

УДК: 504.746.064.36:632.95(262.54)

ДИАГНОСТИКА СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОМ ПРИ ПЕСТИЦИДНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

© 2013 г. С. И. Катаскова, О. А. Зинчук, Л. А. Бугаев

Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства,

Ростов-на-Дону, 344002

E-mail: buhayov@list.ru

Поступила в редакцию 14.10.2013 г.

Проведено исследование по определению остаточных количеств пестицидов в воде прибрежной зоны Таганрогского залива в осенний сезон 2009 г. На основе аддитивного подхода к комплексной оценке воздействия пестицидов на компоненты водной экосистемы проведена теоретическая оценка опасности пестицидного загрязнения для гидробионтов различных трофических уровней.

Ключевые слова: пестициды, предельно допустимая концентрация, высокоэффективная жидкостная хроматография, действующие вещества, пестицидное загрязнение, токсикология.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях интенсивного роста количества пестицидов, внедряемых в сельское хозяйство, проблема разработки методов ускоренной оценки их токсичности приобретает особую актуальность. Для эффективной охраны водных объектов и их биологических ресурсов от пестицидного загрязнения необходима адекватная информация не только о качественном и количественном составе пестицидов, поступающих в водные экосистемы, но и о характере и степени их влияния на водные биоценозы.

Система контроля качества водной среды при пестицидном загрязнении рыбохозяйственных водоемов основана на определении количества пестицидов, присутствующих в воде, и сопоставлении этих величин с величиной предельно допустимой концентрации (ПДК), т. е. с уровнем загрязнения, который не оказывает никакого негативного воздействия на любое из биологических звеньев водной экосистемы. Загрязнение водных объектов, выраженное в количествах ПДК, говорит только о превышении норматива (т. е. о превышении допустимой границы) и никакой информации о состоянии живых объектов, водных биоценозов в водоеме не дает. В связи с этим цель исследования — выявление степени опасности присутствующих в воде токсикантов (обнаруженных в воде Таганрогского залива) с использованием критериев токсичности каждого пестицида для гидробионтов разных трофических уровней.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Пробы воды были отобраны вдоль всего побережья Таганрогского залива в период 08.10–15.10.2009 г. Отбор проб воды проводили в соответствии с МУ 2051–79 (1979) в поверхностном горизонте до 50 см. Пробы воды хранили до осуществления химического анализа в темном прохладном (4–10°C) месте не более 10 сут.

Химический анализ предусматривал количественное определение содержания пестицидов в воде с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Экстрагирование действующих веществ пестицидов из образцов проводили органическим растворителем (дихлорметаном или метиленом хлористым). Полученные экстракты хроматографировали на жидкостном хроматографе (Applied Biosystems, США) с ультрафиолетовым детектором, снабженным дегазатором и термостатом колонки. Условия хроматографирования были следующие: колонка 4,6×150 мм Reprosil-PUR ODS-3,5 мкм (Элсико, Россия); рабочая длина волны – 230 нм; термостатирование – 40°C; подвижная фаза: ацетонитрил 0,005 М ортофосфорная кислота в соотношении 3:2 (по объему) в изократическом режиме; скорость потока 0,6 мл/мин; объем вводимого в хроматограф экстракта пробы – 10 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Многолетние работы по нормированию пестицидов для воды рыбохозяйственных водосмлов позволили накопить достаточный материал для токсикологической оценки пестицидного загрязнения водных объектов, где токсикометрические параметры (летальные концентрации ЛК₁₆, ЛК₅₀, ЛК₁₀₀ и минимальные физиолого-биохимические нарушения тест-организма ЭК₁₆) являются обязательным тестом для представителей всех звеньев трофической цепи. В модельном водоеме токсическое действие каждого пестицида оценивается минимум на восьми наиболее чувствительных тест-объектах (разных трофических уровней) по 32–58 тест-функциям, в итоге определяется 80–120 тест-параметров (Методические рекомендации ..., 1998), на основании которых в конечном результате выводится ПДК – величина, не оказывающая отрицательного влияния на режим среды и состояние ее обитателей.

Величина ПДК определяется по недеиствующей концентрации для слабого звена и стабильности пестицида с учетом коэффициента запаса. Для каждого исследованного тест-организма трофического звена пороговые (ЭК₁₆) и летальные концентрации (ЛК) пестицида являются величинами фиксированными, стабильными.

