

Водные биоресурсы и среда обитания
 2022, том 5, номер 3, с. 7–13
<http://journal.azniirkh.ru>, www.azniirkh.ru
 doi: 10.47921/2619-1024_2022_5_3_7
 ISSN 2618-8147 print, ISSN 2619-1024 online



Aquatic Bioresources & Environment
 2022, vol. 5, no. 3, pp. 7–13
<http://journal.azniirkh.ru>, www.azniirkh.ru
 doi: 10.47921/2619-1024_2022_5_3_7
 ISSN 2618-8147 print, ISSN 2619-1024 online

Экологические проблемы и состояние водной среды

УДК 628.394.17(262.54)

ПЕСТИЦИДЫ СОВРЕМЕННЫХ КЛАССОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТАГАНРОГСКОГО ЗАЛИВА

© 2022 В. А. Валиуллин, О. А. Зинчук, Ю. Э. Карпушина

*Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»),
 Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), Ростов-на-Дону 344002, Россия
 E-mail: valiullinvasil@rambler.ru*

Аннотация. Реки, впадающие в Таганрогский залив, практически повсеместно находятся в окружении земель сельскохозяйственного назначения, где применение химических средств защиты растений неизбежно. Это в свою очередь приводит к попаданию действующих веществ (ДВ) пестицидов в воду и донные отложения водоемов рыбохозяйственного назначения. В воде и донных отложениях Таганрогского залива методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) исследовано содержание 20 наиболее используемых в сельском хозяйстве региона ДВ пестицидов современных классов, период полураспада которых может превышать полгода. Согласно государственному заданию, исследования проводились в 2014–2016 гг. на протяжении всего года, а также в весенний и летний периоды 2020 г. В результате исследования установлено, что в 2020 г. основной вклад в загрязнение внесли такие среднетоксичные вещества, как клопиралид, пенцикурон и тебуконазол, тогда как в 2014–2016 гг. основным загрязнителем являлся малотоксичный имидаклоприд. Общий уровень содержания ДВ пестицидов в 2020 г. значительно возрос как по концентрации, так и по количеству найденных веществ. При этом концентрации ДВ пестицидов в среде обитания гидробионтов Таганрогского залива оказались ниже установленных предельно допустимых концентраций (ПДК), разработанных для водоемов рыбохозяйственного назначения.

Ключевые слова: пестициды, пестицидное загрязнение, ПДК, ВЭЖХ, действующие вещества

PESTICIDES OF MODERN CLASSES IN THE WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF TAGANROG BAY

V. A. Valiullin, O. A. Zinchuk, Yu. E. Karpushina

*Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI “VNIRO”),
 Azov-Black Sea Branch of the FSBSI “VNIRO” (“AzNIIRKH”), Rostov-on-Don 344002, Russia
 E-mail: valiullinvasil@rambler.ru*

Abstract. The rivers flowing into Taganrog Bay are almost entirely surrounded by agricultural land, where the use of chemical plant protection products is inevitable. This, in turn, leads to the ingress of active ingredients (AI) of pesticides into the water and bottom sediments of the water bodies of fisheries importance. In the water and bottom sediments of Taganrog Bay, the content of 20 active ingredients of the pesticides of modern classes most widely used in agriculture in the region, the half-life of which can exceed six months, has been investigated using high-performance liquid chromatography (HPLC). As stipulated by the State Assignment, the research was being conducted throughout the year in 2014–2016 and in the spring and summer seasons in 2020. As a result of this investigation, such moderately toxic substances as clopyralid, pencycuron and tebuconazole have been identified as the main contributors to the pollution, while in 2014–2016, the main contaminant was low-toxic imidacloprid. In 2020, the total content of pesticide AIs has increased considerably both in terms of concentration and the number of substances found. However, the concentrations of pesticide AIs in the living environment of the hydrobionts in Taganrog Bay turned out to be lower than the established maximum allowable concentrations (MAC) developed for the water bodies of fisheries importance.

