

УДК 504.05:504.455+504.4.054

### К ВОПРОСУ О ПРИСУТСТВИИ ОПАСНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В МАЛЫХ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ВОДОЁМАХ ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

**Крылова Юлия Викторовна**, кандидат географических наук, доцент, руководитель лаборатории рыбохозяйственной экологии, Санкт-Петербургский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («ГОСНИОРХ» им. Л. С. Берга), Российская Федерация, 199053, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 26, [juliakrylova@mail.ru](mailto:juliakrylova@mail.ru)

**Курашов Евгений Александрович**, доктор биологических наук, профессор, руководитель лаборатории гидробиологии, ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН, Российская Федерация, 196105, г. Санкт-Петербург, ул. Севастьянова 9; г. н. с. лаборатории рыбохозяйственной экологии, Санкт-Петербургский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («ГОСНИОРХ» им. Л. С. Берга), Российская Федерация, 199053, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 26, [evgeny\\_kurashov@mail.ru](mailto:evgeny_kurashov@mail.ru)

**Капустина Лариса Леонидовна**, кандидат биологических наук, с. н. с. лаборатории гидробиологии ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН, Российская Федерация, 196105, г. Санкт-Петербург, ул. Севастьянова, 9, [larisa.kapustina@mail.ru](mailto:larisa.kapustina@mail.ru)

**Синякова Мария Александровна**, кандидат химических наук, в. н. с. лаборатории рыбохозяйственной экологии, Санкт-Петербургский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («ГОСНИОРХ» им. Л. С. Берга), Российская Федерация, 199053, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 26; доцент, Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Российская Федерация, 190121, г. Санкт-Петербург, ул. Лоцманская, 3, [kambio18@gmail.com](mailto:kambio18@gmail.com)

**Протопопова Елена Викторовна**, н. с. лаборатории гидробиологии, ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН, Российская Федерация, 196105, г. Санкт-Петербург, ул. Севастьянова, 9, [ephyto@mail.ru](mailto:ephyto@mail.ru)

*Проведено обследование типичного малого водоёма в Ленинградской области эвтрофного типа, использующегося для спортивного рыболовства. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии выявлено присутствие в воде озера опасных высокотоксичных для рыбного населения и гидробионтов соединений фосфорорганических загрязнителей трифенилфосфата (ТФФ) и крезилдифенилфосфата (КДФ) в концентрации 0,0164 и 0,0037 мг / дм<sup>3</sup>. Обнаруженные концентрации ТФФ и КДФ выше предсказанной региональной концентрации этих соединений для поверхностных вод, что говорит о необходимости мониторинга распространения этих веществ, а также других опасных органических загрязнителей в водоёмах Ленинградской области и Санкт-*

Петербурга, куда они могут поступать в результате интенсивной хозяйственной деятельности на прилегающих территориях.

**Ключевые слова:** газовая хромато-масс-спектрометрия, трифенилфосфат, крезилдифенилфосфат, водоёмы Ленинградской области, мониторинг, фитопланктон, бактериопланктон, общий фосфор, концентрация кислорода, спортивное рыболовство

## TO THE QUESTION OF THE PRESENCE OF HAZARDOUS PHOSPHOROGANIC POLLUTANTS IN SMALL FISHERY WATER BODY OF THE LENINGRAD REGION

**Krylova Julia Viktorovna**, Candidate of Geographical Sciences, Associate Professor, Head of the Laboratory of Fisheries Ecology, St. Petersburg branch of the FSBSI “VNIRO” (“GOSNIORKH” named after L. S. Berg), 26 Makarova Emb., St. Petersburg, 199053, Russian Federation, [juliakrylova@mail.ru](mailto:juliakrylova@mail.ru)

**Kurashov Evgeny Alexandrovich**, Doctor of Biological Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Hydrobiology, INOZ RAS – SPb FRC RAS, 9 Sevastyanova St., St. Petersburg, 196105, Russian Federation; Chief Researcher of the Laboratory of Fisheries Ecology, St. Petersburg branch of FGBNU “VNIRO” (“GOSNIORKH” named after L. S. Berg), 26 Makarova Emb., St. Petersburg, 199053, Russian Federation, [evgeny\\_kurashov@mail.ru](mailto:evgeny_kurashov@mail.ru)

**Kapustina Larisa Leonidovna**, Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher of Laboratory of Hydrobiology, INOZ RAS – SPb FRC RAS, 9 Sevastyanova St., St. Petersburg, 196105, Russian Federation, [larisa.kapustina@mail.ru](mailto:larisa.kapustina@mail.ru)

**Sinyakova Maria Aleksandrovna**, Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher of the Laboratory of Fisheries Ecology, St. Petersburg branch of FGBNU “VNIRO” (“GOSNIORKH” named after L. S. Berg), 26 Makarova Emb., St. Petersburg, 199053, Russian Federation; Associate Professor of the St. Petersburg State Marine Technical University, 3 Lotsmanskaya St., St. Petersburg, 190121, Russian Federation, [kambio18@gmail.com](mailto:kambio18@gmail.com);

**Protopopova Elena Viktorovna**, Research Assistant of the Laboratory of Hydrobiology INOZ RAS – SPb FRC RAS, RF, 196105, 9 Sevastyanova St., St. Petersburg, 196105, Russian Federation, [ephyto@mail.ru](mailto:ephyto@mail.ru)

*A survey of a typical small reservoir in the Leningrad region of the eutrophic type, used for sport fishing, has been carried out. Gas chromatography-mass spectrometry revealed the presence in the lake water of hazardous, highly toxic for the fish population and aquatic organisms, compounds of organophosphorus pollutants triphenyl phosphate (TP) and cresyl diphenyl phosphate (CDP) with concentrations of 0,0164 and 0,0037 mg / dm<sup>3</sup>. The detected concentrations of TFF and KDF are higher than the predicted regional concentrations of these compounds for surface waters, which indicates the need to monitor the spread of these substances, as well as other dangerous organic pollutants, in the reservoirs of the Leningrad Region and St. Petersburg, where they can enter as a result of intensive economic activity in the adjacent territories.*

**Keywords:** gas chromatography-mass spectrometry, triphenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, water bodies of the Leningrad region, monitoring, phytoplankton, bacterioplankton, total phosphorus, oxygen concentration, sport fishing.

