

Водные биоресурсы и среда обитания
2021, том 4, номер 3, с. 7–13
<http://journal.azniirkh.ru>, www.azniirkh.ru
doi: 10.47921/2619-1024_2021_4_3_7
ISSN 2618-8147 print, ISSN 2619-1024 online



Aquatic Bioresources & Environment
2021, vol. 4, no. 3, pp. 7–13
<http://journal.azniirkh.ru>, www.azniirkh.ru
doi: 10.47921/2619-1024_2021_4_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 РЕКИ ДОН

© 2021 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. Река Дон на территории Ростовской области практически повсеместно находится в окружении земель сельскохозяйственного назначения, где применение химических средств защиты растений является неотъемлемой частью производственного цикла. Путем переноса воздушными массами или просачивания сквозь почву пестициды могут попадать в воду водоемов рыбохозяйственного назначения, откладываться в донных отложениях и негативно влиять на жизнедеятельность гидробионтов. Целью исследования являлось обнаружение в среде обитания гидробионтов (вода и донные отложения) р. Дон содержания 20 наиболее используемых в сельском хозяйстве региона действующих веществ (ДВ) пестицидов современных классов, период полураспада которых может превышать полгода. Исследование проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для подготовки к хроматографии экстракцию ДВ пестицидов из проб воды и донных отложений производили при помощи дихлорметана с последующим осушением безводным сульфатом натрия и очисткой экстрактов с использованием патронов для твердофазной экстракции (при необходимости). Идентификацию ДВ пестицидов проводили по времени удерживания, а количественное определение — методом абсолютной калибровки. Стандартные образцы ДВ пестицидов были предоставлены компанией Bayer. Установлено, что концентрации ДВ пестицидов в среде обитания гидробионтов реки Дон более чем на порядок ниже установленных предельно допустимых концентраций (ПДК), что указывает на относительную безопасность среды для гидробионтов.

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

PESTICIDES OF MODERN CLASSES IN THE WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF THE DON RIVER

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 Don River in the Rostov Region is almost entirely surrounded by agricultural land, where the use of chemical plant protection products is an integral part of the production cycle. By transferring with the air masses or seeping through the soil, pesticides can enter the water of the water bodies of fisheries importance, be deposited in bottom sediments, and negatively affect the vital activity of hydrobionts. The aim of the study was to detect in the habitat of hydrobionts (water and bottom sediments) of the Don River 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. The study was conducted by high-performance liquid chromatography (HPLC). To prepare for chromatography, the extraction of pesticide active ingredients from the samples of water and bottom sediments was performed using dichloromethane, followed by drying with anhydrous sodium sulfate and purification of extracts using solid-phase extraction cartridges (if necessary). The identification of the active ingredients of pesticides was carried out by the retention time, and the quantitative determination was carried out by the method of absolute calibration. Standard samples of pesticide active ingredients were provided by Bayer AG. It was found that the concentrations of pesticide active ingredients in the living environment of hydrobionts in the Don River are by more than an order of magnitude lower than the established maximum allowable concentrations (MAC), which indicates the relative safety of the environment for hydrobionts.

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

ВВЕДЕНИЕ

Без применения пестицидов сельскохозяйственное производство малоэффективно. Современное сельское хозяйство нуждается в средствах защиты растений 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 долго циркулировать в водной среде и содержаться в разных звеньях экосистемы [3, 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.

Река Дон на большей части территории Ростовской области находится в окружении земель сельскохозяйственного назначения. Сельскохозяйственная деятельность на этой территории достаточно интенсивна, что не может не сказываться на состоянии водных экосистем. Поскольку пести-

циды современных классов имеют искусственное происхождение, естественные природные механизмы нейтрализации вредного воздействия не могут эффективно нейтрализовать эти вещества. В таких работах, как [5, 6], было обнаружено 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 применяемых в сельском хозяйстве региона действующих веществ (ДВ) пестицидов в среде обитания гидробионтов реки Дон согласно Государственному заданию.

Краткая характеристика изучаемых токсикантов приведена в таблице.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования содержания пестицидов в среде обитания гидробионтов р. Дон проводились в 2016–2020 гг., для чего производили отбор проб воды и донных отложений с учетом гидрологических особенностей водного объекта (перенос, распределение и вынос загрязняющих веществ). Как правило, пробы отбирали вблизи впадения

Краткая характеристика изучаемых токсикантов (пестициды) современных классов в воде и донных отложениях р. Дон

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

Наименование ДВ Name of the active ingredient	Направленность действия Target of application	Культуры Cultures	ПДК, мкг/л TAC, µg/L
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 Clorpyralid	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
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 Enilconazole	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 Pencucuron	Фунгицид Fungicide	картофель potato	10
Тебуконазол Tebuconazole	Фунгицид Fungicide	злаковые cereal grasses	100
Фамоксадон Famoxadone	Фунгицид Fungicide	овощные vegetables	5

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 59024-2020 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 проводился из 4 мест: р-н станицы Романовская, р-н г. Семикаракорск, р-н хут. Арпачин, р-н г. Азов (рукав Мокрая каланча). Места отбора проб воды и донных отложений совпадали.

