

УДК: 628.394.17(262.54)

UDC: 628.394.17(262.54)

**ПЕСТИЦИДНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДЫ
ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ ТАГАНРОГСКОГО И
ЯСЕНСКОГО ЗАЛИВОВ АЗОВСКОГО МОРЯ
В 2009–2011 ГГ.**

**PESTICIDE POLLUTION OF THE COASTAL
WATERS OF THE TAGANROG AND
YASENSKI BAYS OF THE AZOV SEA IN 2009-
2011**

Бугаев Леонид Анатольевич
к.б.н., доцент

Bugaev Leonid Anatolyevich
Cand.Biol.Sci., associate professor

Войкина Анна Владимировна
аспирант

Voikina Anna Vladimirovna
postgraduate student

Валиуллин Василь Акрамович
к.х.н.

Valiullin Vasil Akramovich
Cand.Chem.Sci.

Карпушина Юлия Эдуардовна
*Федеральное государственное унитарное
предприятие «Азовский научно-исследовательский
институт рыбного хозяйства» (ФГУП
«АзНИИРХ»), Ростов-на-Дону, Россия*

Karpushina Yulia Eduardovna
*Federal State Unitary Enterprise Azov Fisheries
Research Institute (FGUP "AzNIIRKH"),
Rostov-on-Don, Russia*

Проведено исследование по определению остаточных количеств пестицидов в воде прибрежной зоны Азовского моря в весенний сезон 2009–2011 гг. Определены значения концентраций поллютантов и оценена степень их опасности для гидробионтов. Показано, что в весенние сезоны всего периода наблюдений вдоль побережья Таганрогского залива и восточной части Азовского моря концентрации растворенных в воде пестицидов были ниже предельно-допустимых значений (ПДК), разработанных для водоемов рыбохозяйственного пользования

The residual amounts of the pesticides in the coastal water of the Azov Sea were studied in spring seasons of 2009-2011. The concentrations of the pollutants were determined and the degree of their danger for hydrobionts was assessed. The concentrations of the pesticides diluted in the water of the Taganrog Bay and the eastern Azov Sea are shown to be lower than the maximum admissible concentrations set for fishery reservoirs

Ключевые слова: ПЕСТИЦИДЫ, ПДК, ВЭЖХ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ПЕСТИЦИДНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ, ТАГАНРОГСКИЙ ЗАЛИВ, ЯСЕНСКИЙ ЗАЛИВ

Keywords: PESTICIDES, M.A.C., H.P.L.C., ACTIVE INGREDIENTS, PESTICIDE POLLUTION, TAGANROG BAY, YASENSKI BAY

Введение. Азовское море — уникальный водоем, некогда характеризовавшийся высокими показателями биопродуктивности, значительными промысловыми уловами рыбы. Его мелководность и относительно небольшая площадь зеркала воды являются факторами его уязвимости перед теми или иными видами антропогенного загрязнения. Одним из таких факторов является пестицидное загрязнение.

В настоящее время сельскохозяйственными предприятиями применяются несколько сотен наименований пестицидов, относящихся к широ-

кому спектру химических классов [1]. По статистическим данным самая высокая пестицидная нагрузка по всем группам препаратов отмечается в Северо-Кавказском регионе [2] и большая часть сельскохозяйственных площадей приходится на бассейн Азовского моря. Масштабное применение ядохимикатов (гербициды, инсектициды, акарициды и др.) создает угрозу попадания веществ через поверхностные, дренажные и грунтовые воды в экосистему водоема.

Интерес к пестицидному загрязнению водоемов чрезвычайно широк. Тем не менее, в отечественной литературе основная масса публикаций посвящена исследованиям популярных в прошлом, но запрещенным сегодня, хлорорганическим пестицидам. Это понятно: некогда огромные масштабы применения в сельском хозяйстве, высокая стабильность и персистентность, прекрасно наработанный методический арсенал определения этого класса веществ как в абиотических, так и в биологических объектах. Тем не менее, современный спектр применяемых пестицидов иной и в этой связи именно они являются реальными или потенциальными поллютантами для водных экосистем.