Зная качественный и количественный составы загрязнения водной среды, тест-параметры, полученные при разработке норматива (ПДК), могут иметь диагностическое и прогностическое значение в экспрессном мониторинге загрязнения теми или иными ксенобиотиками природного рыбохозяйственного водоема. Принцип анализа основан на сопоставлении величины загрязнения и экспериментально установленных токсических концентраций, при которых происходят физиолого-биохимические нарушения у гидробионтов, и концентраций, при которых наступает гибель организмов (отчетные данные).

В таблице представлены токсикометрические параметры пестицидов, обнаруженные в воде в ходе проведения исследования.

Судя по величинам токсических концентраций пестицидов (ЭК, ЛК), видно, что порог чувствительности гидробионтов разных трофических уровней к одному и тому же пестициду неодинаков. Разброс величин токсикометрических параметров между звеньями трофической цепи может составлять 2–3 порядка. Для каждого пестицида свое лимитирующее звено.

Для описания экотоксикологического состояния среды обитания в Таганрогском заливе был проведен анализ пестицидного загрязнения на каждой отдельной станции отбора проб.

Таганрогский залив, рядом с устьем р. Кагальник (станция 1). В пробе воды, отобранной на станции, было обнаружено 5 пестицидов: дикамба – 0,00077, римсульфурон – 0,00034, имидаклоприд – 0,00944, тиабендазол – 0,00109 и ципроконазол – 0,00006 мг/л. Сумма концентраций всех обнаруженных пестицидов (Σ) составила 0,0117 мг/л.

Сравнение концентраций, обнаруженных в природном водоеме, с токсикометрическими показателями соответствующих пестицидов показывает, что, если рассматривать вещества в отдельности, они не представляют опасности для гидробионтов всех звеньев трофической цепи. Концентрации, при которых начинаются минимальные физиолого-биохимические нарушения у гидробионтов, превышают величины загрязнения на несколько порядков, т.е. порог токсического действия пестицидов больше величины загрязнения.

Однако загрязнение водного объекта состоит из нескольких пестицидов одновременно. Литературные данные свидетельствуют, что комбинированный эффект активных ингредиентов главным образом является аддитивным и может быть определен по токсикологическим характеристикам отдельных составляющих компонентов, допуская аддитивный характер их взаимодействия.

Исходя из вышеизложенного, общая величина загрязнения в устье р. Кагальник составляет $\Sigma = 0,0117$ мг/л. Суммарную величину загрязнения сравниваем с токсикометрическими параметрами тиабендазола как самого токсичного пестицида, эффект которого может усиливаться при аддитивном воздействии ядов. Сопоставление показало, что загрязнение водной среды в суммарной концентрации не влияет ни на один гидрохимический показатель, так как зона действия тиабендазола на биологические системы $\geq 0,014$ мг/л. Таким образом, суммарная величина загрязнения (0,0117 мг/л) безвредна для гидробионтов.

Таганрогский залив, село Маргаритово (станция 2). На текущей станции было обнаружено 10 пестицидов в следующих концентрациях: дикамба – 0,00068, римсульфурон – 0,00044, имидаклоприд – 0,01018, тиабендазол – 0,00269, ленашил – 0,00094, метрибузин – 0,00017, ципроконазол – 0,00044, этофумесат – 0,00095, тебуконазол – 0,00003, фамоксадон – 0,00099 мг/л, $\Sigma = 0,0175$ мг/л.

Сравнение обнаруженных концентраций с данными, приведенными в таблице, показывает, что величины количества пестицидов, присутствующих в воде станции, при изолированном воздействии не могут оказывать отрицательного влияния на гидрохимический режим водоема и гидробионтов всех звеньев трофической цепи в связи с тем, что недействующие концентрации пестицидов намного превышают величины загрязнения, не говоря уже о пороговых.

Определение токсичности среды рассматривается по наиболее токсичным компонентам смеси – тиабендазолу и фамоксадону. Анализ гидробиологических показателей токсичности свидетельствует, что концентрация «загрязнения» 0,0175 мг/л может оказывать негативное влияние на ихтиофауну и микроводоросли. Для гидробионтов остальных звеньев трофической цепи данная величина загрязнения безвредна.

