

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-17-26>

## ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ФТАЛАТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ НА СЛЕДОВОМ УРОВНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ С ФОНОВЫМ УРОВНЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

© Татьяна Аркадьевна Григорьева\*, Александр Георгиевич Горшков

Лимнологический институт СО РАН, Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, д. 3; \*e-mail: [krom\\_07@mail.ru](mailto:krom_07@mail.ru)

*Статья поступила 10 февраля 2024 г. Поступила после доработки 10 февраля 2024 г.  
Принята к публикации 27 марта 2024 г.*

Валидирована методика определения следовых содержаний приоритетных фталатов в поверхностных водах с фоновым уровнем загрязнения. В качестве природной модели для исследования выбрано озеро Байкал, которое отличается минимальным содержанием взвешенного органического вещества, низкой степенью минерализации и фоновым уровнем концентраций органических поллютантов. В водах Байкала обнаружены четыре приоритетных фталата — диметилфталат, диэтилфталат ди-*n*-бутилфталат и ди-(2-этилгексил)фталат в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,66 мкг/л. Методика определения фталатов включает однократную жидкость-жидкостную экстракцию аналитов ( $V_{\text{пробы}} = 1$  л) и прямой анализ экстрактов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Учитывая минимальное содержание взвешенных частиц в воде и высокую чувствительность метода масс-спектрометрии, стадии фильтрования проб и концентрирования экстрактов из методики исключены. В качестве суррогатных внутренних стандартов использовали дейтерированные фталаты. Лабораторный фон фталатов оценивали проведением контрольного опыта и многократной экстракцией. Оценены пределы определения фталатов (0,01 – 0,17 мкг/л), погрешность определения составила от 12 до 38 %. Методика валидирована в ходе мониторинга стойких органических веществ в водах Байкала в течение 2015 – 2023 гг.

**Ключевые слова:** приоритетные фталаты; поверхностные воды; следовой уровень концентраций; хромато-масс-спектрометрия; точность определения; озеро Байкал.

## VALIDATION OF THE METHOD FOR DETERMINING PRIORITY PHTHALATES BY GC-MS AT TRACE CONCENTRATIONS IN SURFACE WATER WITH A BACKGROUND POLLUTION LEVEL

© Tatyana A. Grigoryeva\*, Alexander G. Gorshkov\*

Limnological Institute, SB RAS, 3, Ulan-Batorskaya ul., Irkutsk, 664033, Russia; \*e-mail: [krom\\_07@mail.ru](mailto:krom_07@mail.ru)

*Received February 10, 2024. Revised February 10, 2024. Accepted March 27, 2024.*

A methodology for determining priority phthalates (PP) at trace concentrations in surface waters with a background pollution level has been validated. Lake Baikal, the largest natural reservoir that retains up to 20% of the world's fresh surface waters, was chosen as a natural model for the study. Baikal is characterized by a minimal content of suspended organic matter, a low degree of mineralization and a background level of organic pollutants. Four priority phthalates were found in Baikal water: dimethyl phthalate, diethyl phthalate di-*n*-butyl phthalate and di-(2-ethylhexyl) phthalate present in the concentration range from 0.01 to 0.66 µg/liter. The method for phthalate determination includes a single liquid-liquid extraction of phthalates ( $V_{\text{sample}} = 1$  liter) and direct analysis of the extracts by GC-MS. Considering the minimum content of suspended particles in water and the use of high sensitivity of the mass spectrometry, the stages of sample filtration and concentration of extracts are excluded from the procedure. Deuterated phthalates are used as surrogate internal standards for the quantitative determination of priority phthalates. The laboratory background of phthalates was assessed using reagent-blank methods, exhaustive multiple extraction and subsequent exclusion of the resulting value from the determination result as a systematic error. The limits of phthalate determination (0.01 – 0.17 µg/liter) and the error of determination ( $\pm\delta$  from 12 to 38%) were assessed in the concentration range from 0.01 to 0.66 µg/liter. The method was validated during monitoring of persistent organic pollutants in water of Lake Baikal for the period 2015 – 2023.

**Keywords:** priority phthalates; surface water; trace concentration; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); determination accuracy; Lake Baikal.

## Введение

Диэфиры орто-фталевой кислоты (фталаты) — важнейшие продукты химической промышленности, основная область их применения — производство полимерных материалов, в которые их вводят в качестве пластификаторов для достижения требуемых характеристик пластмасс. Мировой объем производства полимерных материалов в 2021 г. достиг 380 млн т [1]. Фталаты химически не связаны с полимерной матрицей, поэтому поступают в окружающую среду не только в процессе производства, но и при эксплуатации и утилизации изделий из пластмасс [2, 3]. При мониторинговых исследованиях фталаты обнаружены в атмосферном аэрозоле, питьевой, морской, речной и сточных водах, донных отложениях, а также в муниципальных твердых бытовых отходах и иле очистных сооружений [4 – 11].

Исследование биологической активности фталатов свидетельствует об их гепато-, нейро-, цитотоксичности и негативном воздействии на репродуктивные функции и эндокринную систему человека. Отмечено токсическое воздействие фталатов на многие виды живой природы — моллюсков, ракообразных, рыб и беспозвоночных [4, 12, 13]. Учитывая биологические свойства фталатов и объемы производства пластмасс, соединения этого класса включены в число стойких органических загрязнителей (СОЗ). Шесть фталатов — диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), ди-*n*-бутилфталат (Д<sub>н</sub>БФ), бензилбутилфталат (ББФ), ди-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ), диоктилфталат (ДОФ) — отнесены к приоритетным фталатам (ПФ) и подлежат постоянному контролю в природных объектах, среди которых водоемам — источникам питьевой воды уделено особое внимание.

В поверхностных водах ПФ обнаружены в широком диапазоне концентраций — от 0,01 мкг/л в чистых фоновых районах до 200 мкг/л на участках с потенциальными источниками, такими как выбросы промышленных предприятий и очистных сооружений, свалки и полигоны отходов. Согласно рекомендациям ВОЗ предельно допустимая концентрация (ПДК) ДЭГФ — потенциального канцерогена [14] — в питьевой воде регламентирована значением 8 мкг/л, в пресной и морской водах согласно стандартам ЕЭС — 1,3 мкг/л. В России ПДК ДЭГФ в водных объектах установлена на уровне, соответствующем 8 мкг/л.

Для определения ПФ в воде разработаны методики, включающие стадии фильтрования, жидкость-жидкостной (ЖЖЭ) или твердофазной экстракции (ТФЭ) на картриджах и с дисками с обращенно-фазным сорбентом, концентрирова-

ние экстрактов и определение методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) или газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) [15 – 18]. ВЭЖХ применяют для определения моноэфиров *o*-фталевой кислоты, метаболитов фталатов, разделения смесей изомеров, например, диизонилфталата и диизодоцилфталата, определения отдельных фталатов из приоритетного ряда. ГХ-МС отличается от ВЭЖХ более высокой чувствительностью и является основным методом, используемым при мониторинговых исследованиях.