Таганрогский и Ясенский заливы Азовского моря являются районами, через которые проходят нерестовые миграции многих ценных промысловых видов рыб, таких как судак, тарань, пиленгас и др. [3; 4; 5]. С учетом того, что весной с сельскохозяйственных полей талыми и грунтовыми водами увеличивается смыв оставшихся с прошлогоднего сезона и примененных в текущем году пестицидов, возникает потенциальная угроза негативного воздействия токсикантов на рыб в критический для существования видов период жизни.

В этой связи, целью исследования являлась оценка содержания остаточных количеств пестицидов, использующихся в современном сельском хозяйстве в воде прибрежной зоны различных участков акватории Азовского моря в весенний период 2009–2011 гг.

Материалы и методы исследования. Исследование проводилось в 2009–2011 гг. в весенние сезоны. Пробы воды отбирались в прибрежной зоне акватории Азовского моря в 1–2 декадах апреля каждого года. Выбор станций отбора проб производился гидрологических особенностей моря, ответственных за перенос, распределение и вынос загрязняющих веществ: как правило, вблизи впадения рек или районов наносных кос. География станций отбора проб воды и донных отложений представлена на рисунке. Исследуемые станции отбора проб были разделены на два участка акватории водоема: побережье Таганрогского залива и Ясенского залива.



Рис. Карта-схема районов отбора проб воды в прибрежной зоне Таганрогского и Ясенского заливов

Химический анализ проб воды производился в лабораторных условиях и предусматривал количественное определение содержания действующих веществ пестицидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Условия хроматографирования были следующие: колонка 4,6×150 мм Reprosil-PUR ODS-3,5 мкм (Элсико, Россия); рабочая длина

волны — 230 нм; термостатирование — + 40° С; подвижная фаза: ацетонитрил — 0,005 М ортофосфорная кислота в соотношении 60%:40% (по объему) в изократическом режиме; скорость потока 0,6 мл/мин; объем вводимого в хроматограф экстракта пробы — 10 мкл. Экстракция веществ проводилась согласно принятым методикам, описанным в методических указаниях и справочниках по аналитической экотоксикологии [6; 7]. Оценивалось содержание в воде следующих действующих веществ пестицидов: дифлуфеникан, имазалил, имазетапир, имидаклоприд, ипродион, метрибузин, пенцикурон, тиаметоксам, фамоксадон, флумиоксазин, хизалофоп-П-этил, ципросульфамид, этофумезат.

Результаты и обсуждение. Регулярное проведение мониторинговых исследований показывает, что содержание загрязняющих веществ, в том числе и пестицидов, в воде Азовского моря — величина очень динамичная и не постоянная. Флуктуации концентраций растворенных в воде токсиантов в условиях острых выбросов, могут достигать значительных величин. При этом различие между географически смежными районами исследований могут состоять не только в количестве, но и в качественном составе обнаруженных пестицидов. В этой связи целесообразно получать усредненные данные на основе некоторой сетки станций для описания экологического состояния более-менее крупных областей акватории водоема.

В воде Таганрогского залива с 2009 по 2010 гг. обнаруживались действующие вещества пестицидов 9 наименований (табл. 1). При этом на отдельных станциях качественный состав поллютантов мог насчитывать от 1 до 5 наименований. Дифлуфеникан, пенцикурон, тиаметоксам и хизалофоп-П-этил в течение исследуемого периода наблюдения выявлены не были или их концентрации находились вне аналитических пределов обнаружения примененными методиками. В 15% случаев в пробах воды пестициды обнаружены не были вообще. По качественному и количественному

составу наибольший уровень пестицидного загрязнения воды приходился на 2009 г., наименьший — на 2011 г. (табл. 1).