Согласно «Схеме комплексного использования и охраны водных объектов бассейна реки Нева», утверждённой приказом Невско-Ладожского бассейнового водного управления Федерального агентства водных ресурсов [20], практически все водные объекты бассейна р. Невы в пределах Санкт-Петербурга и Ленинградской области относятся к водным объектам рыбохозяйственного значения высшей, первой или второй категорий. Многочисленные малые водные объекты, как правило, относятся ко второй категории рыбохозяйственного значения. Однако они имеют большое значение в структуре рыбохозяйственного комплекса Ленинградской области [18] и используются для развития любительского и спортивного рыболовства, рыбоводства и аквакультуры.

В этой связи крайне актуальной задачей является поддержание этих водоёмов в благоприятном экологическом состоянии, обеспечивающего реализуемость целей их хозяйственного использования в каждом конкретном случае, мониторинг и недопущение их загрязнения опасными веществами, способными нанести вред здоровью гидробионтов, рыбного населения и, в конечном итоге, человека.

К таким опасным органическим загрязнителям, безусловно, относятся трифенилфосфат (ТФФ) и крезилдифенилфосфат (КДФ) [1; 16], широко используемые в промышленности и при строительстве различных объектов. С учётом того, что Ленинградская область – один из лидеров в РФ по темпам строительства [12], угроза регионального загрязнения этими соединениями является, по-видимому, значительной.

Целью публикации является представление информации о возможности загрязнения малых рыбохозяйственных водоёмов Санкт-Петербурга и Ленинградской области ТФФ и КДФ на примере одного из таких водоёмов.

### **Материалы и методы исследований**

В июле 2021 г. было проведено обследование одного из небольших безымянных малопроточных водоёмов в бассейне р. Охты (60,12876°; 30,452518°), используемого для спортивного рыболовства.

Пробы воды отбирали из поверхностного слоя. Измерение ряда лимнологических параметров производилось *in situ* с помощью автоматических многопараметрических зондов Aqua Troll 500 и Aqua Troll 600. Определялись следующие параметры: температура, электропроводность, общая минерализация, концентрация растворённого кислорода, процент насыщения кислородом, рН, концентрация аммонийного азота, окислительно-восстановительный потенциал. Параллельно измеряли прозрачность воды с помощью диска Секки. Из биологических параметров были определены концентрация хлорофилла и фикоцианина. Также из гидрохимических параметров определяли содержание общего фосфора. Определение общего фосфора осуществлялось по стандартным методикам на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ [13; 14].

Уровень трофии водоёма оценивали по содержанию общего фосфора с использованием критериев Б. Карлсона [22], биомассе фитопланктона [7; 8]

и показателям бактериопланктона. Методика отбора и исследования проб фитопланктона описана в [11]. Отбор микробиологических и фитопланктонных проб производился из поверхностного горизонта воды.

В отношении бактериопланктона определялись следующие параметры: общая численность бактериопланктона [25] как показатель качества воды; численность сапрофитных микроорганизмов [10]; численность общих колиформных бактерий и термотолерантных колиформных бактерий, свидетельствующих о наличии хозяйственно-бытового, в том числе фекального загрязнения [15].

Для определения концентрации микроорганизмов в воде пробы фиксировались 40 % формалином до конечной концентрации 2 %. Количество бактериальных клеток подсчитывали под люминесцентным микроскопом «МИКМЕД 2.6» при увеличении  $\times 1\ 100$  на чёрных нуклеопоровых фильтрах (диаметр пор 0,20 мкм) с использованием флуорохрома ДАФИ [10; 25]. Трофический статус оценивался в соответствии с классификацией водоёмов по общей численности бактериопланктона [9]. Численность сапрофитных микроорганизмов определялась методом глубинного посева на питательную среду ГРМ-агар [25]. Численность общих колиформных бактерий и термотолерантных колиформных бактерий определяли методом мембранной фильтрации [15]. Особенно важно отслеживать подобное загрязнение акваторий, использующихся для рекреации и спортивного рыболовства.

Для выявления состава низкомолекулярных органических соединений (НОС) в воде водоёма использовали газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ/МС анализ). Пробы были взяты в центре водоёма, на одном из берегов которого имелась зона, затронутая строительством.

Гексановые экстракты, содержащие НОС, из образцов воды получали методом гидродистилляции с использованием аппарата Клевенджера [4]. Метод гидродистилляции с использованием аппарата Клевенджера для извлечения летучих НОС (в том числе входящих в состав эфирного масла растений) официально рекомендован [4; 6]. Данный метод актуален в настоящее время. Дата актуализации метода: 10.10.2019 [5].

Отгонка НОС проводилась из 400 мл нативной воды в аппарате Клевенджера непосредственно в гексан. Полученные гексановые экстракты до хромато-масс-спектрометрического анализа сохраняли в морозильной камере при температуре минус 18 °С. Состав НОС в пробах воды выявляли в гексановых экстрактах на хромато-масс-спектрометрическом комплексе GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu) с квадрупольным масс-анализатором (метод ГХ/МС). Использовали колонку Agilent Technologies HP-5 длиной 30 м, диаметром 0,32 мм с фазой ID 0,25 мкм. Газом-носителем служил гелий. Масс-спектры регистрировали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30–580 m/z) в программированном режиме температур (35° – 3 мин., 2°/мин. до 60° – 3 мин., 2°/мин. до 80° – 3 мин., 4°/мин. до 120° – 3 мин., 5°/мин. до 150° – 3 мин., 15°/мин. до 240° – 10 мин.) с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию выявленных НОС проводили

с использованием библиотек масс-спектров «NIST-2014» и «Wiley». Для более точной идентификации применяли линейные индексы удерживания, рассчитанные по методу [21] с использованием стандартов алканов C7 – C30. Количественный анализ выполняли с использованием бензофенона в качестве внутреннего стандарта.

### Результаты исследований и их обсуждение

#### Общая лимнологическая характеристика обследованного водоёма.

Гидрологические и гидрохимические параметры, определённые с помощью автоматических зондов, представлены в таблице 1. Прозрачность водоёма по диску Секки составила 40 см.