Определение фталатов сопряжено с риском «вторичного» загрязнения исследуемых образцов фталатами из объектов окружающей среды на стадии отбора, транспортировки и хранения, а также наличием лабораторного фона фталатов, присутствующих в органических растворителях, окружающем воздухе лабораторий, оборудовании из пластика. Это может приводить к ложноположительной идентификации и завышенным результатам определения фталатов: данные факторы становятся критически значимыми при определении фталатов на уровне следов [20, 21], в частности, результат определения ПФ в воде может быть завышен на 0,005 – 0,49 мкг/л [22]. Поэтому нижняя граница диапазона определяемых содержаний фталатов ограничена не чувствительностью используемого аналитического метода, а уровнем лабораторного фона фталатов. Предложенные варианты микроэкстракции [17, 23 – 25] дают возможность снизить предел определения ПФ в воде до 0,01 – 0,5 мкг/л, но требуют специального оборудования и не нашли должного применения в рамках мониторинга ПФ в поверхностных водах [26 – 28].

Цель настоящей работы — валидация методики определения ПФ на следовом уровне концентраций в системе мониторинга СОЗ в водах озера Байкал — крупнейшего природного водоема, содержащего до 20 % мировых поверхностных пресных вод. Воды Байкала, характеризующиеся минимальным содержанием взвешенного органического вещества, низкой степенью минерализации и концентрацией СОЗ на уровне следов [29 – 31], рассмотрены в качестве природной модели поверхностных вод с фоновым уровнем загрязнения. Валидируемая методика включала стандартные унифицированные стадии серийного анализа, необходимые при проведении мониторинга СОЗ: отбор проб объемом 1 л, жидкость-жидкостную экстракцию и определение приоритетных ПФ методом ГХ-МС. В ходе валидации были выбраны объем отбираемых проб, экстрагент, колонки хроматографирования экстрактов при определении приоритетных СОЗ в одной пробе, способ детектирования аналитиче-

ского сигнала и оценены уровень лабораторного фона, пределы обнаружения и определения, а также правильность и прецизионность определения ПФ.

Экспериментальная часть

Пробы воды верхнего водного слоя пелагиаля Байкала отбирали в ходе кругобайкальских экспедиций в 2015 – 2023 гг. с глубины 5 м с помощью кассетного пробоотборника SBE-32 (Carousel Water Sampler, Sea-Bird Electronics, США) в две стеклянные бутылки емкостью 1 л и добавляли 0,5 мл 1 М водного раствора азида натрия осч (Merck, Германия) в качестве консерванта. Бутылки с водой закрывали крышкой с прокладкой из алюминиевой фольги и хранили при температуре +5 °С до анализа в лаборатории.

Пробы байкальской воды 900 – 1000 мл (точный объем) без фильтрования переносили в делительную воронку вместимостью 1,5 л и добавляли 20 мкл суррогатных внутренних стандартных растворов — дейтерированных фталатов (Witega, Германия): диметилфталата (ДМФ-d<sub>4</sub>), дипропилфталата (ДПФ-d<sub>4</sub>), дигексилфталата (ДГФ-d<sub>4</sub>), диоктилфталата (ДОФ-d<sub>4</sub>) с концентрацией 100 нг/мкл каждого. Пробу воды встряхивали и выдерживали не менее часа при комнатной температуре, затем добавляли 25 мл экстрагента — *n*-гексана или дихлорметана, смесь энергично встряхивали в течение 5 мин и оставляли до полного расслоения фаз. Верхний слой *n*-гексана (нижний слой — дихлорметан) отделяли в колбу вместимостью 100 мл, сушили над безводным сульфатом натрия и отбирали аликвоту экстракта объемом 1 мл во флакон автодозатора хромато-масс-спектрометра.

Дихлорметан хч (АО Экос 1, Россия) и *n*-гексан сорт 1 (Криохром®, Россия), которые использовали в качестве экстрагентов, перегоняли перед анализом, сульфат натрия хч (Невареактив®, Россия) прокаливали при 600 °С в течение 6 ч.

Аликвоты и концентраты экстрактов анализировали с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies 7890B GC System 7000C GC-MS Triple Quad с капиллярной колонкой HT-8, SCE Analytical Science (30 м × × 0,25 мм × 0,25 мкм) в режиме программирования температуры колонки от 50 до 300 °С со скоростью нагрева 25 °С/мин и выдерживанием при 300 °С в течение 5 мин. Температура инжектора составляла 280 °С, температура источника — 230 °С, энергия ионизирующих электронов — 70 эВ. В колонку хроматографа вводили 2 мкл аликвоты в режиме без деления потока (газ-носитель — гелий). Пики ПФ и внутренних стандартов регистрировали в режиме мониторинга выбранных ионов (МВИ) с *m/z* 149, 153, 163, 167 и идентифицировали на хроматограммах по относительным временам удерживания.

Хромато-масс-спектрометр калибровали в интервале ожидаемых концентраций от 0,01 до 6,0 мкг/л. Растворы сравнения готовили смешиванием соответствующих объемов стандартной смеси приоритетных фталатов (ЕРА 606-M Phthalate Esters Mix, Supelco) и дейтерированных стандартов в смеси растворителей *n*-гексан: ацетон в соотношении 1:1 по объему. Каждый раствор хроматографировали дважды, измеряли площади пиков ПФ и внутренних стандартов и строили градуировочную зависимость:

$$S_{\text{ПФ}}/S_{\text{ст}} = k(m_{\text{ПФ}}/m_{\text{ст}}) + b,$$
 (1)

где  $S_{\text{ПФ}}/S_{\text{ст}}$  — отношение площадей пиков ПФ и внутреннего стандарта на хроматограмме;  $k$  — градуировочный коэффициент (коэффициент чувствительности);  $m_{\text{ПФ}}/m_{\text{ст}}$  — отношение масс ПФ и стандарта в растворе сравнения, введенном в колонку хроматографа;  $b$  — коэффициент, оценивающий вклад фталатов лабораторного фона в результат анализа (чистота растворителей и оборудования).