Таганрогский залив, район гирла Миусского лимана (станция 3). В прибрежной зоне станции обнаружено 5 пестицидов: имидаклоприд – 0,01166,

Токсикологическая характеристика обнаруженных в воде пестицидов
Toxicological characterization of detected pesticides in water

Пестицид / ПДК, мг/л	Трофические звенья (тест-объекты)	Концентрации, мг/л				
		недействующие (NOEC)	пороговые (min физиолого-биохимические нарушения, ЭК ₁₀)	ЛК ₁₀	ЛК ₅₀	ЛК ₁₀₀
Дикамба / 50	Гидрохимия	150,000	>150,000			
	Сапрофитная микрофлора	150,000	>150,000			
	Микроводоросли	100,000	200,000	137,000	274,000	1467,000
	Высшая водная растительность	–	–	–	–	–
	Зоопланктон	50,000	100,000	51,500	187,000	738,500
	Ихтиофауна: – икра – предличинки – рыба	– 50,000 50,000	– 100,000 100,000	1380,000 262,000 100,000	2214,000 415,000 –	3551,0 613,0 –
Римсульфурон / 5	Зообентос	–	–	–	–	–
	Гидрохимия	5,000	10,000			
	Сапрофитная микрофлора	5,000	10,000			
	Микроводоросли	50,000	100,000	170,000	521,700	1129,800
	Высшая водная растительность	10,000	50,000	81,600	414,600	1663,300
	Зоопланктон	10,600	21,300	26,200	55,300	170,400
Имидаклоприд / 1	Ихтиофауна: – икра – предличинки – рыба	100,000 100,000 200,000	250,000 250,000 400,000	>1000,000 625,000 >1000,000	>1000,000 795,970 >1000,000	>1000,0 1000,000 >1000,000
	Зообентос	100,000	250,000	377,500	567,500	945,000
	Гидрохимия	1,000	5,000			
	Сапрофитная микрофлора	1,000	3,000			
	Микроводоросли	35,000	70,000	73,500	121,200	265,000

Продолжение таблицы

Пестицид / ПДК, мг/л	Трофические звенья (тест-объекты)	Концентрации, мг/л				
		недействующие (NOEC)	пороговые (min физиолого-биохимические нарушения, ЭК ₁₀)	ЛК ₁₀	ЛК ₅₀	ЛК ₁₀₀
Имидаклоприд / I	Высшая водная растительность	—	—	—	—	—
	Зоопланктон	1,000	15,000	41,100	64,500	87,900
	Ихтиофауна:					
	– икра	15,990	33,630	33,630	70,710	148,670
	– предличинки	10,000	25,000	65,270	80,630	99,620
Тиабендазол / 0,0005	– рыба	25,000	75,000	—	—	—
	Зообентос	25,000	50,000	143,500	221,000	298,500
	Гидрохимия	0,500	—	—	—	—
	Сапрофитная микрофлора	0,500	—	—	—	—
	Микроводоросли	3,200	20,000	—	—	—
Ципроконазол / 0,007	Высшая водная растительность	—	—	—	—	—
	Зоопланктон	0,042	>0,042	0,087	0,450	—
	Ихтиофауна:					
	– икра	—	—	—	—	—
	– предличинки	—	—	—	—	—
Ципроконазол / 0,007	– рыба	—	0,014	—	0,550– 14,000	—
	Зообентос	—	—	—	0,260	—
	Гидрохимия	1,000	5,000	—	—	—
	Сапрофитная микрофлора	1,000	3,000	—	—	—
	Микроводоросли	0,080	0,400	1,560	28,400	—
Ципроконазол / 0,007	Высшая водная растительность	—	—	—	—	—
	Зоопланктон	0,050	0,100	0,490	7,350	37,750

