

**УРОВЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЭФИРАМИ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ И
ПРОДУКТЫ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ И
ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ**

Н.В. Малина

ФГБУ ЦСП, Минздрава России,
Россия, г. Москва, ул. Погодинская, 10стр1, 119121

E-mail: malinanv@bk.ru

**CONTAMINATION OF WATER OBJECTS WITH PHTHALIC ACID ESTERS AND THEIR
TRANSFORMATION PRODUCTS UNDER THE INFLUENCE OF NATURAL AND
ANTROPOGENIC FACTORS**

N.V. Malina

Centre for Strategic Planning, Russian Ministry of Health,
Russia, Moscow, Pogodinskaya str., 10s1, 119121

E-mail: malinanv@bk.ru

***Abstract.** The present study gives insight into the problem of water contamination with phthalic acid esters (PAEs) and their transformation in natural and technological systems. The contamination levels of PAEs were determined in the water samples taken from the Moscow River in high environmental stress areas. The levels were associated with the residential area use, and the comparison of the Moscow River contamination levels with the surface water contamination worldwide was made. The transformation of common PAE in water - dibutyl phthalate (DBP) -was studied under UV-radiation to characterize the influence of this factor on water quality in natural and technological systems. The products of PAEs transformation under UV-radiation were identified using gas chromatography mass-spectrometry (GC-MS).*

Введение. Эфиры фталевых кислот (ЭФК) широко используются в качестве пластификаторов в пищевой промышленности, производстве игрушек и медицинских принадлежностей, что привело к попаданию этих веществ в водные объекты и системы центрального водоснабжения по всему миру. Опасность поступления ЭФК в объекты окружающей среды обуславливается их свойствами, такими как гидрофобность, способность к аккумулярованию в трофических цепях, высокое значение периода полураспада в водной среде и токсичность при низких концентрациях. Водные объекты играют важную роль в миграции органических загрязнителей в объектах окружающей среде. Попадая в водоемы с атмосферными осадками и с поверхностными стоками, гидрофобные соединения аккумуляруются в гидробионтах, адсорбируются на взвешенных веществах, осаждаются в донных отложениях, не подвергаясь разложению долгое время. Необходимость мониторинга ЭФК в природных водах и системе центрального водоснабжения объясняется способностью представителей этой группы веществ к разрушению эндокринной системы человека и повсеместностью присутствия в воде. Существующая система мониторинга водных объектов не учитывает процессы трансформации загрязнителей при их поступлении в объекты окружающей среды, поэтому идентификация продуктов, зачастую более токсичных в сравнении с исходным веществом, и исследование процессов деструкции ЭФК под

действием природных и техногенных факторов является актуальной задачей. Таким образом, целью данного исследования было определение уровня загрязнения воды реки Москвы ЭФК, идентификация источников их поступления и изучение процессов деструкции ЭФК под воздействием УФ-излучения.

Материалы и методы исследования. Извлечение аналитов из проб воды производилось методом жидкостно-жидкостной экстракции растворителем после доведения до необходимого pH. Полученные экстракты упаривались до 1 мл и анализировались методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) на капиллярной колонке HP-5MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм). Измерения анализируемых веществ проводили в режиме полного ионного тока (SCAN). Идентификацию строения анализируемых веществ производили с использованием электронных библиотек масс-спектров NIST

Результаты исследования. Исследование загрязнения р. Москва показало присутствие диэтилгексил фталата (ДЭГФ), дибутил фталата (ДБФ), н-бутил-изо-бутил фталата (нБиБФ), диизобутил фталата (ДиБФ) и пентилбензил фталата (ПБФ) в пробах поверхностных вод. Концентрации диметил фталата (ДМФ) и диэтил фталата (ДЭФ) были ниже пределов обнаружения во всех пробах. ДЭГФ, ДБФ и нБиБФ обнаружены во всех анализируемых пробах по течению реки Москва, причем концентрация ДБФ была на одном уровне во всех отобранных пробах (Таблица 1). Точка отбора пробы в районе Павелецкого вокзала характеризуется наибольшим уровнем загрязнения (84,5 нг/л) и наличием всех идентифицированных ЭФК. Суммарная концентрация ЭФК в точках отбора проб по течению реки показывает фоновый уровень загрязнения р. Москвы (51,1-57,4 нг/л), который не зависит от типа использования береговой зоны. Однако, установленный уровень загрязнения р. Москвы является низким по сравнению с реками Европы и Азии.