Таблица 1

Температура (t), электропроводность (Эл), минерализация (МН), концентрация растворённого кислорода [O<sub>2</sub>], насыщение кислородом, % [O<sub>2</sub>], рН, окислительно-восстановительный потенциал (Еh), концентрация фикоцианина (ВГА), концентрация хлорофилла а – Хл-а), концентрация аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в исследованном озере

Станция	t, °С	Эл, мкС / см	МН, г / дм <sup>3</sup>	[O <sub>2</sub> ], мг / дм <sup>3</sup>	% насыще- ния [O <sub>2</sub> ]	рН	Еh, мВ	ВГА, мкг / дм <sup>3</sup>	Хл-а, мкг / дм <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг / дм <sup>3</sup>
Поверхность, центр	23.91	295	192	11,5	138,4	8,48	255	0,64	5,31	0,064
Дно, центр	20.25	299	195	3,3	36,5	7,97	260	1,49	1,23	0,061

Степень насыщенности кислородом воды поверхностного слоя воды была высокая (138,4 %, 11,5 мг / дм<sup>3</sup>), в то время как придонные слои были обеднены кислородом. Выявленная концентрация (3,3 мг / дм<sup>3</sup>) находилась за пределами допустимого значения нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, соответствующего 6 мг / дм<sup>3</sup> [17]. Перенасыщенность поверхностного слоя воды кислородом связана с интенсивным процессом фотосинтеза, о чём свидетельствуют высокие значения рН и хлорофилла а. Значительное превышение 100%-го показателя насыщения воды кислородом в поверхностном слое свидетельствует об интенсивном уровне продукционного процесса, характерного для эвтрофного водоёма. В то же время содержание кислорода у дна низкое, что указывает на неблагоприятные условия в придонном слое для рыбного населения. Это обусловлено интенсивным разложением создаваемого в процессе фотосинтеза органического вещества.

Для пресноводных водных объектов фосфор – основной биогенный элемент, обуславливающий их эвтрофирование, выражающееся, в первую очередь, в увеличении первичной продукции за счёт развития фитопланктона. Именно по этой причине его концентрация является одним из базовых показателей при оценке трофического статуса водного объекта. В различных обследованных точках водоёма полученные значения концентрации общего фосфора (в пересчёте на фосфор) укладывались в диапазон 0,062–0,091 мг Р / дм<sup>3</sup>, что

соответствует эвтрофному статусу согласно классификации Карлсона [22] (0,024–0,096 мг Р / дм<sup>3</sup>; эвтрофный тип).

В соответствии с представлениями о классификации трофических типов пресноводных экосистем [7], по значениям концентрации общего фосфора и хлорофилла исследованный водоём также характеризуется как эвтрофный. Следовательно, при повышенной фосфорной нагрузке может образовываться большое количество органического вещества, на окисление которого требуется кислород. Это может приводить к созданию в водоёме условий, неблагоприятных для рыбного населения и других гидробионтов по кислороду, особенно в придонных слоях.

Результаты исследования фитопланктона, представленные в таблице 2, показывают, что в водоёме развивался комплекс, состоящий из зелёных (хлорококковых), криптофитовых и эвгленовых водорослей, характерных для прудового планктона. По биомассе доминировали виды *Monoraphidium sp.*, *Cryptomonas sp.* *Trachelomonas volvocina* Ehrenberg 1833. Для эвтрофных водоёмов биомасса фитопланктона находится в диапазоне 4–16 мг / дм<sup>3</sup> [7]. Таким образом, по величине биомассы фитопланктона (10,79 мг / дм<sup>3</sup>) водоём может быть также охарактеризован как эвтрофный.

Таблица 2

**Состав и количественное развитие основных групп водорослей  
в исследованном водоёме**

	Биомасса, мг / дм <sup>3</sup>	Численность, тыс. кл. / дм <sup>3</sup>
Cryptophyta	4,54	1728
Cyanophyta	0,58	4763
Bacillariophyta	0,11	128
Chlorophyta	4,32	14784
Euglenophyta	1,24	308
Всего	10,79	21711

Значения микробиологических показателей исследованного водоёма представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Общая численность бактериопланктона ( $N_{bac}$ , млн кл. / мл), численность сапрофитных бактерий ( $N_{sb}$ , КОЕ\* / мл) и общих колиформных бактерий ( $N_{cb}$ , КОЕ\* / 100 см<sup>3</sup>) в начале июля 2021 г. в исследованном водоёме**

$N_{bac}$	$N_{sb}$	$N_{cb}$
7,81	214	64

*Примечание:* \*КОЕ – колониеобразующая единица, т. е. отдельная колония микроорганизмов, вырастающая на твёрдой питательной среде.

По количеству бактериопланктона пресноводные водоёмы классифицируются следующим образом: олиготрофный уровень – <1 млн кл. / см<sup>3</sup>, мезотрофный уровень – 1–3 млн кл. / см<sup>3</sup>, эвтрофный уровень – >3 млн кл. / см<sup>3</sup> [9]. Общая численность бактериопланктона (ОЧБ) в исследованном водоёме

составляла 7,81 млн кл. / см<sup>3</sup>, т. е. трофический статус его водных масс может быть определён как эвтрофный. В составе бактериопланктона встречались палочки длиной до 50 мкм и толщиной до 1 мкм, что тоже косвенно подтверждает наличие высоких концентраций легкоокисляемого органического вещества. В некоторое противоречие с данными по ОЧБ вступают данные по небольшому количеству сапрофитных микроорганизмов (214 КОЕ / см<sup>3</sup>), т. к. сапрофитные бактерии адаптированы к высоким концентрациям органического вещества. В водоёме зафиксирован незначительный рост общих колиформных бактерий и термотолерантных колиформных бактерий – 64 и 18 КОЕ / 100 см<sup>3</sup>, соответственно, что значительно ниже пределов, установленных для водоёмов, используемых для зон рекреации (500 КОЕ / 100 см<sup>3</sup> и не более 100 КОЕ / 100 см<sup>3</sup> соответственно) [19], что говорит о достаточно благополучном санитарном состоянии водоёма.

**ГХ / МС анализ.** Во время отбора проб воды на поверхности водоёма была отмечена слабо выраженная плёнка, возможно из пылицы окружающих водоём деревьев. Результаты по содержанию НОС в воде обследованного водоёма представлены в таблице 4. Общий вид хроматограммы представлен на рисунке 1.