Результаты единичных определений ПФ в двух емкостях, содержащих пробы анализируе-

Таблица 1. Характеристики градуировочных зависимостей для определения ПФ  
Table 1. Characteristics of calibration curves for PP determination

| ПФ   | Внутренние стандарты |                       |          |                    |                       |          |                    |                       |          |                    |                       |          |
|------|----------------------|-----------------------|----------|--------------------|-----------------------|----------|--------------------|-----------------------|----------|--------------------|-----------------------|----------|
|      | ДМФ-d <sub>4</sub>   |                       |          | ДПФ-d <sub>4</sub> |                       |          | ДГФ-d <sub>4</sub> |                       |          | ДОФ-d <sub>4</sub> |                       |          |
|      | <i>k</i>             | <i>R</i> <sup>2</sup> | <i>b</i> | <i>k</i>           | <i>R</i> <sup>2</sup> | <i>b</i> | <i>k</i>           | <i>R</i> <sup>2</sup> | <i>b</i> | <i>k</i>           | <i>R</i> <sup>2</sup> | <i>b</i> |
| ДМФ  | 1,084                | 0,9999                | 0,003    | 0,699              | 0,9971                | 0,016    | 0,956              | 0,9972                | 0,014    | 2,426              | 0,9940                | 0,019    |
| ДЭФ  | 1,032                | 0,9934                | 0,025    | 0,669              | 0,9992                | 0,004    | 0,915              | 0,9987                | 0,012    | 2,125              | 0,9976                | 0,026    |
| ДнБФ | 1,842                | 0,9944                | 0,041    | 1,189              | 0,9956                | 0,003    | 1,477              | 0,9926                | 0,022    | 4,124              | 0,9895                | 0,123    |
| БВФ  | 0,260                | 0,9964                | 0,005    | 0,168              | 0,9997                | 0,002    | 0,229              | 0,9998                | 0,002    | 0,581              | 0,9974                | 0,015    |
| ДЭГФ | 0,730                | 0,9954                | 0,005    | 0,470              | 0,9976                | 0,007    | 0,644              | 0,9973                | 0,003    | 1,456              | 0,9925                | 0,019    |
| ДОФ  | 0,501                | 0,9945                | 0,002    | 0,323              | 0,9973                | 0,008    | 0,441              | 0,9983                | 0,007    | 1,098              | 0,9997                | 0,001    |

**Таблица 2.** Показатели повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности определения ПФ в воде озера Байкал

| ПФ   | Диапазон определяемых содержаний ПФ, мкг/л | Показатель повторяемости, $\sigma_{\text{гортн}}$ , % | Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{\text{Рлаб}}$ , % ( $n = 2$ ) | Показатель точности, $\pm \delta$ , % ( $n = 2, P = 0,95$ ) |
|------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| ДМФ  | 0,01 – 0,02                                | 3                                                     | 6                                                                                    | 12                                                          |
| ДЭФ  | 0,06 – 0,09                                | 3                                                     | 7                                                                                    | 13                                                          |
| ДнБФ | 0,47 – 0,66                                | 6                                                     | 19                                                                                   | 38                                                          |
| ДЭГФ | 0,26 – 0,34                                | 7                                                     | 16                                                                                   | 31                                                          |

мой воды ( $m_{\text{ПФ}}$ , нг), рассчитывали с использованием градуировочных характеристик (табл. 1) по уравнению:

$$m_{\text{ПФ}} = [(S_{\text{ПФ}}/S_{\text{ст}}) - b]/km_{\text{ст}}.$$

(2)

Концентрацию ПФ ( $C_{\text{ПФ}}$ , мкг/л) в единичной пробе воды рассчитывали с учетом значения лабораторного фона ПФ, которое вычитали из результата определения как систематическую ошибку:

$$C_{\text{ПФ}} = m_{\text{ПФ}}/V - \Delta_{\text{ф}},$$

(3)

где  $m_{\text{ПФ}}$  — результат определения массы ПФ по уравнению 2, мкг;  $V$  — объем пробы воды, л;  $\Delta_{\text{ф}}$  — значение лабораторного фона ПФ, мкг/л.

Лабораторный фон ПФ оценивали двумя способами: 1) проведением контрольного опыта определением ПФ в экстракте, полученном в условиях подготовки проб без анализируемой воды [17]; 2) путем многократной экстракции одной пробы воды и определения ПФ в получаемых экстрактах. За лабораторный фон в последнем способе принимали минимальный уровень концентрации ПФ, обнаруженный в экстракте. Лабораторный фон оценивали с использованием одного комплекта реактивов, растворов сравнения, набора стеклянной посуды, хромато-масс-спектрометрического оборудования в один временной интервал отбора, подготовки проб и хроматографического анализа.

Концентрацию ПФ в пробе рассчитывали как среднее значение двух результатов единичных определений в двух емкостях, содержащих пробу. Абсолютную погрешность определения ПФ ( $\Delta_{\text{л}}$ , мкг/л) вычисляли по формуле:

$$\Delta_{\text{л}} = 0,01\delta_{\text{л}}C_{\text{ПФ}},$$

(4)

где  $\delta_{\text{л}}$  — относительное значение погрешности определения ПФ, % (табл. 2).

Показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов определения ПФ (см. табл. 2) оценивали по рабочим пробам согласно рекомендациям РМГ 61–2010 и РМГ 76–2014. Показатель внутрилабораторной

**Таблица 3.** Степени извлечения дейтерированных фталатов из воды (%)

| Фталат-d <sub>4</sub> | Концентрация, мкг/л | Экстрагент  |          |
|-----------------------|---------------------|-------------|----------|
|                       |                     | Дихлорметан | n-Гексан |
| ДМФ-d <sub>4</sub>    | 2,0                 | 91          | 30       |
| ДПФ-d <sub>4</sub>    | 2,0                 | 91          | 83       |
| ДГФ-d <sub>4</sub>    | 2,0                 | 83          | 85       |
| ДОФ-d <sub>4</sub>    | 2,0                 | 80          | 93       |

прецизионности оценивали с использованием алгоритма оценки среднеквадратичного отклонения через относительные размахи результатов измерений, полученных в соответствующих условиях по рекомендациям. Результат оценки показателя точности включает как вклад от оценки показателя прецизионности измерений, так и вклад от оценки правильности измерений методом добавок [32].