Таблица 1 - Содержание пестицидов в воде прибрежной зоны Таганрогского залива в весенний период, мкг/л

Наименование пестицида	2009 г.	2010 г.	2011 г.	Средне-многолетние
Дифлуфеникан	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Имазалил	$\frac{0,72}{<ПО — 0,82}$	<ПО	$\frac{0,14}{<ПО — 0,95}$	$\frac{0,31}{<ПО — 0,95}$
Имазетапир	<ПО	$\frac{0,14}{<ПО — 0,20}$	$\frac{0,14}{<ПО — 0,95}$	$\frac{0,14}{<ПО — 0,95}$
Имидаклоприд	$\frac{1,68}{<ПО — 3,20}$	$\frac{0,59}{<ПО — 0,69}$	$\frac{0,24}{<ПО — 1,68}$	$\frac{0,56}{<ПО — 3,20}$
Ипродион	$\frac{0,23}{<ПО — 0,29}$	<ПО	<ПО	$\frac{0,05}{<ПО — 0,29}$
Метрибузин	$\frac{2,49}{<ПО — 2,56}$	$\frac{0,36}{<ПО — 0,48}$	$\frac{0,56}{<ПО — 2,20}$	$\frac{0,72}{<ПО — 2,56}$
Пенцикурон	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Тиаметоксам	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Фамоксадон	<ПО	$\frac{0,22}{<ПО — 0,27}$	$\frac{0,06}{<ПО — 0,41}$	$\frac{0,09}{<ПО — 0,41}$
Флумиоксазин	$\frac{0,15}{<ПО — 0,19}$	$\frac{0,38}{<ПО — 0,40}$	$\frac{0,05}{<ПО — 0,35}$	$\frac{0,15}{<ПО — 0,40}$
Хизалофоп-П-этил	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ципросульфамид	<ПО	$\frac{0,10}{<ПО — 0,14}$	$\frac{0,26}{<ПО — 1,36}$	$\frac{0,21}{<ПО — 1,36}$
Этофумезат	$\frac{0,48}{<ПО — 0,53}$	<ПО	<ПО	$\frac{0,12}{<ПО — 0,53}$

Примечание: среднемноголетние показатели рассчитывались за период 2008–2011 гг.; числитель — среднее значение, знаменатель — диапазон концентраций min—max; ПО — аналитический предел обнаружения вещества методикой.

В 2009 году в большинстве станций отбора проб воды был обнаружен фунгицид имазалил (табл. 3). Действующие вещества имидаклоприд, ипродион, метрибузин, флумиоксазин и этофумезат встречались в 40% прибрежных станций. В 2010 году пестициды пяти наименований были выявлены в половине всех проб или чаще. Абсолютные значения концентраций были ниже, чем в 2009 г. Весной 2011 года наиболее часто (до 40% всех проб) отмечался довсходовый гербицид метрибузин и гербицид флумиоксазин, доля проб с этими веществами составляла 40% и 50% соответственно.

В Ясенском заливе с 2009 по 2011 гг. были обнаружены действующие вещества пестицидов 5 наименований: имазалил, ипродион, метрибузин, тиаметоксам, флумиоксазин и ципросульфамид (табл. 2). При этом частота встречаемости веществ в пробах составляла в 2010–2011 гг. не более 25%, в 2009 г. — до 50% по некоторым веществам (табл. 3). Для данной части акватории Азовского моря также была отмечена ситуация с максимумом загрязнения в 2009 году, по сравнению с другими периодами наблюдения (табл. 2). Действующие вещества метрибузин, тиаметоксам и флумиоксазин были отмечены в большей части станций. В 2010 году пестициды в воде встречались лишь единично; были выявлены метрибузин и ципросульфамид. В 2011 году пестициды также обнаруживались единично, что не позволяет говорить о пестицидном загрязнении воды как таковом.

Сравнение исследуемых акваторий Азовского моря показывает, что количественно вода в Таганрогском заливе была более загрязнена пестицидами. Качественный состав пестицидного загрязнения прибрежных вод Ясенского залива также характеризовался меньшим, чем в Таганрогском заливе набором обнаруженных веществ. Объясняться это может следующими факторами: объемы стока р. Дон и ряда малых рек, впадающих в Таганрогский залив, значительно превышают сток р. Протока, Бейсугского и

Ахтарских лиманов; процессы разбавления речных водных масс в Таганрогском заливе водами Азовского моря менее интенсивны; снежный покров, а, следовательно, и объемы снеготаяния, на территории Ростовской области более выражен, чем в Краснодарском крае.