Всего обнаружено 11 НОС (табл. 4). Одно соединение (рис. 2) не удалось идентифицировать. Обращает на себя внимание высокое относительное содержание в пробе терпеновых соединений: *o*-сумене, *D*-лимонене,  $\gamma$ -терпине и терпинолена с общим содержанием 0,31 мг/дм<sup>3</sup>, или 86,15 % суммарного содержания НОС (табл. 4). Наиболее вероятной причиной такого их высокого содержания в поверхностном слое воды является попадание их в водоём с пылью деревьев, которая формировала характерную плёнку на поверхности водоёма. Данные соединения не представляют опасности для обитателей водоёма, включая рыбу.

Ряд соединений (*8*-heptadecene, hexadecanoic acid, gamolenic acid) могут быть отнесены к типичным метаболитам-аллелохемикам, указывающим на наличие активных межвидовых взаимодействий в водорослевом сообществе водоёма. Суммарная концентрация всех НОС в воде была не очень высока – 0,3585 мг / дм<sup>3</sup> (табл. 4).

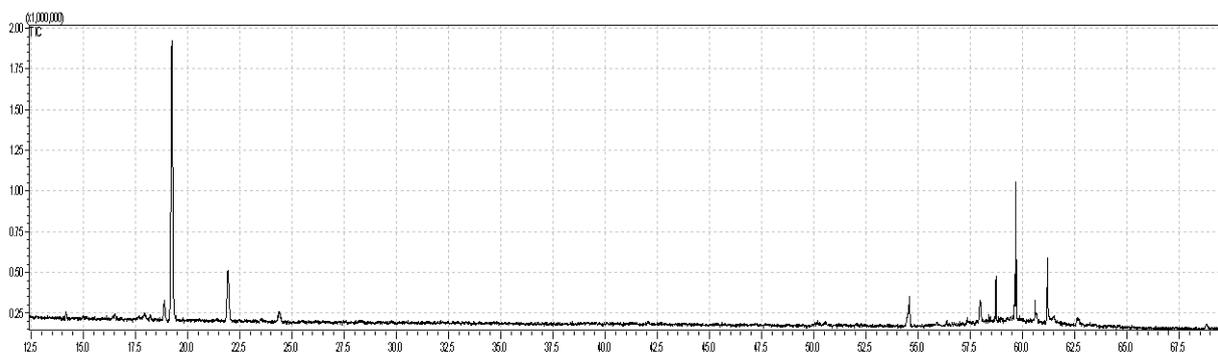


Рис. 1. Общий вид хроматограммы воды обследованного водоёма



Рис. 2. Масс-спектр неидентифицированного соединения с RT = 60,6 мин.

Таблица 4

**Компонентный состав НОС в воде обследованного водоёма: RT – время удерживания; RI – индекс удерживания; % – процентное содержание вещества от суммы всех НОС; С – абсолютное содержание вещества в воде**

Компонент	Формула	RT, мин.	RI	%	С, мг/дм <sup>3</sup>
1-methyl-2-propan-2-ylbenzene; [o-Cymene]	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	18,89	1 040	4,44	0,0159
1-methyl-4-prop-1-en-2-ylcyclohexene; [D-Limonene]	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	19,247	1 049	65,91	0,2363
1-methyl-4-propan-2-ylcyclohexa-1,4-diene; [γ-Terpinen]	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	21,928	1 093	12,22	0,0438
1-methyl-4-propan-2-ylidenecyclohexene; [Terpinolen]	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	24,385	1 114	3,21	0,0115
8-Heptadecene	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	55,948	1 703	0,25	0,0009
Triphenyl phosphate	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	57,97	1 806	4,57	0,0164
Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	59,626	1 963	2,68	0,0096
(6Z,9Z,12Z)-octadeca-6,9,12-trienoic acid; [Gamolenic Acid]	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	60,53	2 055	0,20	0,0007
Неидентифицированное m/z ? [M <sup>+</sup> ], 79 (100)		60,6	2 063	1,23	0,0044
Cresyl diphenylphosphate	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> P	60,652	2 068	1,03	0,0037
(E,7R,11R)-3,7,11,15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol; [Phytol]	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	61,2	2 122	4,27	0,0153
ВСЕГО				100	0,3585

*Примечание:* для некоторых соединений в квадратных скобках указаны тривиальные или наиболее часто употребляемые наименования.

Значительного внимания заслуживает обнаружение в воде водоёма таких соединений, как трифенилфосфат (ТФФ) (рис. 3) и крезилдифенилфосфат (КДФ) (рис. 4).