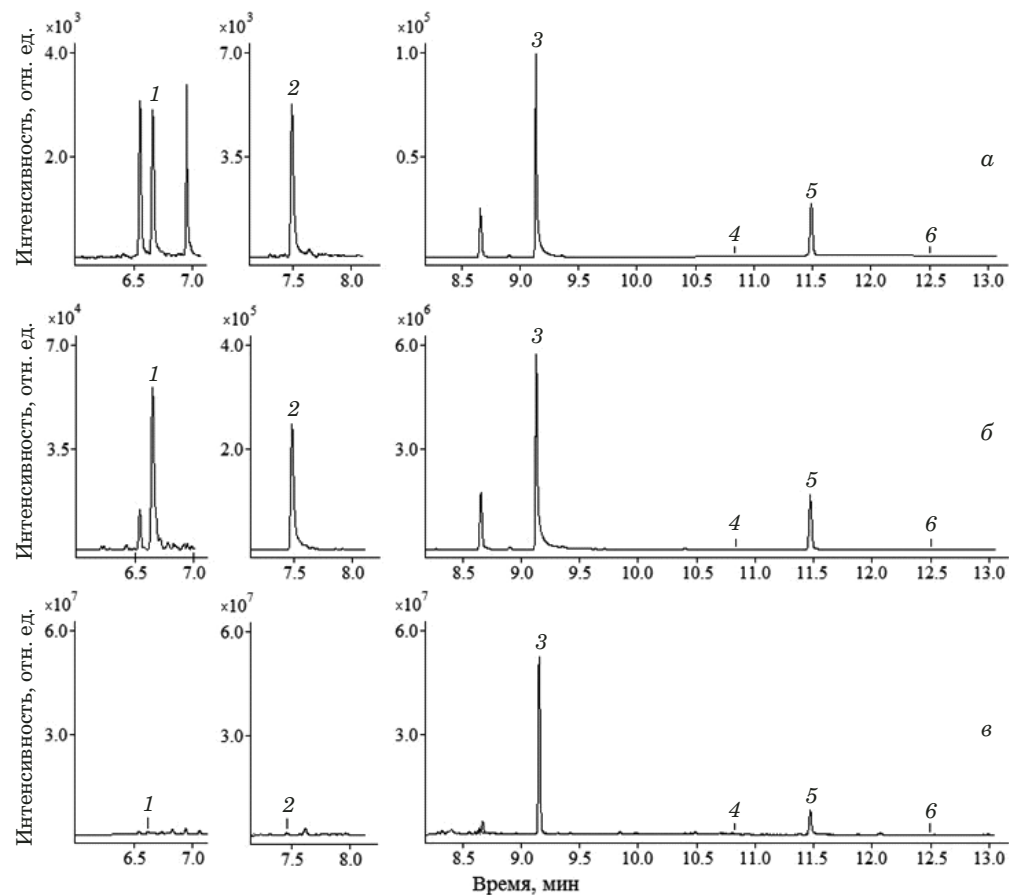
Степень извлечения ПФ-d<sub>4</sub> из воды n-гексаном и дихлорметаном (табл. 3) была оценена с использованием проб ( $V = 1$  л), содержащих по 2,0 мкг ДМФ-d<sub>4</sub>, ДПФ-d<sub>4</sub>, ДГФ-d<sub>4</sub> и ДОП-d<sub>4</sub>. Фталаты извлекали по валидируемой методике, концентрации ПФ-d<sub>4</sub> в экстрактах рассчитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали нафталин-d<sub>8</sub> (10 мкл, 20 нг/мкл), добавляемый в экстракты непосредственно перед ГХ-МС анализом.

Пределы обнаружения ( $LOD$ ) и определения ПФ ( $LOQ$ ) оценены по концентрациям ПФ, при которых соотношение сигнал/шум ( $S/N$ ) для аналитических пиков на хроматограмме соответствовало условиям  $S/N \geq 3$  ( $LOD$ ) и  $S/N \geq 10$  ( $LOQ$ ). С учетом лабораторного фона пределы обнаружения и определения оценены по уравнению:

$$LOD(LOQ) = S_o k_q,$$

(5)

где  $S_o$  — стандартное отклонение лабораторного фона фталатов;  $k_q$  — коэффициент, установленный рекомендациями IUPAC,  $k_q = 3$  ( $LOD$ ),  $k_q = 10$  ( $LOQ$ ).



**Рис. 1.** Хроматограммы аликвоты экстракта,  $k = 40$ , детектирование в режиме МВИ (а); концентрированного экстракта,  $k = 1000$ , детектирование в режиме МВИ (б); аликвоты экстракта,  $k = 40$ , детектирование по полному ионному току (в): 1 — ДМФ; 2 — ДЭФ; 3 — ДнБФ; 4 — ББФ; 5 — ДЭГФ; 6 — ДОФ (проба поверхностной воды (5 м), Южный Байкал,  $V_{\text{пробы}} = 1 \text{ л}$ )

**Fig. 1.** Chromatograms of an aliquot of the extract,  $k = 40$  (a); concentrated extract,  $k = 1000$ ; detection in SIM mode (b); aliquot of the extract,  $k = 40$ , detection in IIC mode (c): 1 — DMP; 2 — DEP; 3 — DnBP; 4 — BBP; 5 — DEHP; 6 — DOP (surface water sample (5 m), Southern Baikal,  $V = 1 \text{ liter}$ )

Правильность определения ПФ оценивали методом добавок (табл. 4) с использованием проб речной воды (р. Ангара, отбор проб в городской черте). В качестве добавки использовали растворы ПФ с концентрациями 2 и 20 нг/мкл каждого, приготовленные разбавлением аттестованной смеси фталатов метанолом. Введение добавок не приводило к увеличению объема пробы по отношению к начальному более чем на 1 %.

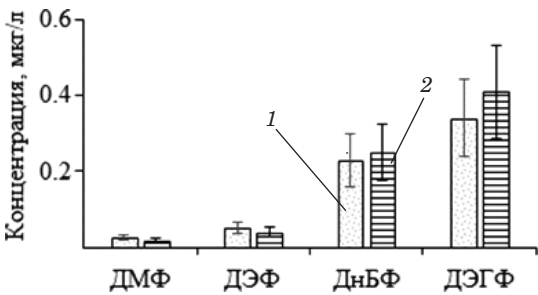
Обсуждение результатов

Методика определения ПФ в поверхностных водах на следовом уровне концентраций валидирована в системе мониторинга СОЗ озера Байкал, в котором обнаружены четыре ПФ — ДМФ, ДЭФ, ДнБФ и ДЭГФ в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,66 мкг/л. Концентрации ББФ (за исключением единичных проб) и ДОФ не превышали 0,01 мкг/л (рис. 1, а). Найдено, что в рамках серийного анализа (при проведении монито-

**Таблица 4.** Результаты определения ПФ в воде методом «введено – найдено» ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

**Table 4.** Results of PP determination in water by the spike test,  $\mu\text{g/liter}$  ( $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )

| ПФ   | Концентрация ПФ в воде, мкг/л | Концентрация добавки ПФ, мкг/л |      | Концентрация ПФ в воде с добавкой, мкг/л |                 |
|------|-------------------------------|--------------------------------|------|------------------------------------------|-----------------|
|      |                               | I                              | II   | I                                        | II              |
| ДМФ  | <0,01                         | 0,050                          | 0,50 | $0,052 \pm 0,006$                        | $0,52 \pm 0,06$ |
| ДЭФ  | <0,02                         | 0,050                          | 0,50 | $0,050 \pm 0,007$                        | $0,54 \pm 0,07$ |
| ДнБФ | <0,14                         | 0,50                           | 2,0  | $0,57 \pm 0,22$                          | $2,1 \pm 0,8$   |
| ДЭГФ | <0,17                         | 0,50                           | 2,0  | $0,61 \pm 0,19$                          | $2,2 \pm 0,7$   |



**Рис. 2.** Результаты определения ПФ в пробах воды после экстракции *n*-гексаном (1) и дихлорметаном (2)

**Fig. 2.** Results of PP determination in water samples after extraction by *n*-hexane (1) and dichloromethane (2)

ринга СОЗ) эффективный способ определения ПФ в воде включает их однократную экстракцию из всего объема пробы (1 л) и прямой анализ экстракта без концентрирования методом ГХ-МС.