Keywords: pesticides, pesticide pollution, MAC, HPLC, active ingredients

ВВЕДЕНИЕ

Без применения пестицидов производство продуктов питания малоэффективно. Современное сельское хозяйство нуждается в средствах защиты выращиваемых культур от сорных растений, насекомых и прочих вредителей. За счет переноса по воздуху и просачивания сквозь почву со стоками поверхностных и грунтовых вод эти вещества попадают в водоемы. Поскольку пестициды — токсичные вещества, они представляют определенную опасность, в том числе и для гидробионтов разных уровней организации [1, 2]. Обладая биологической активностью, пестициды могут циркулировать в водной среде и содержаться в разных звеньях экосистемы [2–4]. При этом они не только воздействуют на целевые объекты (сорные растения, насекомые, грибы и др.), но и могут нарушать природные биохимические процессы у гидробионтов.

Таганрогский залив является местом стока реки Дон и других более мелких рек. Все эти реки на большей части территории Ростовской области находятся в окружении земель сельскохозяйственного назначения. Интенсивное земледелие не может не сказываться на состоянии водных экосистем. Естественные природные механизмы нейтрализации вредного воздействия не способны эффективно бороться с этими веществами, поскольку пестициды не являются природными объектами. В таких случаях, как [5, 6], было показано негативное влияние отдельных ДВ и их смесей на разные водные организмы (фито- и зоопланктон, икра и личинки рыб).

Целью настоящего исследования являлось определение содержания 20 наиболее используемых в

сельском хозяйстве региона действующих веществ (ДВ) пестицидов в среде обитания гидробионтов Таганрогского залива согласно государственному заданию.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования содержания ДВ пестицидов в среде обитания гидробионтов производили отбор проб воды и донных отложений, учитывая гидрологические особенности водоемов (перенос, распределение и вынос загрязняющих веществ). Как правило, пробы отбирали вблизи впадения рек или мест возможных активных турбулентных процессов, приводящих к усиленному оседанию и фильтрации веществ в донных отложениях (районы интенсивного выхода водных потоков и районы наносных кос).

Отбор проб воды производился в соответствии с ГОСТ 31861-2012 в поверхностном горизонте до 50 см. Пробы воды отбирали в бутылки темного стекла емкостью 1 дм³ с герметичными пробками. Батометр и бутылки предварительно ополаскивали отбираемой водой. Пробы воды хранили до осуществления химического анализа в темном прохладном (4–10 °С) месте не более 10 суток.

Отбор проб донных отложений проводили штанговым дночерпателем с глубины 50–80 см. Для анализа брали верхний слой, отобранную пробу помещали в стеклянную емкость с герметичной крышкой. Хранили пробы донных отложений при температуре до 18 °С не более 2 недель. Отбор проб в разные годы проводился из 4 точек. Места отбора проб воды и донных отложений совпадали.

Экстрагирование веществ из образцов воды и донных отложений проводили согласно принятым методикам [5] дихлорметаном с последующим осушением безводным сульфатом натрия и очисткой экстрактов с использованием патронов для твердофазной экстракции (при необходимости).

Полученные экстракты исследовали на жидкостном хроматографе (Applied Biosystems, США) с ультрафиолетовым детектором с рабочей длиной волны 230 нм, снабженном дегазатором и термостатом колонки, при 40 °С. Колонка ReproSil-Pur ODS (размер — 4150 мм, зернение

— 5 мкм) («Элсико», Россия); подвижная фаза: ацетонитрил — 0,01 М ортофосфорная кислота в соотношении 60:40 (% по объему) в изократическом режиме со скоростью потока 0,4 мл/мин.; объем вводимого в хроматограф экстракта пробы составлял 10 мкл. Идентификацию ДВ пестицидов проводили по времени удерживания, а количественное определение — методом абсолютной калибровки с использованием высокочистых образцов ДВ, предоставленных фирмой Bayer.

Краткая характеристика, описывающая токсичность, направленность действия и сферу применения пестицидов, представлена в таблице.