Таблица 2 - Содержание пестицидов в воде прибрежной зоны Ясенского залива в весенний период, мкг/л

Наименование пестицида	2009 г.	2010 г.	2011 г.	Средне-многолетние
Дифлufenикан	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Имазалил	<ПО	<ПО	$\frac{0,05}{<ПО - 0,22}$	$\frac{0,04}{<ПО - 0,22}$
Имазетапир	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Имидаклоприд	<ПО	<ПО	<ПО	$\frac{0,31}{<ПО - 1,55}$
Ипродион	<ПО	<ПО	$\frac{0,03}{<ПО - 0,12}$	$\frac{0,02}{<ПО - 0,12}$
Метрибузин	$\frac{2,76}{<ПО - 2,90}$	$\frac{0,15}{<ПО - 0,15}$	$\frac{0,19}{<ПО - 0,78}$	$\frac{1,10}{<ПО - 6,76}$
Пенцикурон	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Тиаметоксам	$\frac{2,64}{<ПО - 2,64}$	<ПО	<ПО	$\frac{0,44}{<ПО - 2,64}$
Фамоксадон	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Флумиоксазин	$\frac{0,54}{<ПО - 0,78}$	<ПО	$\frac{0,01}{<ПО - 0,04}$	$\frac{0,16}{<ПО - 0,78}$
Хизалофоп-П-этил	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ципросульфамид	<ПО	$\frac{0,02}{<ПО - 0,02}$	$\frac{0,02}{<ПО - 0,10}$	$\frac{0,07}{<ПО - 0,30}$
Этофумезат	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО

Примечание: см. таблицу 1.

Таблица 3 - Частота встречаемости пестицидов в пробах воды, %

Наименование пестицида	Таганрогский залив			Ясенский залив		
	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.
Дифлуфеникан	—	—	—	—	—	—
Имазалил	60	—	10	—	—	25
Имазетапир	—	57	20	—	—	—
Имидаклоприд	40	43	10	—	—	—
Ипродион	40	—	—	—	—	25
Метрибузин	40	43	40	50	25	25
Пенцикурон	—	—	—	—	—	—
Тиаметоксам	—	—	—	50	—	—
Фамоксадон	—	14	10	—	—	—
Флумиоксазин	40	57	10	73	—	25
Хизалофоп-П-этил	—	14	—	—	—	—
Ципросульфамид	—	86	50	—	25	25
Этофумезат	40	—	—	—	—	—

При анализе загрязнения среды обитания важно определить, каковы в этой связи последствия для биологических систем. В токсикологии существует целый ряд количественных показателей для каждого из возможных поллютантов, описывающих опасность для живых организмов (табл. 4). Важным показателем является пороговая концентрация, отражающая величину, ниже которой загрязняющее вещество безопасно для биологических систем любого уровня организации — от молекулярного до популяционного. Такой показатель, как ПДК (предельно допустимая концентрация) описывает граничную концентрацию, ниже которой наблюдается полное отсутствие воздействия токсиканта для каждого компонента

водной экосистемы при любой длительности нахождения этого вещества в водоеме.

Оценка возможного негативного воздействия присутствующих в воде прибрежных акваторий Азовского моря пестицидов с учетом их токсикометрических характеристик (табл. 4) показывает, что за период наблюдения, что ни в одной станции наблюдения не было зафиксировано концентраций, превышающих предельно-допустимые значения (ПДК) для водоемов рыбохозяйственного пользования. Таким образом, пестицидное загрязнение воды было незначительным и не представляло угрозы для гидробионтов всех трофических уровней организации.