Продолжение таблицы

Пестицид / ПДК, мг/л	Трофические звенья (тест-объекты)	Концентрации, мг/л				
		недействующие (NOEC)	пороговые (min физиолого-биохимические нарушения, ЭК ₁₀)	летальные		
				ЛК ₁₀	ЛК ₅₀	ЛК ₁₀₀
Ципроконазол / 0,007	Ихтиофауна:					
	– икра	0,100	1,000	1,150	9,490	78,560
	– предличинки	0,010	0,100	0,570	5,480	28,80
	– рыба	0,100	1,000	–	18,900	–
	Зообентос	1,000	5,000	3,800	17,500	59,800
Леназол / 1	Гидрохимия	5,000	10,000			
	Сапрофитная микрофлора	5,000	10,000			
	Микроводоросли	4,000	20,000	>100,000	>100,000	>100,000
	Высшая, водная растительность	10,000	50,000	288,000	708,000	1020,000
	Зоопланктон	1,000	5,000	20,400	64,500	349,500
	Ихтиофауна:					
	– икра	10,000	50,000	85,390	173,330	490,040
	– предличинки	10,000	50,000	178,340	372,640	1101,380
	– рыба	200,000	400,000	426,400	616,360	1287,890
	Зообентос	500,000	747,500	747,500	1030,000	1600,000
Метрибузин / 0,5	Гидрохимия	0,500	1,000			
	Сапрофитная микрофлора	0,500	1,000			
	Микроводоросли	0,500	2,500	17,600	74,000	177,000
	Высшая, водная растительность	0,600	1,2500	1,640	3,620	17,200
	Зоопланктон	2,500	5,000	6,200	12,200	40,000
	Ихтиофауна:					
	– икра	5,000	10,000	21,370	117,940	370,660
	– предличинки	25,000	50,000	55,970	72,380	100,000
	– рыба	12,500	25,000	43,750	69,500	116,750
	Зообентос	5,000	10,000	19,100	31,400	55,900
	Гидрохимия	0,100	0,500			

Продолжение таблицы

Пестицид / ПДК, мг/л	Трофические звенья (тест-объекты)	Концентрации, мг/л				
		недействующие (NOEC)	пороговые (min физиолого-биохимические нарушения, ЭК ₁₀)	ЛК ₁₀	ЛК ₅₀	ЛК ₁₀₀
Этофумесат / 0,007	Сапрофитная микрофлора	0,100	0,500			
	Микроводоросли	0,020	0,200	1,170	4,520	19,100
	Высшая водная растительность	1,000	10,000	43,600	80,000	154,000
	Зоопланктон	0,010	0,100	0,135	0,462	1,580
	Ихтиофауна:					
	– икра	3,000	3,680	3,680	7,200	8,700
	– предличинки	0,100	1,000	1,140	2,150	4,280
	– рыба	0,010	0,100	0,100	0,620	3,710
	Зообентос	10,000	15,000	14,400	22,000	37,500
	Гидрохимия	5,000	10,000			
Тebuконазол / 0,1	Сапрофитная микрофлора	0,500	1,000			
	Микроводоросли	0,100	0,410	0,410	6,060	80,200
	Высшая, водная растительность	–	–	–	–	–
	Зоопланктон	0,100	0,200	0,660	1,600	3,580
	Ихтиофауна:					
	– икра	10,000	25,000	14,050	26,250	45,750
	– предличинки	1,000	5,000	2,000	5,180	8,360
	– рыба	0,500	1,000	3,400	5,600	9,300
	Зообентос	5,000	10,000	9,190	15,320	16,980
	Гидрохимия	0,050	0,100			
Фамоксадон / 0,007	Сапрофитная микрофлора	0,500	1,000			
	Микроводоросли	0,012	0,025	EC ₁₀ = 0,028	EC ₅₀ = 0,107	–
	Высшая водная растительность	–	–	–	–	–
	Зоопланктон	0,010	0,100	0,086	0,188	0,395

Окончание таблицы

Пестицид / ПДК, мг/л	Трофические звенья (тест-объекты)	Концентрации, мг/л				
		недействующие (NOEC)	пороговые (min физиолого-биохимические нарушения, ЭК ₁₀)	детальные		
				ЛК ₁₀	ЛК ₅₀	ЛК ₁₀₀
Фамоксадон / 0,007	Ихтиофауна:					
	– икра	0,500	1,000	0,720	1,150	3,060
	– предличинки	0,125	0,250	0,330	0,620	1,180
	– рыба	0,100	0,250	0,370	0,710	1,370
	Зообентос	2,500	5,000	3,820	17,980	50,000
Имазапил / 0,001	Гидрохимия	1,000	5,000			
	Сапротитная микрофлора	1,000	5,000			
	Микроводоросли	0,100	1,000	0,847	4,510	9,550
	Высшая водная растительность	–	–	–	–	–
	Зоопланктон	0,001	0,010	0,029	0,550	2,170
	Ихтиофауна:					
	– икра	1,000	1,550	1,550	3,280	6,920
	– предличинки	0,050	0,10	0,890	1,860	3,890
	– рыба	0,001	0,005	0,012	0,037	0,070
Зообентос	–	–	–	–	–	

Примечание. Перечислены действующие вещества пестицидов в порядке их обнаружения: сначала на станции 1, затем новые, обнаруженные на последующих станциях; «–» – нет данных.