Краткая характеристика изучаемых токсикантов (пестициды) современных классов в воде и донных отложениях Таганрогского залива

Brief characterization of the investigated toxicants (pesticides) of modern classes in the water and bottom sediments of Taganrog Bay

Наименование ДВ Name of the active ingredient	Направленность действия Target of application	Культуры Cultures	ПДК, мкг/дм ³ TAC, µg/dm ³
1	2	3	4
2,4-Д кислота 2,4-D acid	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Злаковые Cereal grasses	100
Дикамба Dicamba	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Злаковые Cereal grasses	50
Имазетапир Imazethapyr	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Бобовые Legumes	400
Метрибузин Metribuzin	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Овощи, бобовые Vegetables, legumes	500
Дифлуфеникан Diflufenican	Гербицид листового действия Foliar-active herbicide	Злаковые Cereal grasses	100
Фенмедифам Phenmedipham	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Свекла Beet	0,1
Клопиралид Clopyralid	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Злаковые, корнеплоды Cereal grasses, root vegetables	50
Флумиоксазин Flumioxazin	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Бобовые, подсолнечник Legumes, sunflower	40
Флуфенацет Flufenacet	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Картофель Potato	500
Хизалофоп-П-этил Quizalofop-P-ethyl	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Овощи, бобовые Vegetables, legumes	10
Этофумезат Ethofumesate	Селективный системный гербицид Selective systemic herbicide	Свекла Beet	7
Ципросульфамид Cyprosulfamide	Антидот гербицидов Herbicide antidote	Злаковые Cereal grasses	10

Таблица (окончание)

Table (finished)

1	2	3	4
Флубендиамид Flubendiamide	Системный инсектицид Systemic insecticide	Плодовые, овощные Fruits, vegetables	100
Имидаклоприд Imidacloprid	Системный инсектицид Systemic insecticide	Злаковые, овощные Cereal grasses, vegetables	1000
Тиаметоксам Thiamethoxam	Системный инсектицид Systemic insecticide	Злаковые, бобовые Cereal grasses, legumes	1000
Имазалил Epicconazole	Фунгицид, протравитель семян Fungicide, seed disinfectant	Злаковые Cereal grasses	10
Ипродион Iprodione	Фунгицид, протравитель семян Fungicide, seed disinfectant	Злаковые, овощные Cereal grasses, vegetables	125
Пенцикурон Pencycuron	Фунгицид Fungicide	Картофель Potato	10
Тебуконазол Tebuconazole	Фунгицид Fungicide	Злаковые Cereal grasses	100
Фамоксадон Famoxadone	Фунгицид Fungicide	Овощные Vegetables	5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с государственным заданием регулярные мониторинговые исследования содержания ДВ пестицидов современных классов в среде обитания гидробионтов Таганрогского залива велись в 2014–2016 гг. и 2020 г. За эти годы было отмечено, что концентрации и частота встречаемости не имеют постоянного характера.

Например, имазетапир и имидаклоприд встречались практически повсеместно в течение всего периода исследования, тогда как дифлуфеникан и пенцикурон обнаруживались единично и в небольших количествах. Поэтому наиболее наглядно величину пестицидного загрязнения демонстрирует суммарная концентрация, хотя она не отражает количество присутствующих ДВ и их качественный состав. Другой параметр для описания загрязнения — суммарная токсичность, вычисляемая по формуле А.Г. Аверьянова [8]:

$$C_{\text{общ.}} = \sum \frac{C_i}{\text{ПДК}_i},$$

где $C_{\text{общ.}}$ — суммарная относительная токсичность образца, C_i — обнаруженная концентрация токсиканта, а ПДК_i — значение предельно допустимой концентрации (ПДК) для данного вещества. Среда считается нетоксичной при $C_{\text{общ.}}$ меньше 1.

Данный показатель отражает степень негативного влияния комплексного загрязнения исследуемыми веществами водной части экосистемы, поскольку величина ПДК пестицидов для донных отложений не устанавливается.

Изменения суммарных концентраций за период наблюдения представлены на рис. 1 и 2.

В 2014 г. весной в воде Таганрогского залива были обнаружены ДВ пестицидов 10 наименований: дифлуфеникан, имазетапир, имидаклоприд, ипродион, фенмедифам, флубендиамид, флумиоксазин, флуфенацет, ципросульфамид и этофумезат. Наибольший вклад в суммарное содержание пестицидов весной внес малотоксичный дифлуфеникан (1,46 мкг/дм³), летом — пенцикурон (1,45 мкг/дм³). Суммарное содержание составило 3,74 мкг/дм³ и 4,68 мкг/дм³, соответственно, а суммарная токсичность в течение года не превысила 1. В донных отложениях было найдено 4 ДВ на уровне предела обнаружения.