Таблица 1

Сравнение уровней загрязнения водных объектов эфирами фталевых кислот

Водный источник	Страна	Концентрация, мкг/л							Лит.
		ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДиБФ	нБиБФ	ПБФ	
Река Сунгари	Китай	0,98–4,12	1,33–6,67	1,69–11,81	2,26–11,55	-	-	-	[1]
Река Тама	Япония	Н/Д-0,09	Н/Д-0,310	Н/Д-0,540	Н/Д-3,60	Н/Д-0,033			[2]
Разные водные объекты	Германия	-	-	0,12 – 8,80	0,33 – 97,8	-	-	-	[3]
Река Сена	Франция	0,011-0,112	0,152-0,384	-	0,106-0,665	-	-	-	[4]
Разные водные объекты	Нидерланды	-	-	0,04-1,88	0,05-4,96	-	-	-	[5]
Река Москва	Россия	Н/Д	Н/Д	0,01-0,02	0,02-0,04	Н/Д-0,004	0,017-0,024	Н/Д-0,009	-

Присутствие ЭФК в водных объектах по всему миру вызывает необходимость понимания процессов их трансформации, как в природной среде, так и в системе водоподготовки. Поэтому на следующем этапе исследований было проведено изучение деструкции ДБФ в дистиллированной воде под действием УФ-излучения, установлены кинетические зависимости эффективности деструкции и

идентифицированы продукты реакции. Эффективность деструкции ДБФ в водной среде в концентрации 100 мкг/л под воздействием УФ-излучения (источник излучения ДРТ-125) составила 70 % при воздействии в течении 5 часов. Методом ГХ-МС было идентифицировано 10 продуктов реакции, и структуры 5 веществ были установлены. Преобладающими продуктами реакции являются фталевый ангидрид, бутиловый эфир бензойной кислоты и диалкиловый эфир адипиновой кислоты (Рис. 1).

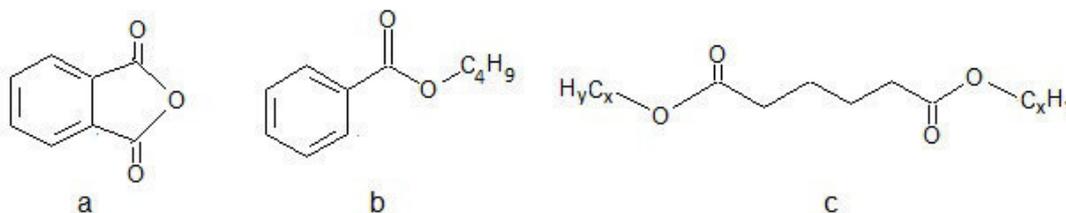


Рис. 1. Структуры продуктов деструкции ДБФ в воде под воздействием УФ-излучения (а-фталевый ангидрид; б-бутиловый эфир бензойной кислоты; в-диалкиловый эфир адипиновой кислоты)

Заключение. Установленное фоновое загрязнение р. Москвы ЭФК показывает проблему накопления этих веществ в водных объектах и является индикатором последующего ухудшения качества водных ресурсов и, следовательно, питьевых вод в разных регионах мира. Сделано предположение о наличии источника поступления ЭФК в воду реки в районе Павелецкого вокзала. Изучен процесс деструкции ДБФ под действием УФ-излучения и определены преобладающие продукты реакции. Исследование вносит вклад в понимание процессов деструкции органических загрязнителей в природной среде и показывает важность учета продуктов трансформации ЭФК при организации системы мониторинга водных объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao, D. Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua river in China/ D. Gao, Z. Li, Z. Wen, N. Ren // *Chemosphere*.-2014. -Vol 95.-P. 24–32.
2. Suzuki, T. Monitoring of phthalic acid monoesters in river water by solid-phase extraction and GC-MS determination/ T. Suzuki, K. Quchi, S. Suzuki, T. Suga // *Environmental Science Technology*.- 2001.- Vol. 35.- P. 3757-3763.
3. Frommea, H. Occurrence of phthalates and bisphenol in environment/ H. Frommea, T.K. Uchlerb, T. Ottoc, K. Pilzс, J.M. Ullerb, A. Wenzelb// *Water research*.-2002.- Vol. 36.-P. 1429–1438.
4. Teil, A.M-J. Polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and phthalates in roach from the Seine river basin (France): impact of densely urbanized/ A.M-J. Teil, K. Tlili, M. Blanchard, P. Labadie, F. Alliot, M. Chevreuil // *Environmental contamination toxicology*.-2014.- Vol. 66.-P. 41–57.
5. Willie, J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands/J. Willie, G.M. Peijnenburg, J. Struijs // *Ecotoxicology and environmental safety*.- 2006.- Vol. 63.- P. 204–215.