



УДК 628.394.17(262.54)

ПЕСТИЦИДНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ВОДОЕМОВ КУМО-МАНЫЧСКОГО КАСКАДА

© 2019 О. А. Зинчук, В. А. Валиуллин, Ю. Э. Карпушина

*Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), Ростов-на-Дону 344002, Россия
E-mail: valiullinvasil@rambler.ru*

Аннотация. В среде обитания гидробионтов (вода и донные отложения) водохранилищ Кумо-Манычского каскада исследовано содержание 14 наиболее используемых в сельском хозяйстве региона действующих веществ (ДВ) пестицидов современных классов, период полураспада которых может достигать полугода. В районах с развитым сельскохозяйственным производством применение химических средств защиты растений является неотъемлемой частью цикла. Просачиваясь сквозь почву или переносясь с воздушными массами, данные вещества могут попадать в воду и накапливаться в донных отложениях. Установлено, что концентрации ДВ пестицидов в среде обитания гидробионтов водохранилищ Кумо-Манычского каскада ниже установленных предельно допустимых концентраций (ПДК) на 1–3 порядка. 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.

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

PESTICIDAL POLLUTION OF ARTIFICIAL RESERVOIRS OF THE KUMA-MANYCH CASCADE

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

*Azov-Black Sea Branch of the FSBSI "VNIRO" ("AzNIIRKH"), Rostov-on-Don 344002, Russia
E-mail: valiullinvasil@rambler.ru*

Abstract. In the habitat (water and bottom sediments) of the hydrobionts of the reservoirs of the Kuma-Manych Cascade, the content of 14 active ingredients (AI), the most widely-applied in the agriculture of the region for the modern-class pesticides, which half-life can reach half a year, was studied. In areas with developed agricultural production, the use of plant protection chemicals is an integral part of the cycle. Seeping through the soil or

being transferred with air masses, these substances can get into the water and accumulate in the bottom sediments. It has been established that the concentrations of active ingredients (AI) of pesticides in the habitat of hydrobionts of the reservoirs of the Kuma-Manych Cascade are lower than the established maximum permissible concentrations (MAC) by 1–3 orders of magnitude. The method used was high performance liquid chromatography (HPLC). To prepare for chromatography, the extraction of AI pesticides from water and sediment samples was carried out using dichloromethane, followed by drying with anhydrous sodium sulfate and purifying the extracts by means of solid phase extraction cartridges (if necessary). AI identification of pesticides was carried out by retention time, whereas quantitative determination required the absolute calibration method. Standard samples of AI pesticides were provided by Bayer company.

Keywords: pesticides, pesticidal pollution, MPC, HPLC, active ingredients

ВВЕДЕНИЕ

Современное сельскохозяйственное производство малоэффективно без применения разнообразных средств защиты растений — химических препаратов, воздействующих на сорные растения, насекомых и прочих вредителей. При переносе воздушными массами и просачивании сквозь почву с помощью поверхностных и грунтовых вод эти вещества могут попадать в водоемы.

Являясь токсичными веществами, пестициды представляют определенную опасность для гидробионтов всех уровней организации [1, 2]. Обладая биологической активностью, пестициды могут долго циркулировать в водной среде и накапливаться в разных звеньях экосистемы [3, 4]. При этом они не только воздействуют на объекты-мишени (сорные растения, насекомые, грибы и др.), но и могут вызвать различные патологические изменения у гидробионтов и их сообществ.

Система водохранилищ Кумо-Манычского каскада представляет собой цепь искусственных водоемов, расположенных на территории Ростовской области, Ставропольского края и Республики Калмыкия. Сельскохозяйственная деятельность на этой территории достаточно интенсивна, что не может не сказаться на состоянии водных экосистем. Поскольку пестициды современных классов не являются природными объектами, естественные природные механизмы нейтрализации вредного воздействия не могут эффективно нейтрализовать эти вещества.