В 2015 г. произошло увеличение количества обнаруженных в воде ДВ до 13. Наибольшую концентрацию весной имели имидаклоприд (7,53 мкг/дм³), имазетапир (5,01 мкг/дм³) и метрибузин (2,78 мкг/дм³). Кроме того, были найдены ипродион, пенцикурон, фамоксадон, фенмедифам, флубендиамид, флумиоксазин, флуфенацет,

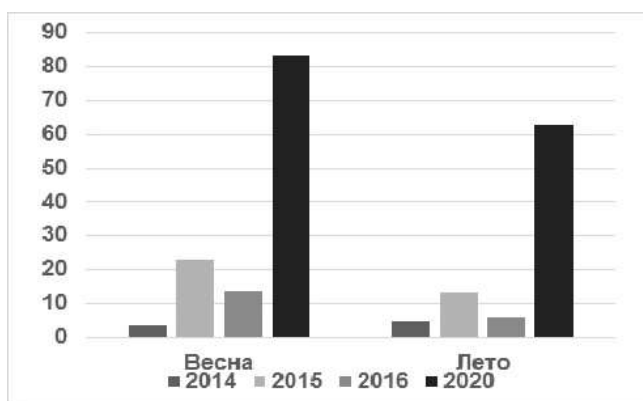


Рис. 1. Суммарное содержание ДВ исследуемых пестицидов в воде Таганрогского залива (мкг/дм³)

Fig. 1. Total content of active ingredients of the investigated pesticides in the water of Taganrog Bay (µg/dm³)

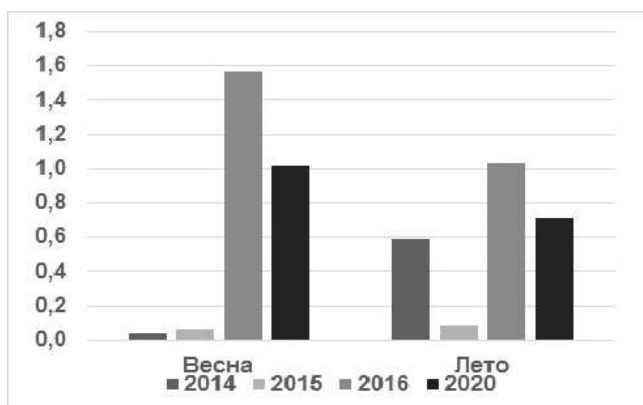


Рис. 2. Суммарное содержание ДВ исследуемых пестицидов в донных отложениях Таганрогского залива (мг/кг)

Fig. 2. Total content of active ingredients of the investigated pesticides in the bottom sediments of Taganrog Bay (mg/kg)

хизалофоп, ципросульфамид и этофумезат. Летом по концентрации преобладал имидаклоприд (5,12 мкг/дм³). Также были обнаружены имазетапир, ипродион, метрибузин, фамоксадон, фенмедифам, флубендиамид, флумиоксазин, флуфенацет, хизалофоп, ципросульфамид и этофумезат. Суммарное содержание составило 22,97 мкг/дм³ весной и 13,14 мкг/дм³ летом, а суммарная токсичность в течение года не превысила 1. В донных отложениях весной было найдено 6 ДВ с концентрациями от 0,12 мг/кг у имазетапира до 0,05 мг/кг у метрибузина. Летом произошло увеличение количества ДВ до 10; максимальная концентрация наблюдалась у метрибузина — 0,06 мг/кг.

В 2016 г. произошло уменьшение содержания ДВ в воде до 5 наименований: имидаклоприд, имевший наивысшую концентрацию — 8,32 мкг/дм³ весной и 2,49 мкг/дм³ летом, — а также метрибузин, пенцикурон, флумиоксазин и ципросульфамид. При этом суммарное содержание найденных соединений уменьшилось до 13,62 мкг/дм³, а суммарная токсичность не поднялась выше 0,3. В донных отложениях весной основным компонентом был метрибузин (1,05 мг/кг), который обусловил суммарную концентрацию 1,59 мг/кг. Летом суммарная концентрация снизилась до 1,03 мг/кг, при этом содержание метрибузина составило 0,91 мг/кг.