Таблица 4 - Краткая токсикологическая характеристика пестицидов, обнаруженных в воде, мкг/л

Наименование пестицида	Пороговая концентрация	Значение ЛК ₅₀ для рыб	Значение ЛК ₅₀ для бентоса	Значение ПДК
Дифлуфеникан	1×10^2	$4,5 \times 10^5$	$9,1 \times 10^5$	1×10^2
Имазалил	5	37	$1,5 \times 10^3$	1
Имазетапир	2×10^3	$3,1 \times 10^5$	1×10^6	$0,4 \times 10^3$
Имидаклоприд	3×10^3	$2,4 \times 10^5$	$2,2 \times 10^5$	1×10^3
Ипродион	$2,5 \times 10^2$	$1,9 \times 10^3$	$1,7 \times 10^5$	$1,3 \times 10^2$
Метрибузин	1×10^3	7×10^3	$3,1 \times 10^4$	$0,5 \times 10^3$
Пенцикурон	50	1×10^6	$0,9 \times 10^6$	10
Тиаметоксам	1×10^3	$1,9 \times 10^5$	$4,1 \times 10^5$	1×10^3
Фамоксадон	25	$0,7 \times 10^3$	$1,8 \times 10^5$	7
Флумиоксазин	$0,2 \times 10^3$	2×10^4	$5,4 \times 10^5$	40
Хизалофоп-П-этил	4	$5,1 \times 10^2$	$1,5 \times 10^3$	4
Ципросульфамид	$0,5 \times 10^3$	3×10^4	1×10^6	10
Этофумезат	$0,1 \times 10^3$	$0,6 \times 10^3$	$2,2 \times 10^4$	7

Заключение. Проведенное исследование показало, что в прибрежных водах Азовского моря обнаруживается ряд действующих веществ пестицидов, применяемых в современном сельском хозяйстве. При этом, загрязненность воды в Таганрогском заливе была выше, чем на акватории Ясенского залива, что может объясняться особенностями их гидрологического режимов. Весной 2011 г. в Ясенском заливе были обнаружены пестициды, ранее не встречавшиеся в ходе мониторинговых исследований и отражающие, по всей видимости, динамику ассортимента применяемых в региональном сельском хозяйстве ядохимикатов. Оценивая динамику пестицидного загрязнения в течение всего периода наблюдений, можно отметить постепенное снижение совокупного пестицидного загрязнения прибрежных вод Таганрогского и Ясенского заливов.

Обнаруженные в течение всего периода наблюдений в воде концентрации пестицидов не превышали предельно допустимых показателей (ПДК) и не оказывают, таким образом, негативного влияния ни на один из уровней трофической цепи Азовского моря. Тем не менее, хроническое воздействие выявленных действующих веществ даже при подпороговых концентрациях, а также кумуляция пестицидов в трофической цепи могут негативно сказаться на биоте водоема.

Список литературы

1. Робертус Ю.В., Любимов Р.В., Куликова-Хлебникова Е.Н., Охременко В.А. Предварительные результаты экспериментальных работ по химической детоксикации загрязненных пестицидами почвогрунтов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. — 2008. — №43. — С. 26–31.
2. Слободянюк В.М., Крыцына В.И. Применение пестицидов. Год 2007–й // Защита и карантин растений. 2008. — № 12. — С. 10.
3. Сергеева С.Г., Борякина Т.Г. Генетический мониторинг популяционной структуры азовской тарани// Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азовского бассейна. Ростов-на-Дону, 1996. - С. 352–354.

4. Пряхин Ю.В. Обзор развития и состояния промысла азовской популяции пиленгаса // Известия вузов Сев.-Кавказского региона: Естественные науки, 2002, №4. — С. 56–60.
5. Белоусов В.Н. Распределение промысловой нагрузки на внутривидовые группы полупроходного судака Азовского моря в 1996–2000 гг. // Матер. междунар. науч. конф. «Проблемы сохранения и рационального использования биоресурсов Азово-Черноморского бассейна». Ростов-на-Дону, -2001. — С. 19–24.
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. С-Пб: «Анатолия», 2002. - 755 с.
7. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. С-Пб: «Анатолия», 2002. - 464 с.