Экстрагирование веществ из образцов воды и донных отложений проводили согласно принятым методикам [7] 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.

Для оценки величины пестицидного загрязнения проводили вычисления суммарной концентрации и суммарной токсичности 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,

ПДК_i — значение предельно допустимой концентрации (ПДК) для данного вещества.

Среда считается нетоксичной, если $C_{\text{общ}}$ будет меньше 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с Государственным заданием регулярные мониторинговые исследования содержания ДВ пестицидов современных классов в среде обитания гидробионтов р. Дон начались в 2016 г. За период 2016–2020 гг. было отмечено, что концентрации и частота встречаемости не имеют постоянного характера.

Например, имазетапир и имидаклоприд встречались практически повсеместно в р. Дон в течение всего периода исследования, тогда как дифлufenикан и пенцикурон обнаруживались единично в небольших количествах. Изменения суммарных концентраций и суммарной токсичности за период наблюдения представлены на рис. 1–3.

В 2016 г. в р. Дон были обнаружены ДВ пестицидов 7 наименований: имазетапир, имидаклоприд, метрибузин, пенцикурон, фенмедифам, флумиоксазин, ципросульфамид. Наибольший вклад в суммарное содержание в воде внес малотоксичный имидаклоприд (8,3 мкг/л), в донных отложениях — метрибузин (1,05 мг/кг).

В 2017 г. произошло увеличение количества обнаруженных ДВ до 8. Были найдены имидаклоприд, метрибузин, пенцикурон, фенмедифам, флумиоксазин, хизалофоп-П-этил, ципросульфамид, этофумезат. При этом наибольшее содержание (в 2 раза по сравнению с другими веществами) и в воде, и в донных отложениях было у имидаклоприда — 7,9 мкг/л и 7 мг/кг, соответственно.

В 2018 г. произошло уменьшение содержания ДВ до 6 наименований: имазетапир, имидаклоприд, метрибузин, фенмедифам, ципросульфамид, этофумезат. Наибольшее содержание наблюдалось у имидаклоприда — 5,25 мкг/л в воде и 4,31 мг/кг в донных отложениях. При этом суммарное значение массы найденных соединений осталась практически неизменным.

В 2019 г. обнаружилась тенденция к увеличению пестицидного загрязнения в воде и уменьшению их содержания в донных отложениях. Были найдены имазалил, имазапир, имазетапир, имидак-

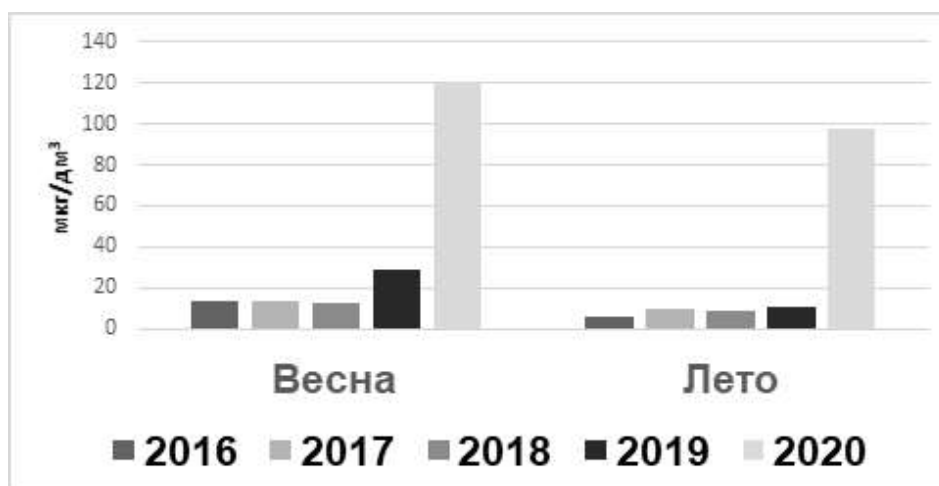


Рис. 1. Суммарное содержание ДВ исследуемых пестицидов в воде р. Дон

Fig. 1. Total content of active ingredients of the investigated pesticides in the water of the Don River