В 2020 г. из-за высокой концентрации пенцикурона (58,74 мкг/л) и тебуконазола (46,17 мкг/дм³) произошло увеличение суммарного содержания исследуемых ДВ пестицидов в воде в 8 раз по сравнению с 2016 г. Эти вещества относятся к малотоксичным, поэтому, несмотря на большие значения их концентраций, суммарная токсичность не превысила 1, так как концентрации прочих токсикантов оставались на уровне среднемноголетних значений.

Следует также отметить, что за весь период наблюдения с 2016 по 2020 г. ни в одной пробе не было зафиксировано превышение ПДК, а величина суммарной токсичности не достигала 1, поскольку основной вклад вносили малотоксичные соединения. Все это свидетельствует об относительной безопасности среды обитания Таганрогского залива для гидробионтов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в среде обитания гидробионтов Таганрогского залива в течение всего периода наблюдения обнаруживались действующие вещества пестицидов современных классов в концентрациях, не превышающих ПДК. Содержание ДВ пестицидов в 2020 г. в воде оказалось намного выше, чем в предыдущие годы наблюдений.

По результатам всего периода наблюдения отмечено, что уровень общей массы исследуемых ДВ пестицидов в летнем сезоне ниже, чем в весеннем. При этом некоторые пестициды практически не встречались в среде обитания гидробионтов — скорее всего потому, что к моменту отбора проб эти вещества разлагались (смывались).

Поскольку ни на одной из станций не было отмечено превышение ПДК, уровень токсического воздействия пестицидов в Таганрогском заливе недостаточно высок для выраженного негативного воздействия на взрослых особей рыб, однако их присутствие носит, по-видимому, постоянный характер и представляет угрозу для кормовой базы и организмов на ранней стадии онтогенеза. Определение степени опасности невозможно в рамках данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Врочинский К.К., Мухопад Л.Н. Эколого-гигиенические аспекты миграции пестицидов в водоемах // Влияние биологически активных веществ на гидробионтов : сб. науч. тр. ГосНИОРХ. Л.: Изд-во Государственного научно-исследовательского института озерного и речного рыбного хозяйства им. Л.С. Берга, 1988. Т. 287. С. 31–37.
2. Бугаев Л.А., Зинчук О.А., Войкина А.В., Валиуллин В.А., Карпушина Ю.Э., Смыр Т.М. Накопление пестицидов в печени некоторых видов промысловых рыб Азовского моря в современный период // Вопросы рыболовства. 2015. Т. 16, № 3. С. 376–386.
3. Валиуллин В.А., Зинчук О.А., Карпушина Ю.Э. Пестициды современных классов в водоемах Южной России // Вопросы рыболовства. 2018. Т. 19, № 4. С. 500–509.
4. Зинчук О.А., Валиуллин В.А., Карпушина Ю.Э. Пестицидное загрязнение искусственных водоемов Кумо-Манычского каскада // Водные биоресурсы и среда обитания. 2019. Т. 2, № 1. С. 20–26. doi: 10.47921/2619-1024_2019_2_1_20.
5. Федорова Е.А., Зинчук О.А., Бессчетнова Л.М., Сорокалетова Г.В. Хроническая токсичность имидазолинового гербицида имазетапир для пресноводных организмов разных систематических групп // Политематический сетевой электронный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2016. № 123. С. 90–101.
6. Левина И.Л., Зинчук О.А., Федорова Е.А., Щербак Н.И., Кузнецова Л.Я., Гумненко Н.А., Карпушова Т.Н., Бессчетнова Л.М. Оценка синергического действия пестицидов современных химических классов, обнаруживаемых в водоемах Азовского бассейна, на промысловых рыб и их кормовую базу // Вопросы рыболовства. 2013. Т. 14, № 4 (56). С. 843–855.
7. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб: Анатолия, 2002. 755 с.
8. Аверьянов А.Г. К вопросу об оценке воздушной среды в производственных помещениях при наличии в воздухе нескольких вредных компонентов // Гигиена и санитария. 1957. № 8. С. 64–67.