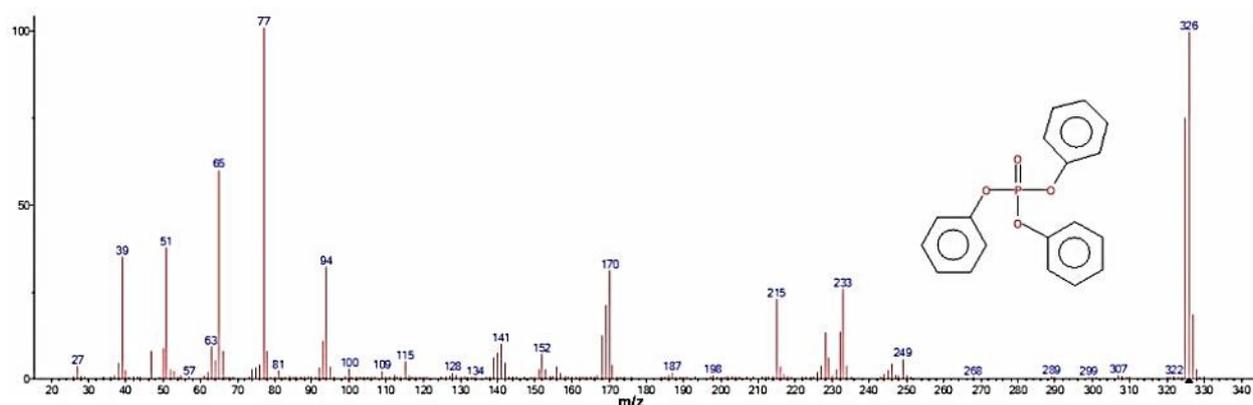


Рис. 3. Масс-спектр и графическая формула ТФФ

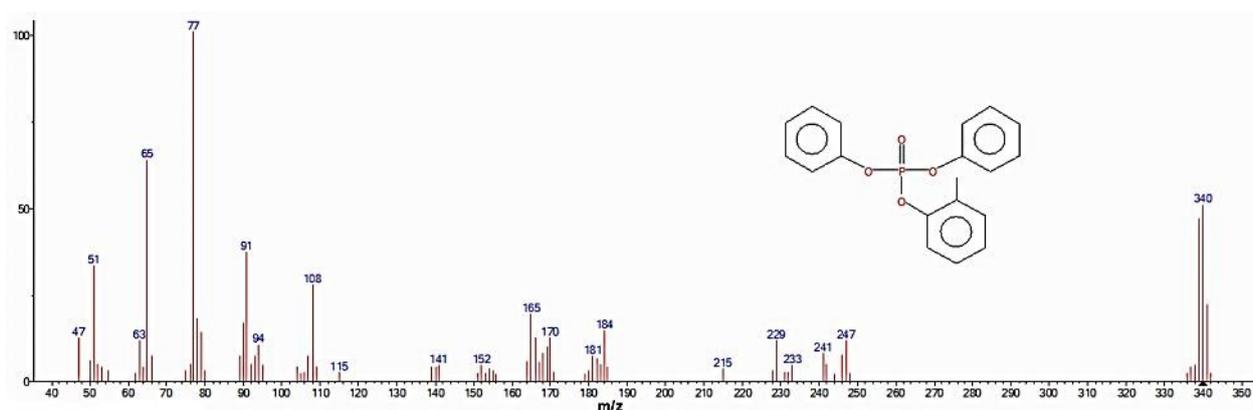


Рис. 4. Масс-спектр и графическая формула КДФ

ТФФ широко используется в качестве антипирена и пластификатора [29]. Он использовался в качестве антипирена (т. е. соединения, замедляющего воспламенение и горение) для различных материалов, включая электронное оборудование, ПВХ, гидравлические жидкости, клеи, лаки для ногтей и литейные смолы. ТФФ также используется в качестве пластификатора в лаках, лаках и гидравлических жидкостях.

ТФФ относится к высокоопасным веществам [16] II класса опасности. При вдыхании вызывает нарушение функций центральной нервной системы. Длительный контакт с кожей вызывает раздражение. В случае длительного контакта с веществом возможны аллергические реакции.

Рекомендуемая ПДК ТФФ в воздухе рабочей зоны –  $1 \text{ мг} / \text{м}^3$  [2], ЛД<sub>50</sub> на крысах –  $100 \text{ мг} / \text{кг}$  [3]. Предположительно, ТФФ является канцерогеном.

ТФФ проявляет низкую острую токсичность при кожном или оральном контакте [30]. Однако всё большее количество исследований связывают воздействие ТФП с токсичностью для репродуктивной системы и развития, нейротоксичностью, нарушением обмена веществ, эндокринными эффектами и генотоксичностью [28; 32]. Также было обнаружено, что ТФФ вызывает значительную эстрогенную активность [27].

ТФФ может присутствовать в окружающей среде в достаточно высоких концентрациях, чтобы оказывать вредное воздействие на окружающую среду [33]. Европейское химическое агентство считает, что ТФФ очень токсичен для водных организмов с потенциально долгосрочными последствиями [31].

Показано, что ТФФ может аккумулироваться у рыб, причём биоаккумуляция зависит от пола, режима питания и метаболической эффективности [26].

Для карася китайского, или золотой рыбки (*Carassius auratus* (Linnaeus, 1758)), смертельная эффективная концентрация за 96 ч  $LC_{50}$  составляет  $0,7 \text{ мг / дм}^3$ , а для канального сомика (*Ictalurus punctatus* (Rafinesque, 1818)) –  $0,42 \text{ мг / дм}^3$  [23]. Для радужной форели (микижа, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum, 1792)) эта величина составляет всего  $0,24\text{--}0,36 \text{ мг / дм}^3$  [23]. Хроническая токсичность (90 дней, рост, смертность, катаракта) проявляется для форели при концентрациях ТФФ выше  $0,0014 \text{ мг / дм}^3$ . 30-дневная хроническая токсичность по росту для форели составляет  $0,055 \text{ мг / дм}^3$ , а по выживаемости –  $0,24 \text{ мг / дм}^3$  [23]. По данным, приведённым в этом же источнике, острая токсичность в отношении различных групп водных беспозвоночных проявляется при концентрациях ТФФ в диапазоне  $0,25\text{--}1,6 \text{ мг / дм}^3$ .

Обнаруженная концентрация ТФФ в исследованной пробе была не очень велика –  $0,0164 \text{ мг / дм}^3$ , но достаточной, чтобы вызвать, в частности у форели, в рассматриваемом водоёме хронические токсические эффекты. Учитывая тот факт, что лососевые, выпускаемые в данный водоём для спортивного рыболовства относятся к особо чувствительным к качеству водной среды рыбам, даже невысокая концентрация ТФФ может оказывать на них крайне неблагоприятное воздействие.

Схожим по своим свойствам с ТФФ является и КДФ. Это вещество в основном используется в качестве антипирена в текстильных покрытиях, в качестве смазочной добавки, в клеях, различных ПВХ, терморезистивных смолах, термопластах и полиуретане. Относимый к фосфорорганическим инсектицидам, КДФ обладает нейротоксичностью [1]. Обнаруженная в воде водоёма концентрация КДФ ( $0,0037 \text{ мг / дм}^3$ ) была существенно ниже, чем концентрация ТФФ, но, тем не менее, существенно выше предсказанной региональной концентрации этого соединения для поверхностных вод ( $0,00011 \text{ мг / дм}^3$ ) [24], что говорит о сверхнормативном его поступлении в обследованный водоём. Это же справедливо и в отношении ТФФ.

Для японской оризии, или японской медаки (*Oryzias latipes* (Temminck & Schlegel, 1846)), смертельная эффективная концентрация КДФ за 96 ч  $LC_{50}$  составила  $1,3 \text{ мг / дм}^3$ , а для данио-рерио, или брахиданио-рерио (*Danio rerio* (F. Hamilton, 1822)), –  $10 \text{ мг / дм}^3$  [24]. Данные по хронической токсичности КДФ отсутствуют, однако можно предположить, что токсические эффекты КДФ будут сходны с ТФФ.

Таким образом, присутствие данных соединений (ТФФ и КДФ) в воде обследованного водоёма является потенциально опасным для рыбного населения и других гидробионтов.