Note. Pesticide active ingredients are listed in order of their discovery, first at station 1, then newly discovered at subsequent stations;

«–» – unknown.

тиабендазол – 0,01850, тебуконазол – 0,00023, имазалил – 0,00159, фамоксадон – 0,00001 мг/л, $\Sigma=0,032$ мг/л.

Величины загрязнения гирла Миусского лимана пестицидами при изолированном их воздействии для водных биоценозов не опасны, так как загрязнение находится в зоне недействующих концентраций. Количество имазалила, обнаруженное в воде, превышает ПДК в 1,6 раза и также находится в зоне недействующих концентраций. Слабым звеном для действующего вещества имазалила является зоопланктон (таблица), недействующая концентрация для которого – 0,001 мг/л. Это послужило обоснованием ПДК имазалила, поэтому превышение недействующей (0,001 мг/л) концентрации для зоопланктона в 1,6 раза (0,00159 мг/л) находится в зоне токсичной действующей концентрации.

Суммарная величина загрязнения пестицидами превышает токсикометрические параметры имазалила (для зоопланктона и рыбы) и фамоксадона (для микроводорослей) и представляет угрозу для зоопланктона, фитопланктона и ихтиофауны, так как загрязнение находится в зоне пороговых и летальных концентраций.

Величина загрязнения в 0,032 мг/л однозначно оказывает негативное воздействие на общую численность и коэффициент скорости роста микроводорослей, репродуктивную способность дафний, изменяет соотношение возрастных групп, нарушает физиологические процессы вплоть до летального исхода.

Таганрогский залив, коса Беглицкая (станция 4). Анализ воды, отобранной на станции 4, выявил 6 пестицидов: римсульфурон – 0,00143, имидаклоприд – 0,01264, тиабендазол – 0,01616, этофумесат – 0,00033, тебуконазол – 0,00022 мг/л, $\Sigma=0,031$ мг/л.

В воде этой станции количества пестицидов не превышали недействующие концентрации для каждого отдельного пестицида. Предположив аддитивный характер действия всех шести пестицидов, получили, что суммарная доза превышает токсикометрические параметры тиабендазола (для рыб) и фамоксадона (для фитопланктона) и находится в зоне пороговых концентраций. Суммарная величина загрязнения может вызывать физиолого-биохимические нарушения у рыб и оказывать негативное воздействие на общую численность и коэффициент скорости роста микроводорослей. Для остальных звеньев трофической цепи данная величина загрязнения не опасна.

ВЫВОДЫ

1. Использование токсикометрических параметров пестицидов при оценке загрязнения позволяет более конкретно выявить истинную токсикологическую обстановку в водоеме – характер и степень опасности их воздействия на конкретные трофические уровни.
2. Если рассматривать отдельно каждое количество пестицида, обнаруженное в воде Таганрогского залива, то в этих дозах загрязнение не представляет опасности для гидробионтов, за исключением случая обнаружения имазалила на станции 3.
3. Присутствие в водоеме нескольких пестицидов одновременно может носить аддитивный характер действия. При обнаруженных дозах ядохимикатов негативное воздействие может отсутствовать или затрагивать не всю гидросферу, а только ее фрагменты, в случае нашего исследования – зоопланктон, ихтиофауну и микроводоросли.

4. По токсикометрическим параметрам на основе уже проведенных экспериментальных исследований более 600 пестицидов можно оценить как прямой, так и скрытый ущерб при загрязнении водных объектов, а также рассчитать и установить их аддитивный, потенцирующий или синергический эффекты при любой «смеси загрязнителя» водосмов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Методические рекомендации по установлению эколого-рыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) загрязняющих веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1998. 147 с.

МУ 2051–79. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов. М.: Минздрав СССР, 1979. 32 с.

TESTING OF THE WATER ECOSYSTEMS POLLUTED BY PESTICIDES WITH THE HELP OF EXPRESS-METHODS

© 2013 y. S. I. Kataskova, O. A. Zinchuk, L. A. Bugaev

Azov Fisheries Research Institute, Rostov-on-Don, 344002

In the autumn of 2009 we studied pesticide residues in the coastal waters of the Taganrog Bay. The additive method allowed us to make a theoretical estimate of pesticides' danger for hydrobionts of different trophic levels.

Keywords: pesticides, maximum permissible concentration, high-performance liquid chromatography, active ingredients, pesticide pollution, toxicology.