REFERENCES

1. Vrochinskiy K.K., Mukhopad L.N. Ekologigigienicheskie aspekty migratsii pestitsidov v vodoemakh [Environmental and hygienic aspects of pesticide migration in reservoirs]. In: *Vliyaniye biologicheskii aktivnykh veshchestv na gidrobiontov : sbornik nauchnykh trudov GosNIORKH [Influence of biologically active substances on aquatic organisms. Collection of research papers of GosNIORKH]*. Leningrad: Gosudarstvennyy nauchno-issledovatel'skiy institut ozernogo i rechnogo rybnogo khozyaystva im. L.S. Berga [Berg State Research Institute on Lake and River Fisheries] Publ., 1988, vol. 287, pp. 31–37. (In Russian).
2. Bugaev L.A., Zinchuk O.A., Voykina A.V., Valiullin V.A., Karpushina Yu.E., Smyr T.M. Nakopleniye pestitsidov v pecheni nekotorykh vidov promyslovykh ryb Azovskogo morya v sovremennyy period [Accumulation of pesticides in the liver of some commercial fish species of the Azov Sea in modern period]. *Voprosy rybolovstva [Problems of Fisheries]*, 2015, vol. 16, no. 3. pp. 376–386. (In Russian).
3. Valiullin V.A., Zinchuk O.A., Karpushina Yu.E. Pestitsidy sovremennykh klassov v vodoyemakh Yuzhnoy Rossii [Active substances of modern classes pesticides in reservoirs in the Southern Russia]. *Voprosy rybolovstva [Problems of Fisheries]*, 2018. vol. 19, no. 4, pp. 500–509. (In Russian).
4. Zinchuk O.A., Valiullin V.A., Karpushina Yu.E. Pestitsidnoye zagryazneniye iskusstvennykh vodoyemov Kumo-Manychskogo kaskada [Pesticidal pollution of artificial reservoirs of the Kuma-Manych Cascade]. *Vodnye bioresursy i sreda obitaniya [Aquatic Bioresources & Environment]*, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 20–26. doi: 10.47921/2619-1024_2019_2_1_20. (In Russian).
5. Fedorova E.A., Zinchuk O.A., Besschetnova L.M., Sorokaletova G.V. Khronicheskaya toksichnost' imidazolinovogo gerbitsida imazetapir dlya presnovodnykh organizmov raznykh sistemicheskikh grupp [Chronic toxicity of imidazolinone herbicide called imazethapyr to freshwater organisms of various systematic groups]. *Politematicheskiiy setevoy elektronnyy nauchnyy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta [Polythematic Online Scientific Journal of Kuban State Agrarian University]*, 2016, no. 123, pp. 90–101. (In Russian).
6. Levina I.L., Zinchuk O.A., Fedorova E.A., Shcherbakova N.I., Kuznetsova L.Ya., Gumnenkova N.A., Karpushova T.N., Besschetnova L.M. Otsenka sinerghicheskogo deystviya pestitsidov sovremennykh khimicheskikh klassov, obnaruzhivaemykh v vodoemakh Azovskogo basseyna, na promyslovykh ryb i ikh kormovuyu bazu [Assessment of synergic action of modern pesticides found in the water bodies

- of the Azov Sea Basin on commercial fish species and their food base]. *Voprosy rybolovstva [Problems of Fisheries]*, 2013, vol. 14, no. 4 (56), pp. 843–855. (In Russian).
7. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Probopodgotovka v ekologicheskom analize [Sample preparation in environmental analysis]. Saint Petersburg: Anatoliya, 2002, 755 p. (In Russian).
8. Averyanov A.G. К вопросу об отсенке воздушной среды в производственных помещениях при наличии нескольких вредных компонентов [On the issue of assessing the air environment in working spaces in the presence of several harmful components]. *Gigiena i sanitariya [Hygiene and Sanitation]*, 1957, no. 8, pp. 64–67. (In Russian).

Поступила 07.02.2022

Принята к печати 14.05.2022