В качестве экстрагента для извлечения фталатов из воды предложен *n*-гексан. Фталаты с короткими алкильными заместителями в структуре (ДМФ и ДЭФ) плохо извлекаются из воды *n*-гексаном, тогда как степень извлечения всех ПФ дихлорметаном высока [17] (см. табл. 3). В поверхностных водах максимальная концентрация ПФ (мкг/л) убывает в ряду: 200 (ДЭГФ) > 120 (ДнБФ) >> 33 (ДЭФ) ~ 32 (ДМФ) > 6,1 (ДОФ) ~ ~ 4,4 (ББФ) [12], поэтому применение *n*-гексана может быть обосновано при определении доминирующих ДЭГФ и ДнБФ, для определения минорных ДМФ и ДЭФ возможно применение другого экстрагента, например, дихлорметана [17, 25, 26]. Установлено, что результаты определения ПФ при экстракции аналитов из параллельных проб *n*-гексаном и дихлорметаном сопоставимы в границах доверительных интервалов при использовании дейтерированных фталатов в качестве суррогатных внутренних стандартов (рис. 2). Поэтому для комплексного анализа, основанного на определении приоритетных СОЗ в одной пробе, в одном экстракте, предложен один экстрагент, *n*-гексан. При выборе *n*-гексана учитывали его применение в методиках опреде-

ления других приоритетных СОЗ в байкальской воде — ПАУ, ПХБ [33, 34], его меньшую токсичность ( $LD_{50}$  *n*-гексана = 25 мг/кг,  $LD_{50}$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1 – 3 мг/кг) и растворимость в воде ( $K_{ow}$  *n*-гексана = 1,25,  $K_{ow}$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 4,0). Отмечено, что двухкратная экстракция и концентрирование экстракта ( $k \sim 1000$ ) увеличивают интенсивность аналитических пиков более чем на порядок величины (см. рис. 1, б), но повышает и лабораторный фон фталатов, увеличивая неопределенность последующих измерений.

Стадии фильтрования проб воды и концентрирования экстрактов исключены из методики в целях снижения вклада лабораторного фона фталатов в результат измерения. Смеси фталатов разделяют, как правило, на колонках с неполярными фазами (5 % дифенил, 95 % диметилполисилоксан: НР-5 ms, DB-5 ms, Rxi-5 ms), тогда как ПАУ — на колонках с фазами средней полярности (ОРТМА-17 ms, 50 % фенил, 50 % метилполисилоксан), ПХБ — на колонках с карборановой фазой (НТ-8,8 % фенилполикарборансилоксан). Выбор колонки НТ-8 для определения ПФ является компромиссом между определением всего ряда приоритетных загрязнителей в одной пробе и более продолжительным и дорогостоящим отдельным анализом.

Масс-спектры ПФ (ионизация электронным ударом) характеризуются наличием доминирующего иона с  $m/z$  149 за исключением ДМФ, в случае которого наиболее интенсивным является пик иона с  $m/z$  163. При детектировании в режиме МВИ (ионы с  $m/z$  149 и 163) пики ПФ регистрируют при соотношении  $S/N \geq 100$ , концентрации ПФ в воде от 0,01 до 0,66 мкг/л и выбранном способе подготовки пробы. Минимальное содержание мешающих и сопутствующих компонентов в экстрактах проб (см. рис. 1, в), собранных в фоновых районах, дает возможность сократить хроматографический цикл на колонке НТ-8 до 13 мин.

Результаты оценки лабораторного фона разными способами представлены в табл. 5 и характеризуются сопоставимыми значениями. Оценка

**Таблица 5.** Результаты определения приоритетных фталатов в водах озера Байкал (2015 – 2023 гг.)

**Table 5.** Results of priority phthalates determination in waters of Lake Baikal (2015 – 2023)

| ПФ   | Значение лабораторного фона, Δ <sub>ф</sub> , мкг/л |                                 | Предел обнаружения, мкг/л | Предел определения, мкг/л | ПФ, мкг/л*         | ПДК, мкг/л |
|------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|------------|
|      | Контрольный опыт, n = 40                            | Множественная экстракция, n = 5 |                           |                           |                    |            |
| ДМФ  | 0,003                                               | 0,003                           | 0,002                     | 0,008                     | 0,02 (0,01 – 0,02) | 300        |
| ДЭФ  | 0,005                                               | 0,003                           | 0,007                     | 0,022                     | 0,07 (0,06 – 0,09) | 3000       |
| ДнБФ | 0,032                                               | 0,030                           | 0,042                     | 0,140                     | 0,55 (0,47 – 0,66) | 200        |
| ДЭГФ | 0,033                                               | 0,010                           | 0,060                     | 0,170                     | 0,30 (0,26 – 0,34) | 8,0        |

\* В скобках приведены диапазоны статистически значимых концентраций в водах Байкала (мониторинг 2015 – 2023 гг.).

фона проведением контрольного опыта менее трудоемка и может быть включена в цикл серийного анализа. Среднее значение лабораторного фона, рассчитанное по данным серийного анализа при проведении мониторинга ( $n = 40$ ), отражает статистически значимый уровень фона, например ДЭГФ, и учитывает возможное неконтролируемое повышение вклада фоновых ПФ (новая партия растворителей, оборудования), тем самым обеспечивая правильность определения.

Пределы обнаружения и определения для ДнБФ и ДЭГФ оценивали с учетом лабораторного фона этих фталатов (см. табл. 5): их значения в 20 и менее раз выше, чем концентрации фталатов, при которых выполняются условия  $S/N = 3$  ( $LOD$ ) и  $S/N = 10$  ( $LOQ$ ) для соответствующих пиков на хроматограммах. ДМФ и ДЭФ отличаются минимальным уровнем лабораторного фона, поэтому пределы их обнаружения и определения характеризуются более низкими значениями 0,002 – 0,022 мкг/л. Установленные пределы  $LOD$  и  $LOQ$  приоритетных фталатов обеспечивают их контроль в поверхностных водах на фоновом уровне загрязнения (более низком, чем установленные ПДК) и главное — на уровне экологического риска для биоты [35].

Объем отбираемых проб воды, равный 1 л, оценен как оптимальный для определения ПФ в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,66 мкг/л с установленными пределами определения. Уменьшение объема пробы и, соответственно, количества извлекаемых фталатов приводит к завышению результата определения ДнБФ и ДЭГФ на 30 – 40 % вследствие вклада постоянного лабораторного фона. Минимальный лабораторный фон ДМФ и ДЭФ не влияет на результат их определения при уменьшении объема пробы (рис. 3).

