatoki O.S., Bornman M., Ravandhalala L., Chimuka L., Genthe B., Adeniyi A. // *Water SA (Online).* 2010. V. 36. № 1. URL: <http://www.wrc.org.za> (дата обращения: 20.04.2011).
6. Барам Г. И. Определение бис-(2-этилгексил) фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке / Г. И. Барам, И. Н. Азарова, А. Г. Горшков, А. Л. Верещагин, Б. Ланг, Е. Д. Кирюхина // *Журнал аналитической химии.* 2000. Т. 55. № 8. С. 834-839.
7. Турнаев В.А. Хроматографические методы определения фталатов в поверхностных и питьевых водах / В.А. Турнаев, Н.Ю.Третьяков, Е.А. Турнаева // *Вестник ТюмГУ.* 2007. № 3. С. 139-146.
8. Васильев О.Ф. Экологическое состояние Новосибирского водохранилища / О.Ф. Васильев, В.М. Савкин, С.Я. Двуреченская, С.Я. Тарасенко, П.А. Попов, А.Ш. Хабидов // *Сибирский экологический журнал.* Т. 2. 2000. С. 149-163.
9. Фортунатов М. А. О проточности и водообмене водохранилищ // *Труды ИБВВ АН СССР.* 1974. Т. 26. С. 29.
10. US Environmental Protection Agency (USEPA). Американское природоохранное агентство, официальный сайт. URL: <http://epa.gov> (дата обращения: 15.01.2008).
11. ФГУП «Центр Российского регистра гидротехнических сооружений и государственного водного кадастра». Официальный сайт. URL: [www.waterinfo.ru](http://www.waterinfo.ru) (дата обращения: 18.10.2011).
12. Олейник Г.Н. Реакция бактериопланктона как индикатор изменений в экосистеме водоемов в результате антропогенного загрязнения / Г.Н. Олейник, В.М. Якушин, Т.Н. Кабакова // *Гидробиол. журн.* 1996. Т. 32. № 2. С. 29-34.
13. Федорова Е.А. Многолетняя изменчивость морфометрических характеристик чаши Новосибирского водохранилища / Е.А. Федорова, К.В. Марусин, А.Ш. Хабидов // *Тр. VI Щукин. чтений.* М.: Наука. 2010. С. 375-376.



T.N. Uskov

## PHTHALATE CONTENT IN WATER OF THE NOVOSIBIRSK RESERVOIR AT VARIOUS HYDROLOGICAL PERIODS

An estimation of phthalate content in water of the Novosibirsk reservoir was carried out for the first time. The phthalate content varies from 1.20–81.0 µg/L (2009 year) to 0.13–268.8 µg/L (2010 year) depending on a hydrological season and at that dominating dibutylphthalate. Maximum phthalate concentrations were found in June 2010 (0.14–268.8 µg/L), that may be associated with their flood addition. Minimum concentrations were detected in August 2010 (0.14–40.2µg/L), because it is period of maximum self-purification capacity of the reservoir.

**Key words:** phthalates, water, Novosibirsk reservoir, persistent organic pollutants