**Заключение.** Исследования показали, что обследованный водоём относится к эвтрофному типу и может считаться типичным для Ленинградской области. В подобных водоёмах происходит интенсивное создание органического вещества фитопланктоном. В случае использования таких водоёмов для целей аквакультуры и спортивного рыболовства их трофический эвтроф-

ный статус может поддерживаться за счёт внесения в водоём кормов для рыб. Высокое содержание органического вещества может приводить к формированию неблагоприятных кислородных условий в придонном слое.

Проведённые ГХ/МС исследования показали, что другим негативным фактором для малых водоёмов Ленинградской области и Санкт-Петербурга является возможность периодического поступления в них с прилегающих территорий, где ведётся хозяйственная деятельность, высокотоксичных соединений, таких как трифенилфосфат и крезилдифенилфосфат (как показано на изученном нами водоёме), которые могут приводить к развитию токсических эффектов у обитающих в водоёме рыб и водных беспозвоночных.

Масштабность присутствия ТФФ и КДФ в воде малых водоёмов Ленинградской области и Санкт-Петербурга на настоящий момент не ясна, так как мониторинг распространения этих веществ не проводится. Необходимо более широкое обследование водоёмов на предмет выявления в них ТФФ и КДФ, а также других опасных органических загрязнителей.

#### *Список литературы*

1. Гигиенические критерии состояния окружающей среды 63. Фосфорорганические инсектициды. Общее введение // Совместное издание Программы ООН по окружающей среде, Международной организации труда и Всемирной организации здравоохранения. Всемирная организация здравоохранения. – Женева, 1990. – 170 с.

2. ГОСТ 12.1.005-76. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293792/4293792530.pdf>.

3. ГОСТ 12.1.00-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2). – URL: <https://docs.cntd.ru/document/5200233>.

4. ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. – Москва : Изд-во стандартов, 1980. – 31 с.

5. ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. – URL: <https://meganorm.ru/Index/30/30604.htm>.

6. Государственная Фармакопея СССР. – Изд. 11. – 1987. – Вып. 1. – 335 с.

7. Китаев, С. П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов / С. П. Китаев. – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2007. – 395 с.

8. Китаев, С. П. Экологические основы биопродуктивности озёр разных природных зон / С. П. Китаев. – Москва, 1984. – 207 с.

9. Копылов, А. И. Микробиологические индикаторы эвтрофирования пресных водоёмов / А. И. Копылов, Д. Б. Косолапов // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем : сб. мат-лов Междунар. конф. (Санкт-Петербург, 23–27 окт. 2007 г.). – Санкт-Петербург, 2007. – С. 176–181.

10. Кузнецов, С. И. Методы изучения водных микроорганизмов / С. И. Кузнецов, Г. А. Дубинина. – Москва : Наука, 1989. – 285 с.

11. Курашов, Е. А. Экосистема Ладожского озера: современное состояние и тенденции ее изменения в конце XX – начале XXI в. / Е. А. Курашов, М. А. Барбашова, Д. С. Дудакова, Л. Л. Капустина, Г. Г. Митрукова, А. Г. Русанов, Д. Г. Алешина, И. В. Иофина, Е. В. Протопопова, Н. В. Родионова, М. С. Трифонова // Биосфера. – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 66–121. – DOI: <http://dx.doi.org/10.24855/biosfera.v10i2.439>.

12. Ленинградская область для жизни. – URL: <https://lenoblinvest.ru/leningradskaya-oblast-dlya-zhizni/>.
13. Массовая концентрация фосфора общего и фосфора валового в водах. Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. – Ростов-на-Дону : Росгидромет : ГХИ, 2019. – 28 с.
14. Массовая концентрация фосфатного фосфора в водах. Методика измерений фотометрическим методом. – Ростов-на-Дону : Росгидромет, ГХИ, 2019. – 31 с.
15. МУК 4.2.1884-04–2004. Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов. – Москва : Изд-во стандартов, 2004. – 41 с.
16. ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (пдк) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы / Минздрав России. – Москва, 1998. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data1/5/5744/index.htm#i33098>.
17. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения : Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. N 552 (с изменениями и дополнениями). – Москва, 2020. – 217 с.
18. Рыбохозяйственный комплекс. – URL: <https://agroprom.lenobl.ru/ru/o-komitete/napravleniya-deyatelnosti/rybohozyajstvennyj-kompleks>.
19. СанПиН 2.1.5.980-00. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. – Москва : Изд-во стандартов, 2001. – 18 с.
20. Схема комплексного использования и охраны водных объектов бассейна реки Нева. Книга 1. Общая характеристика речного бассейна. – 2015. – URL: [http://www.nord-west-water.ru/upload/information\\_system\\_18/3/2/8/item\\_32845/information\\_items\\_property\\_7374.pdf](http://www.nord-west-water.ru/upload/information_system_18/3/2/8/item_32845/information_items_property_7374.pdf).
21. Ткачев, А. В. Исследование летучих веществ растений / А. В. Ткачев. – Новосибирск : Офсет, 2008. – 969 с.
22. Carlson, R. E. Estimating Trophic State / R. E. Carlson // LakeLine. – 2007. – Vol. 27, № 1 – P. 25–28.
23. Environmental risk evaluation report: Triphenyl phosphate (CAS no. 115-86-6) / Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury. – Bristol, 2009a. – 140 p.
24. Environmental risk evaluation report: Cresyl diphenyl phosphate (CAS no. 26444-49-5) / Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury. – Bristol, 2009b. – 99 p.
25. Hobbie, L. E. Use of nucleopore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy / L. E. Hobbie, R. I. Daley, S. Jasper // Appl. and Environ. Microb. – 1977. – Vol. 33 (5). – P. 1225–1228.
26. Hou, R. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research / R. Hou, Y. Xu, Z. Wang // Chemosphere. – 2016. Vol. 153. – P. 78–90. – DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.03.003.
27. Krivoshev, B. V. Assessing in-vitro estrogenic effects of currently-used flame retardants / B. V. Krivoshev, F. Dardenne, A. Covaci, R. Blust, S. J. Husson // Toxicology in Vitro. – 2016. – Vol. 33. – P. 153–162. DOI: [10.1016/j.tiv.2016.03.006](https://doi.org/10.1016/j.tiv.2016.03.006).
28. Mendelsohn, E. Nail polish as a source of exposure to triphenyl phosphate / E. Mendelsohn, A. Hagopian, K. Hoffman, C. M. Butt, A. Lorenzo, J. Congleton, T. F. Webster, H. M. Stapleton // Environment International. – 2016. – Vol. 86. – P. 45–51. – DOI: [10.1016/j.envint.2015.10.005](https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.005).