При отсутствии аттестованных стандартных образцов воды показатели правильности определения ПФ оценены методом добавок. Концентрацию добавки выбрали в соответствии со средним содержанием ПФ в воде пелагиаля Байкала (0,01 – 0,66 мкг/л, добавка I) и с экстремальным содержанием в единичных пробах, определенным в воде прибрежной зоны, заливов, в пелагиале подо льдом (до 5,0 мкг/л, добавка II). Результат определения ПФ в пробе с добавкой (при концентрации ПФ в пробе ниже предела оп-

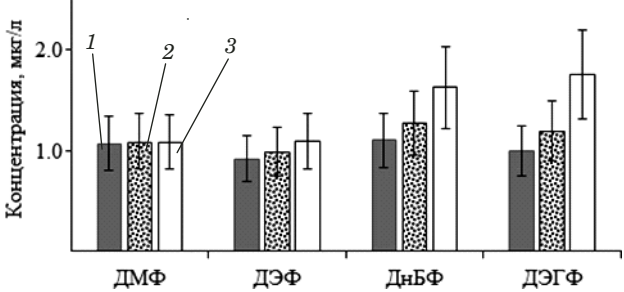


Рис. 3. Результаты определения ПФ в воде при различных объемах проб: 1 — 1 л; 2 — 0,5 л; 3 — 0,1 л

Fig. 3. Results of PP determination in water for different volume of the sample: 1 — 1 liter; 2 — 0.5 liter; 3 — 0.1 liter

ределения без добавки) соответствовал ожидаемому в границах доверительных интервалов, подтверждая правильность результатов определения по валидируемой методике (см. табл. 4).

В ряду приоритетных фталатов ДЭГФ отнесен к числу потенциальных канцерогенов [14], ПДК в питьевой воде для этого поллютанта установлена на минимальном уровне (8,0 мкг/л). Правильность определения этого ПФ оценена методом добавок и альтернативным методом ВЭЖХ, который отличается минимальным вкладом лабораторного фона в результат определения, так как стадии концентрирования и хроматографирования проводятся в режиме on-line [20]. Анализ проб воды методом ВЭЖХ на борту научно-исследовательского судна (НИС) непосредственно после их отбора уменьшает вероятность вторичного загрязнения образцов фталатами. В табл. 6 представлены результаты определения ДЭГФ в пробах глубинной воды методом ВЭЖХ на борту НИС и методом ГХ-МС по валидируемой методике в лаборатории. Относительное расхождение результатов определения ДЭГФ разными методами не превышает 5 % и подтверждает правильность определения этого фталата.

Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов определения ДЭГФ с применением метода ВЭЖХ оценен равным 16 % [20].

Закключение

Валидирована методика определения ПФ в воде на следовом уровне концентраций в системе мониторинга СОЗ в поверхностных водах с фоно-

Таблица 6. Результаты определения ДЭГФ в воде методами ВЭЖХ и ГХ-МС

Table 6. Results of determination of DEHP in water by HPLC and GC-MS

| $C_{ВЭЖХ}, \text{ мкг/л}$ | $C_{ГХ-МС}, \text{ мкг/л}$ | $\Delta_{\text{ф}}, \text{ мкг/л}$ | $C_{ГХ-МС} - \Delta_{\text{ф}}, \text{ мкг/л}$ | $C_{ГХ-МС} - \Delta_{\text{ф}} - C_{ВЭЖХ}, \text{ мкг/л}$ | $(C_{ГХ-МС} - \Delta_{\text{ф}} - C_{ВЭЖХ})/C_{ВЭЖХ}, \%$ |
|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 0,30                      | 0,34                       | 0,03                               | 0,31                                           | 0,01                                                      | 3,3                                                       |
| 0,25                      | 0,28                       | 0,03                               | 0,25                                           | 0,00                                                      | 0,0                                                       |
| 0,24                      | 0,28                       | 0,03                               | 0,25                                           | 0,01                                                      | 4,2                                                       |

вым уровнем загрязнения. Методика включает стандартные унифицированные стадии и отвечает требованиям серийного анализа. Показано, что для определения ПФ достаточно однократной ЖЖЭ из всего объема пробы (1 л) и последующего прямого анализа экстракта без его концентрирования. Хроматографирование экстрактов на колонках с карборановой фазой и масс-спектрометрическое детектирование обеспечивают требуемую селективность и определение ПФ на уровне биологического риска для биоты. Применение дейтерированных фталатов в качестве суррогатных внутренних стандартов дает возможность определять ПФ, различающиеся как уровнем концентрации в пробах, так и степенью извлечения из воды, по единой методике. Предложено два способа оценки лабораторного фона, который учитывают при расчете результатов определения ПФ. Озеро Байкал исследовано в качестве природной модели поверхностных вод с фоновым уровнем загрязнения, в котором обнаружено четыре приоритетных фталата — ДМФ, ДЭФ, ДнБФ и ДЭГФ в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,66 мкг/л. Точность определения ПФ оценена интервалом  $\pm 8$  от 12 до 38 %, пределы определения — 0,01–0,17 мкг/л. Методика валидирована в ходе мониторинга СОЗ в водах Байкала в течение 2015–2023 гг. и может быть использована для других водоемов с близкими характеристиками вод.

## Финансирование

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0279-2021-0005 (№ гос. регистрации 121032300224-8) с использованием оборудования приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа ЛИН СО РАН (ЦКП «Ультрамикрoанализ»).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Annual production of plastics worldwide. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950> (дата обращения 21 октября 2023).
2. Karim A. V., Krishnan S., Sethulekshmi S., Shrivastav A. Phthalate Esters in the Environment: An Overview on the Occurrence, Toxicity, Detection, and Treatment Options / S. P. Singh, A. K. Agarwal, T. Gupta, S. M. Maliyekkal (eds.). *New Trends in Emerging Environmental Contaminants. Energy, Environment, and Sustainability*. — Singapore: Springer, 2022. P. 131–160. DOI: 10.1007/978-981-16-8367-1\_7
3. Benjamin S., Pradeep S., Josh M. S., Kumar S. A monograph on the remediation of hazardous phthalates / J. Hazard. Mater. 2015. Vol. 298. P. 58–72. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.004
4. Net S., Sempéré R., Delmont A., et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices / Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49. N 7. P. 4019–4035. DOI: 10.1021/es505233b
5. Li P.-H., Jia H.-Y., Wang Y., et al. Characterization of PM 2.5-bound phthalic acid esters (PAEs) at regional background site in northern China: Long-range transport and risk assessment / Sci. Total Environ. 2019. Vol. 659. P. 140–149. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.246
6. Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., et al. Occurrence and Air-Sea Exchange of Phthalates in the Arctic Environ / Sci. Technol. 2007. Vol. 41. P. 4555–4560. DOI: 10.1021/es0630240
7. Gao D.-W., Wen Z.-D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes / Sci. Total Environ. 2016. Vol. 541. P. 986–1001. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.148
8. Zheng X., Zhang B.-T., Teng Y. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities / Sci. Total Environ. 2014. Vol. 476. P. 107–113. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.111
9. Chen C.-F., Chen C.-W., Ju Y.-R., Dong C.-D. Determination and assessment of phthalate esters content in sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan / Marine Pollut. Bull. 2017. Vol. 124. P. 767–774. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.064
10. Zhang Z.-M., Zhang H.-H., Zou Y.-W., Yang G.-P. Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater, and sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea / Environ. Pollut. 2018. Vol. 240. P. 235–247. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.056
11. Lee Y.-M., Lee J.-E., Choe W., et al. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea / Environ. Intern. 2019. Vol. 126. P. 635–643. DOI: 10.1016/j.envint.2019.02.059
12. Mondal T., Mondal S., Ghosh S.-K., et al. Phthalates — A family of plasticizers, their health risks, phytotoxic effects, and microbial bioaugmentation approaches / Environ. Res. 2022. Vol. 214. 114059. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114059
13. Huang L., Zhu X., Zhou S., et al. Phthalic Acid Esters: Natural Sources and Biological Activities / Toxins. 2021. Vol. 13. 495. DOI: 10.3390/toxins13070495
14. IARC. Agents Classified by the IARC Monographs. — Geneva, Switzerland: IARC Monographs, 2011. Vol. 1–102.
15. Net S., Delmont A., Sempere R., et al. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment, and soil): A review / Sci. Total Environ. 2015. Vol. 515. P. 162–180. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.013
16. Барам Г. И., Азарова И. Н., Горшков А. Г. и др. Определение бис-(2-этилгексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке / Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 8. С. 834–839.
17. Васильева И. А., Михеева А. Ю. Определение фталатов в водных образцах методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии / Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 2. С. 133–138.
18. Холова Ф. Р., Вождаева М. Ю., Кантор Л. И. и др. Определение эфиров фталевой кислоты в питьевой и природной воде методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием / Вода: химия и экология. 2012. № 5. С. 85–91.
19. Авдеева Н. М., Амелин В. Г. Определение фталатов в молоке, молочных продуктах, воде, соках и напитках методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии/квардруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 9. С. 21–27. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-21-27