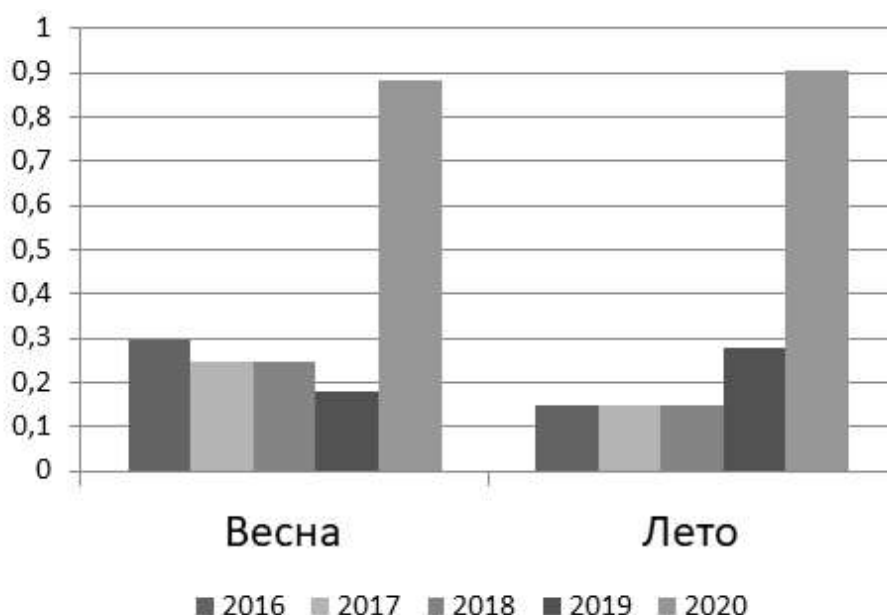


Рис. 2. Суммарная токсичность исследуемых ДВ в воде р. Дон

Fig. 2. Total toxicity of the investigated active ingredients in the water of the Don River

лоприд, пенцикурон, метрибузин, фамоксадон, флубендиамид, флуфенацет, ципросульфамид, изалофоп-П-этил. Имидаклоприд, как и в предыдущие сезоны, имел наивысшую концентрацию — 7,8 мкг/л в воде и 3,3 мг/кг в донных отложениях, — однако эти значения были одного порядка с таковыми у других ДВ: например, у метрибузина — 4,13 мкг/л, имазапира — 5,19 мкг/л и имазапила — 3,36 мкг/л.

В 2020 г. из-за присутствия пенцикурона (58,74 мкг/л) и тебуконазола (46,17 мкг/л) произошло увеличение суммарного содержания исследуемых

ДВ пестицидов в воде в 3 раза по сравнению с 2019 г. Эти вещества относятся к малотоксичным, поэтому несмотря на большие значения их концентраций суммарная токсичность не превысила 1, т. к. концентрации прочих токсикантов оставались на уровне среднеемноголетних значений.

Следует также отметить, что за весь период наблюдения с 2016 по 2020 г. ни в одной пробе не было зафиксировано превышения ПДК, а величина суммарной токсичности не достигала 1. Все это свидетельствует об относительной безопасности среды обитания р. Дон для гидробионтов.

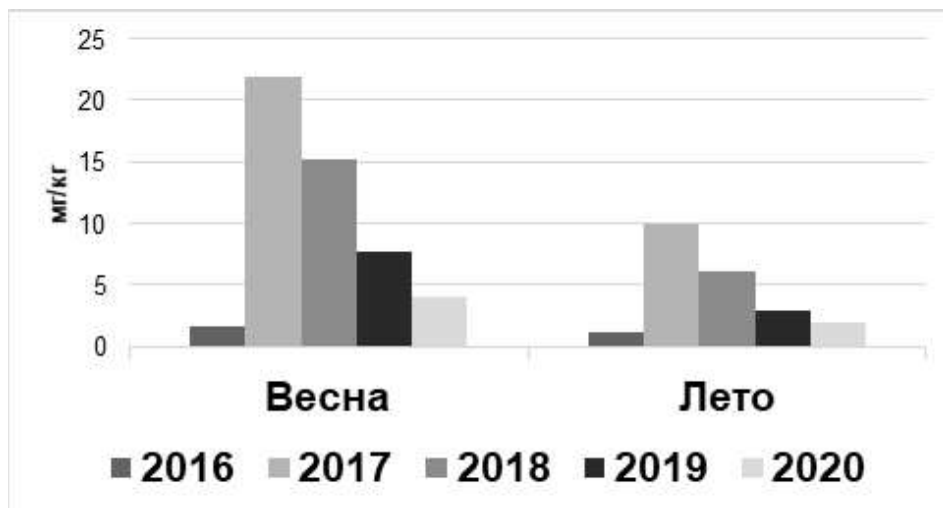


Рис. 2. Суммарная токсичность исследуемых ДВ в воде р. Дон

Fig. 2. Total toxicity of the investigated active ingredients in the water of the Don River

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в среде обитания гидробионтов реки Дон в течение всего периода наблюдения обнаруживались действующие вещества пестицидов современных классов в концентрациях, не превышающих ПДК.