29. Stapleton, H. M. Detection of Organophosphate Flame Retardants in Furniture Foam and U.S. House Dust / H. M. Stapleton, S. Klosterhaus, S. Eagle, J. Fuh, J. D. Meeker, A. Blum, T. F. Webster // *Environmental Science & Technology*. – 2009. – Vol. 43 (19). – P. 7490–7495.

30. Svara, J. Phosphorus Compounds. Organic / J. Svara, N. Weferling, T. Hofmann // Wiley Online Library. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. – Doi: 10.1002/14356007.a19\_545.pub2.

31. Triphenyl phosphate – Substance Information. – URL: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.003.739> (дата обращения: 15.10.2021).

32. Zhang, Q. Thyroid hormone-disrupting activity and ecological risk assessment of phosphorus-containing flame retardants by in vitro, in vivo and in silico approaches / Q. Zhang, C. Ji, X. Yin, L. Yan, M. Lu, M. Zhao // *Environmental Pollution*. – 2016. – Vol. 210. – P. 27–33. – DOI: [10.1016/j.envpol.2015.11.051](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.051).

33. Zhang, Q. Potential Estrogenic Effects of Phosphorus-Containing Flame Retardants / Q. Zhang, M. Lu, X. Dong, C. Wang, C. Zhang, W. Liu, M. Zhao // *Environmental Science & Technology*. – 2014. – Vol. 48 (12). – P. 6995–7001. – DOI: [10.1021/es5007862](https://doi.org/10.1021/es5007862).

### **References**

1. Gigiyenicheskiye kriterii sostoyaniya okruzhayushchey sredy 63. Fosfororganicheskiye insektitsidy. Obshcheye vvedeniye [Hygienic criteria for the state of the environment, 63. Organophosphate insecticides. General introduction]. *Sovmestnoye izdaniye Programmy OON po okruzhayushchey srede, Mezhdunarodnoy organizatsii truda i Vsemirnoy organizatsii zdravookhraneniya. Vsemirnaya organizatsiya zdravookhraneniya* [Joint publication by the United Nations Environment Program, the International Labor Organization and the World Health Organization. World Health Organization]. Geneva, 1990, 170 pp.

2. GOST 12.1.005-76. *Vozdukh rabochey zony. Obshchiye sanitarno-gigiyenicheskiye trebovaniya. Pereizdaniye. Dekabr' 1985 g.* [GOST 12.1.005-76. Work area air. General sanitary and hygienic requirements. Reissue. December 1985]. Available at: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293792/4293792530.pdf> (Accessed: 17.10.2021).

3. GOST 12.1.00-76. *Sistema standartov bezopasnosti truda (SSBT). Vrednyye veshchestva. Klassifikatsiya i obshchiye trebovaniya bezopasnosti (s Izmeneniyami N 1, 2)* [GOST 12.1.00-76. Occupational safety standards system (SSBT). Harmful substances. Classification and general safety requirements (with Amendments N 1, 2)]. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/5200233> (Accessed: 17.10.2021).

4. GOST 24027.2-80. *Syre lekarstvennoye rastitelnoye. Metody opredeleniya vlazhnosti, sodержaniya zoly, ekstraktivnykh i dubil'nykh veshchestv, efirnogo masla* [GOST 24027.2-80. Herbal medicinal raw materials. Methods for determination of moisture content, ash content, extractive and tannins, essential oil]. Moscow, Publishing house of standards, 1980, 31 p.

5. GOST 24027.2-80. *Syre lekarstvennoye rastitelnoye. Metody opredeleniya vlazhnosti, sodержaniya zoly, ekstraktivnykh i dubil'nykh veshchestv, efirnogo masla* [GOST 24027.2-80. Herbal medicinal raw materials. Methods for determination of moisture content, ash content, extractive and tannins, essential oil]. Available at: <https://meganorm.ru/Index/30/30604.htm> (Accessed: 17.10.2021).

6. *Gosudarstvennaya Farmakopeya SSSR* [State Pharmacopoeia of the USSR]. 11<sup>th</sup> ed., iss. 1, 1987, 335 p.

7. Kitayev, S. P. *Osnovy limnologii dlya gidrobiologov i ikhtiologov* [Fundamentals of Limnology for Hydrobiologists and Ichthyologists]. Petrozavodsk, Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences Publ. House, 2007, 395 p.

8. Kitayev, S. P. *Ekologicheskiye osnovy bioproduktivnosti ozer raznykh prirodnykh zon* [Ecological bases of biological productivity of lakes of different natural zones]. Moscow, 1984, 207 p.

9. Kopylov, A. I., Kosolapov, D. B. Mikrobiologicheskiye indikatory evtrofirovaniya presnykh vodoyomov [Microbiological indicators of freshwater eutrophication]. *Bioindikatsiya v monitoringe presnovodnykh ekosistem* [Bioindication in the monitoring of freshwater ecosystems]. St. Petersburg, 2007, pp. 176–181.

10. Kuznetsov, S. I. Dubinina, G. A. *Metody izucheniya vodnykh mikroorganizmov* [Methods for studying aquatic microorganisms]. Moscow, Nauka Publ. House, 1989, 285 p.

11. Kurashov, E. A., Barbashova, M. A., Dudakova, D. S. et al. *Ekosistema Ladozhskogo ozera: sovremennoye sostoyaniye i tendentsii ee izmeneniya v kontse XX – nachale XXI v.* [The ecosystem of Lake Ladoga: current state and trends of its change in the late XX – early XXI century]. *Biosfera* [Biosphere], 2018, vol. 10, no 2, pp. 66–121. DOI: <http://dx.doi.org/10.24855/biosfera.v10i2.439>.

12. *Leningradskaya oblast dlya zhizni* [Leningrad region for life]. Available at: <https://lenoblinvest.ru/leningradskaya-oblast-dlya-zhizni/> (Accessed: 17.10.2021).