20. Крылов В. А., Волкова В. В. Источники систематических погрешностей при газохроматографическом определении диалкил-о-фталатов в воде / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 5. С. 510 – 516. DOI: 10.7868/S0044450215050084
21. Зенкевич И. Г., Ротару К. И., Селиванов С. И., Кости-ков Р. Р. Дискуссионные моменты определения диалкил-фталатов в различных объектах / Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 2015. Т. 2(60). № 4. С. 386 – 394.
22. Prokupkova G., Holadova K., Poustka J., Hajšlova J. Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water / Anal. Chim. Acta. 2002. Vol. 457. N 2. P 211 – 223. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00020-X
23. Penalver A., Pocurull E., Borrull F., Marce R. M. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection / J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 872. P 191 – 201. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01284-4
24. Lee M.-R., Lai F.-Y., Dou Ji., et al. Determination of Trace Leaching Phthalate Esters in Water and Urine from Plastic Containers by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry / Anal. Lett. 2011. Vol. 44. N 4. P 676 – 686. DOI: 10.1080/00032711003783077
25. Крылов В. А., Волкова В. В. Определение о-фталатов в воде с хромато-масс-спектрометрическим детектированием и концентрированием с ультразвуковым диспергированием экстрагента / Вестн. Нижегородского ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2014. № 1(1). С. 119 – 125.
26. Yang Q., Huang X., Wen Z., et al. Evaluating the spatial distribution and source of phthalate esters in the surface water of Xingkai Lake, China during summer / J. Great Lakes Res. 2021. Vol. 47. P 437 – 446. DOI: 10.1016/j.jglr.2021.01.001
27. Luo X., Shu S., Feng H., et al. Seasonal distribution and ecological risks of phthalic acid esters in surface water of Taihu Lake, China / Sci. Total Environ. 2021. Vol. 768. N 10. 144517. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144517
28. Le T. M., Nguyena H. M. N., Nguyen Vy. K., et al. Profiles of phthalic acid esters (PAEs) in bottled water, tap water, lake water, and wastewater samples collected from Hanoi, Vietnam / Sci. Total Environ. 2021. Vol. 788. N 20. 147831. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147831
29. Yoshioka T., Ueda S., Khodzher T., et al. Distribution of dissolved organic carbon in Lake Baikal and its watershed / Limnology. 2002. N 3. P 159 – 168. DOI: 10.1007/s102010200019
30. Домышева В. М., Сорокикова Л. М., Синюкович В. Н. и др. Ионный состав воды озера Байкал, его притоков и истока реки Ангара в современный период / Метеорология и гидрология. 2019. № 10. С. 77 – 86.
31. Gorshkov A. G., Kustova O. V., Izosimova O. N., Babenko T. A. POPs Monitoring System in Lake Baikal — Impact of Time or the First Need? / Limnol. Freshwater Biol. 2018. N 1. P 43 – 49. DOI: 10.31951/2658-3518-2018-A-1-43
32. Кадис Р. Л. Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенность измерений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 2. С. 53 – 60.
33. Горшков А. Г., Изосимова О. Н., Кустова О. В. Определение приоритетных полициклических ароматических углеводородов в воде на следовом уровне концентраций / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 580 – 587. DOI: 10.1134/S0044450219080085
34. Кустова О. В., Степанов А. С., Горшков А. Г. Определение индикаторных конгенов полихлорированных бифенилов в воде на ультраследовом уровне концентраций методом газовой хроматографии — тандемной масс-спектрометрии / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 1028 – 1037. DOI: 10.31857/S0044450221110074
35. Gorshkov A., Grigoryeva T., Bukin Y., Kuzmin A. Case study of Diesters of o-Phthalic Acids in Surface Waters with Background Level of Pollution / Toxics. 2023. Vol. 11. 869. DOI: 10.3390/toxics11100869