Уровень содержания ДВ пестицидов в 2020 г. в воде резко увеличился, тогда как в донных отложениях за период наблюдения прослеживается тенденция к уменьшению загрязнения.

За весь период наблюдения отмечено возрастание общей массы исследуемых ДВ пестицидов к весеннему сезону с последующим снижением общей массы и суммарной токсичности летом. При этом некоторые пестициды практически не встречались в среде обитания гидробионтов — скорее всего потому, что эти вещества не применялись в сельском хозяйстве в данной местности, либо разлагались (смывались) к моменту отбора проб.

Поскольку ни на одной из станций не было отмечено превышения ПДК, опасность токсического воздействия пестицидов в реке Дон невысока, однако их присутствие носит, по-видимому, постоянный характер. Факты обнаружения пестицидов в компонентах экосистемы говорят о том, что существует потенциальная угроза жизнедеятельности гидробионтов на разных уровнях. При этом 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. научных трудов ГосНИОРХ. Л.: Изд-во ГосНИОРХ, 1988. Т. 287. С. 31–37.
2. Лукьяненко В.И. Общая ихтиотоксикология. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 319 с.
3. Ракитский В.Н. Проблема оценки потенциальной и реальной опасности в санитарной токсикологии и гигиене // Эколого-гигиенические проблемы Уральского региона : матер. докл. II Российской науч.-практ. конф. (г. Уфа, 28–29 мая 1997 г.). Уфа, 1997. С. 12–14.
4. Семенов А.Д., Коротков Л.И., Сапожникова Е.В., Коропенко Е.О. Современное состояние пестицидного загрязнения водных объектов Азовского бассейна // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна : сб. науч. тр. (1998–1999 гг.) АзНИИРХ. Ростов-н/Д.: Изд-во АзНИИРХ, 2000. С. 112–113.
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 научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2016. № 123. С. 90–101.
6. Левина И.Л., Зинчук О.А., Федорова Е.А., Щербаткова Н.И., Кузнецова Л.Я., Гумненкова 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 при наличии 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: *Vliyanie 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. Lukyanenko V.I. Obshchaya ikhtiotoksikologiya [General ichthyotoxicology]. Moscow: Legkaya i pishchевaya promyshlennost' [Consumer Goods and Food Industry], 1983, 319 p. (In Russian).
3. Rakitskiy V.N. Problema otsenki potentsial'noy i real'noy opasnosti v sanitarnoy toksikologii i gigiene [The problem of assessing the potential and real hazards in sanitary toxicology and hygiene]. In: *Ekologo-gigienicheskie problemy Ural'skogo regiona : materialy dokladov II Rossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii (g. Ufa, 28–29 maya 1997 g.) [Ecological and sanitary problems of the Ural Region. Proceedings of the 2nd Russian Research and Practice Conference (Ufa, 28–29 May, 1997)]*. Ufa, 1997, pp. 12–14. (In Russian).
4. Semenov A.D., Korotkov L.I., Sapozhnikova E.V., Koropenko E.O. Sovremennoe sostoyanie pestitsidnogo zagryazneniya vodnykh ob"ektov Azovskogo basseyna [The present-day state of the pesticides' pollution of the Azov Sea waterbodies]. In: *Osnovnye problemy rybnogo khozyaystva i okhrany rybokhozyaystvennykh vodoemov Azovo-Chernomorskogo basseyna : sbornik nauchnykh trudov (1998–1999 gg.) AzNIORKH [The main problems of fisheries and protection of waterbodies with fisheries in the Azov and Black Sea Basin. Collection of research papers of AzNIORKH (1998–1999)]*. Rostov-on-Don: AzNIORKH Publ., 2000, pp. 112–113. (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 sinergicheskogo deystviya pestitsidov sovremennykh khimicheskikh klassov, obnaruzhivaemykh v vodoemakh Azovskogo basseyna, na promyslovyykh 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. K voprosu ob otsenke vozduшной среды pri nalichii neskolkih vrednykh faktorov [On the issue of assessing the air environment in the presence of several harmful components]. *Gigiена i sanitariya [Hygiene and Sanitation]*, 1957, no. 8. С. 64–67. (In Russian).

Поступила 12.07.2021

Принята к печати 15.09.2021