13. *Massovaya kontsentratsiya fosfora obshchego i fosfora valovogo v vodakh. Metodika izmereniy fotometricheskim metodom posle okisleniya persulfatom kaliya* [Mass concentration of total phosphorus and total phosphorus in waters. Photometric measurement technique after oxidation with potassium persulfate]. Rostov-on-Don, Roshydromet Publ. House, FGBU "GKHI" Publ. House, 2019, 28 p.

14. *Massovaya kontsentratsiya fosfatnogo fosfora v vodakh. Metodika izmereniy fotometricheskim metodom* [Mass concentration of phosphate phosphorus in waters. Photometric measurement technique]. Rostov-on-Don, Roshydromet Publ. House, FGBU "GKHI" Publ. House, 2019, 31 p.

15. *MUK 4.2.1884-04-2004. Sanitarno-mikrobiologicheskiy i sanitarno-parazitologicheskiy analiz vody poverkhnostnykh vodnykh obektov* [MUK 4.2.1884-04-2004. Sanitary-microbiological and sanitary-parasitological analysis of surface water bodies.]. Moscow, Publishing house of standards, 2004, 41 p.

16. *Predelno dopustimyye kontsentratsii (PDK) vrednykh veshchestv v vozdukhke rabochey zony. Gigiyenicheskiye normativy. GN 2.2.5.686-98* [Maximum permissible concentration (MPC) of harmful substances in the air of the working area. Hygienic standards. GN 2.2.5.686-98]. Ministry of Health of Russia, Moscow, 1998. Available at: <https://files.stroyinf.ru/Data1/5/5744/index.htm#i33098> (Accessed: 17.10.2021).

17. *Prikaz Ministerstva selskogo khozyaystva RF ot 13 dekabrya 2016 g. N 552 "Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh obektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predelno dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh obektov rybokhozyaystvennogo znacheniya" (s izmeneniyami i dopolneniyami)* [Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 N 552 "On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies" (with amendments and additions)]. Moscow, 2020, 217 p.

18. *Rybokhozyaystvennyy kompleks* [Fisheries complex]. Available at: <https://agroprom.lenobl.ru/ru/o-komitete/napravleniya-deyatelnosti/rybohozyajstvennyj-kompleks> (Accessed: 17.10.2021).

19. *SanPiN 2.1.5.980-00. Vodootvedeniye naseleennykh mest, sanitarnaya okhrana vodnykh obektov. Gigiyenicheskiye trebovaniya k okhrane poverkhnostnykh vod* [SanPiN 2.1.5.980-00. Water disposal of populated areas, sanitary protection of water bodies. Hygienic requirements for the protection of surface waters]. Moscow, Publishing house of standards, 2001, 18 p.

20. *Skhema kompleksnogo ispolzovaniya i okhrany vodnykh obektov basseyna reki Neva. Kniga 1. Obshchaya kharakteristika rechnogo basseyna. 2015* [Scheme of the integrated use and protection of water bodies in the Neva River basin. Book 1. General characteristics of the river basin. 2015]. Available at: [http://www.nord-west-water.ru/upload/information\\_system\\_18/3/2/8/item\\_32845/information\\_items\\_property\\_7374.pdf](http://www.nord-west-water.ru/upload/information_system_18/3/2/8/item_32845/information_items_property_7374.pdf) (Accessed: 17.10.2021).

21. Tkachev, A. V. *Issledovaniye letuchikh veshchestv rasteniy* [Study of plant volatiles]. Novosibirsk, Offset Publ. House, 2008, 969 p.
22. Carlson, R. E. Estimating Trophic State. *LakeLine*, 2007, vol. 27, no 1, pp. 25–28.
23. *Environmental risk evaluation report: Triphenyl phosphate (CAS no. 115-86-6)*. Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury. Bristol, 2009, 140 p.
24. *Environmental risk evaluation report: Cresyl diphenyl phosphate (CAS no. 26444-49-5)*. Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury. Bristol, 2009, 99 p.
25. Hobbie, L. E., Daley, R. I., Jasper, S. Use of nucleopore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy. *Appl. and Environ. Microb.*, 1977, vol. 33 (5), pp. 1225–1228.
26. Hou, R., Xu, Y., Wang, Z. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research. *Chemosphere*, 2016, vol. 153, pp. 78–90. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2016.03.003](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.003).
27. Krivoshiev, B. V., Dardenne, F., Covaci, A., Blust, R., Husson, S. J. Assessing in-vitro estrogenic effects of currently-used flame retardants. *Toxicology in Vitro*, 2016, vol. 33, pp. 153–162. DOI: [10.1016/j.tiv.2016.03.006](https://doi.org/10.1016/j.tiv.2016.03.006).
28. Mendelsohn, E., Hagopian, A., Hoffman, K., Butt, C. M., Lorenzo, A., Congleton, J., Webster, T. F., Stapleton, H. M. Nail polish as a source of exposure to triphenyl phosphate. *Environment International*, 2016, vol. 86, pp. 45–51. DOI: [10.1016/j.envint.2015.10.005](https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.005).
29. Stapleton, H. M., Klosterhaus, S., Eagle, S., Fuh, J., Meeker, J. D., Blum, A., Webster, T. F. Detection of Organophosphate Flame Retardants in Furniture Foam and U.S. House Dust. *Environmental Science & Technology*, 2009, vol. 43 (19), pp. 7490–7495.
30. Svara, J., Weferling, N., Hofmann, T. Phosphorus Compounds. Organic. *Wiley Online Library*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. DOI: [10.1002/14356007.a19\\_545.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a19_545.pub2).
31. *Triphenyl phosphate – Substance Information*. ECHA. Echa.Europa.Eu. Available at: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.003.739> (Accessed: 17.10.2021).
32. Zhang, Q., Ji, C., Yin, X., Yan, L., Lu, M., Zhao, M. Thyroid hormone-disrupting activity and ecological risk assessment of phosphorus-containing flame retardants by in vitro, in vivo and in silico approaches. *Environmental Pollution*, 2016, vol. 210, pp. 27–33. DOI: [10.1016/j.envpol.2015.11.051](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.051).
33. Zhang, Q., Lu, M., Dong, X., Wang, C., Zhang, C., Liu, W., Zhao, M. Potential Estrogenic Effects of Phosphorus-Containing Flame Retardants. *Environmental Science & Technology*, 2014, vol. 48 (12), pp. 6995–7001. DOI: [10.1021/es5007862](https://doi.org/10.1021/es5007862).