## REFERENCES

1. Annual production of plastics worldwide. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950> (accessed October 21, 2023).
2. Karim A. V., Krishnan S., Sethulekshmi S., Shrivastav A. Phthalate Esters in the Environment: An Overview on the Occurrence, Toxicity, Detection, and Treatment Options / S. P. Singh, A. K. Agarwal, T. Gupta, S. M. Maliyekkal (eds.). New Trends in Emerging Environmental Contaminants. Energy, Environment, and Sustainability. — Singapore: Springer, 2022. P. 131 – 160. DOI: 10.1007/978-981-16-8367-1\_7
3. Benjamin S., Pradeep S., Josh M. S., Kumar S. A monograph on the remediation of hazardous phthalates / J. Hazard. Mater. 2015. Vol. 298. P 58 – 72. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.004
4. Net S., Sempéré R., Delmont A., et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices / Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49. N 7. P 4019 – 4035. DOI: 10.1021/es505233b
5. Li P.-H., Jia H.-Y., Wang Y., et al. Characterization of PM 2.5-bound phthalic acid esters (PAEs) at regional background site in northern China: Long-range transport and risk assessment / Sci. Total Environ. 2019. Vol. 659. P 140 – 149. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.246
6. Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., et al. Occurrence and Air-Sea Exchange of Phthalates in the Arctic Environ / Sci. Technol. 2007. Vol. 41. P 4555 – 4560. DOI: 10.1021/es0630240
7. Gao D.-W., Wen Z.-D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes / Sci. Total Environ. 2016. Vol. 541. P 986 – 1001. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.148
8. Zheng X., Zhang B.-T., Teng Y. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities / Sci. Total Environ. 2014. Vol. 476. P 107 – 113. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.111
9. Chen C.-F., Chen C.-W., Ju Y.-R., Dong C.-D. Determination and assessment of phthalate esters content in sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan / Marine Pollut. Bull. 2017. Vol. 124. P 767 – 774. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.064
10. Zhang Z.-M., Zhang H.-H., Zou Y.-W., Yang G.-P. Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater, and sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea / Environ. Pollut. 2018. Vol. 240. P 235 – 247. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.056
11. Lee Y.-M., Lee J.-E., Choe W., et al. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea / Environ. Intern. 2019. Vol. 126. P 635 – 643. DOI: 10.1016/j.envint.2019.02.059
12. Mondal T., Mondal S., Ghosh S.-K., et al. Phthalates — A family of plasticizers, their health risks, phytotoxic effects, and microbial bioaugmentation approaches / Environ. Res. 2022. Vol. 214. 114059. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114059
13. Huang L., Zhu X., Zhou S., et al. Phthalic Acid Esters: Natural Sources and Biological Activities / Toxins. 2021. Vol. 13. 495. DOI: 10.3390/toxins13070495
14. IARC. Agents Classified by the IARC Monographs. — Geneva, Switzerland: IARC Monographs, 2011. Vol. 1 – 102.
15. Net S., Delmont A., Sempere R., et al. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment, and soil): A review / Sci. Total Environ. 2015. Vol. 515. P 162 – 180. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.013
16. Baram G. I., Azarova I. N., Gorshkov A. G., et al. Determination of Bis(2-ethylhexyl) Phthalate in Water by High-Performance Liquid Chromatography with Direct On-Column Preconcentration / J. Anal. Chem. 2000. Vol. 55. N 8. P 750 – 754. DOI: 10.1007/BF02757910
17. Vasilyeva I. A., Mikheeva A. Yu. Determination of phthalates in aqueous samples by gas chromatography/mass spectrometry / Mass-Spektrometriya. 2008. Vol. 5. N 2. P 133 – 138 [in Russian].
18. Kholova A. R., Vozhdaeva M. Y., Kantor L. I., et al. Gas chromatography with mass selective detection for of phthalic

- acid esters determination in drinking and natural water / *Voda: Khim. Ékol.* 2012. N 5. P 85 – 91 [in Russian].
19. **Avdeeva N. M., Amelin V. G.** Determination of phthalates in milk, dairy products, water, juices and beverages using ultra-high liquid performance chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry of high resolution / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 9. P 21 – 27 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-21-27
  20. **Krylov V. A., Volkova V. V.** Sources of systematic errors in the gas-chromatographic determination of dialkyl-*o*-phthalates in water / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 5. P 586 – 592. DOI: 10.1134/S106193481505007X
  21. **Zenkevich I. G., Rotary K. I., Selivanov S. I., et al.** Determination of dialkyl phthalates in different objects (Problems for discussion) / *Vestn. SPbGU. Ser. 4.* 2015. Vol. 2(60). N 4. P 386 – 394 [in Russian].
  22. **Prokupkova G., Holadova K., Poustka J., Hajšlova J.** Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water / *Anal. Chim. Acta.* 2002. Vol. 457. N 2. P 211 – 223. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00020-X
  23. **Penalver A., Pocurull E., Borrull F., Marce R. M.** Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection / *J. Chromatogr. A.* 2000. Vol. 872. P 191 – 201. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01284-4
  24. **Lee M.-R., Lai F.-Y., Dou Ji., et al.** Determination of Trace Leaching Phthalate Esters in Water and Urine from Plastic Containers by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry / *Anal. Lett.* 2011. Vol. 44. N 4. P 676 – 686. DOI: 10.1080/00032711003783077
  25. **Krylov V. A., Volkova V. V.** Determination of *o*-phthalates in water with chromatography-mass spectrometric detection and concentration with ultrasonic dispersion of the extractant / *Vestn. Nizhegorodskogo Univ. im. N. I. Lobachevskogo.* 2014. N 1(1). P 119 – 125 [in Russian].
  26. **Yang Q., Huang X., Wen Z., et al.** Evaluating the spatial distribution and source of phthalate esters in the surface water of Xingkai Lake, China during summer / *J. Great Lakes Res.* 2021. Vol. 47. P 437 – 446. DOI: 10.1016/j.jglr.2021.01.001
  27. **Luo X., Shu S., Feng H., et al.** Seasonal distribution and ecological risks of phthalic acid esters in surface water of Taihu Lake, China / *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 768. N 10. 144517. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144517
  28. **Le T. M., Nguyena H. M. N., Nguyen Vy. K., et al.** Profiles of phthalic acid esters (PAEs) in bottled water, tap water, lake water, and wastewater samples collected from Hanoi, Vietnam / *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 788. N 20. 147831. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147831
  29. **Yoshioka T., Ueda S., Khodzher T., et al.** Distribution of dissolved organic carbon in Lake Baikal and its watershed / *Limnology.* 2002. N 3. P 159 – 168. DOI: 10.1007/s102010200019
  30. **Domyшева V. M., Sorokovikova L. M., Sinyukovich V. N., et al.** Ionic Composition of Water in Lake Baikal, Its Tributaries, and the Angara River Source during the Modern Period / *Russ. Meteorol. Hydrol.* 2019. N 10. P 77 – 86 [in Russian].
  31. **Gorshkov A. G., Kustova O. V., Izosimova O. N., Babenko T. A.** POPs Monitoring System in Lake Baikal — Impact of Time or the First Need? / *Limnol. Freshwater Biol.* 2018. N 1. P 43 – 49. DOI: 10.31951/2658-3518-2018-A-1-43
  32. **Kadis R. L.** Metrological and statistical meaning of the concept “accuracy” in chemical analysis. ISO 5725, indexes of accuracy and measurement uncertainty / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2006. Vol. 72. N 2. P 53 – 60 [in Russian].
  33. **Gorshkov A. G., Izosimova O. N., Kustova O. V.** Determination of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water at The Trace Level / *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74. N 8. P 771 – 777. DOI: 10.1134/S1061934819080082
  34. **Kustova O. V., Stepanov A. S., Gorshkov A. G.** Determination of Indicator Congeners of Polychlorinated Biphenyls in Water at Ultratrace Levels by Gas Chromatography — Tandem Mass Spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 11. P 1336 – 1344. DOI: 10.1134/S106193482111006X
  35. **Gorshkov A., Grigoryeva T., Bukin Y., Kuzmin A.** Case study of Diesters of *o*-Phthalic Acids in Surface Waters with Background Level of Pollution / *Toxics.* 2023. Vol. 11. 869. DOI: 10/3390/toxics11100869