Целью настоящего исследования являлось определение содержания 14 наиболее используемых в сельском хозяйстве региона ДВ пестицидов в среде обитания гидробионтов Веселовского и Чограйского водохранилищ согласно Государственному заданию.

Краткая характеристика изучаемых токсикантов приведена в таблице.

Краткая характеристика токсикантов

Brief characteristics of toxicants

Наименование ДВ Name of AI	Направленность действия Intended purpose	ПДК, мг/л MAC, mg/l
Дифлуфеникан Diflufenican	гербицид herbicide	0,1
Имазетапир Imazethapyr	гербицид herbicide	0,4
Имидаклоприд Imidacloprid	инсектицид insecticide	0,1
Ипродион Iprodione	фунгицид fungicide	0,125
Метрибузин Metribuzin	гербицид herbicide	0,5
Пенцикурон Pencycuron	фунгицид fungicide	0,01
Фамоксадон Famoxadone	фунгицид fungicide	0,05
Фенмедифам Phenmedipham	гербицид herbicide	0,0001
Флубендиамид Flubendiamide	инсектоакарицид insectoacaricide	0,1
Флумиоксазин Flumioxazin	гербицид herbicide	0,04
Флуфенацет Flufenacet	гербицид herbicide	0,5
Хизалофоп-П-этил Quizalofop-P-ethyl	гербицид herbicide	0,001
Ципросульфамид Cyprosulfamide	антидот antidote	0,01
Этофумезат Ethofumesate	гербицид herbicide	0,007

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования уровня накопления 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 в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Пробы отбирали 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 производился из четырех мест в Веселовском и двух мест в Чограйском водохранилище 1 раз в квартал. Места отбора проб воды и донных отложений совпадали.

Экстрагирование веществ из образцов воды и донных отложений проводили согласно принятым методикам [5]. Экстрагирование действующих веществ пестицидов из образцов воды и донных отложений производилось 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, снабженным дегазатором и термостатом колонки. Колонка Reprosil-PUR ODS (размер — 4150 мм, зернение — 5 мкм) («Элсико», Россия); рабочая длина волны — 230 нм; термостатирование — 40 °С; подвижная фаза: ацетонитрил — 0,01 М ортофосфорная кислота в соотношении 60 : 40 (% по объему) в изократическом режиме; скорость потока 0,4 мл/мин; объем вводимого в хроматограф экстракта пробы — 10 мкл. Идентификацию ДВ пестицидов проводили по времени удерживания, а количественное определение — методом абсолютной калибровки. Калибровка производилась с использованием высокочистых образцов ДВ, предоставленных фирмой Bayer (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с Государственным заданием регулярные мониторинговые исследования содержания ДВ пестицидов современных классов в среде обитания гидробионтов водохранилищ Кумо-Манычского каскада начались в 2016 г. За этот период было отмечено, что концентрации и частота встречаемости не имеют постоянного характера. Например, имазетапир и имидаклоприд встречались практически повсеместно в обоих водоемах в течение всего периода исследования, тогда как дифлуфеникан и пенцикурон обнаруживались единично в небольших количествах. Некоторые пестициды (пенцикурон, флубендиамид, флумиоксазин, флуфенацет и этофумезат) обнаруживались только в Веселовском водохранилище, ипродион отсутствовал в обоих водоемах в 2017 г. 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:

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

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

Веселовское водохранилище. В воде и донных отложениях Веселовского водохранилища в течение 2016 г. присутствовали действующие вещества пестицидов: имазетапир, имидаклоприд, ипродион, метрибузин, пенцикурон, фамоксадон, фенмедифам, флубендиамид, флуфенацет, хизалофоп-П-этил, ципросульфамид, отсутствовали только дифлуфеникан, флумиоксазин и этофумезат. Их концентрации незначительно выросли к весеннему периоду, затем снизились к осеннему периоду в 3–7 раз. Максимальные концентрации в течение года наблюдались у имидаклоприда — 3,81 мкг/дм³ в воде и 1,2 мг/кг в донных отложениях. Суммарная концентрация исследуемых веществ снизилась в 6 раз

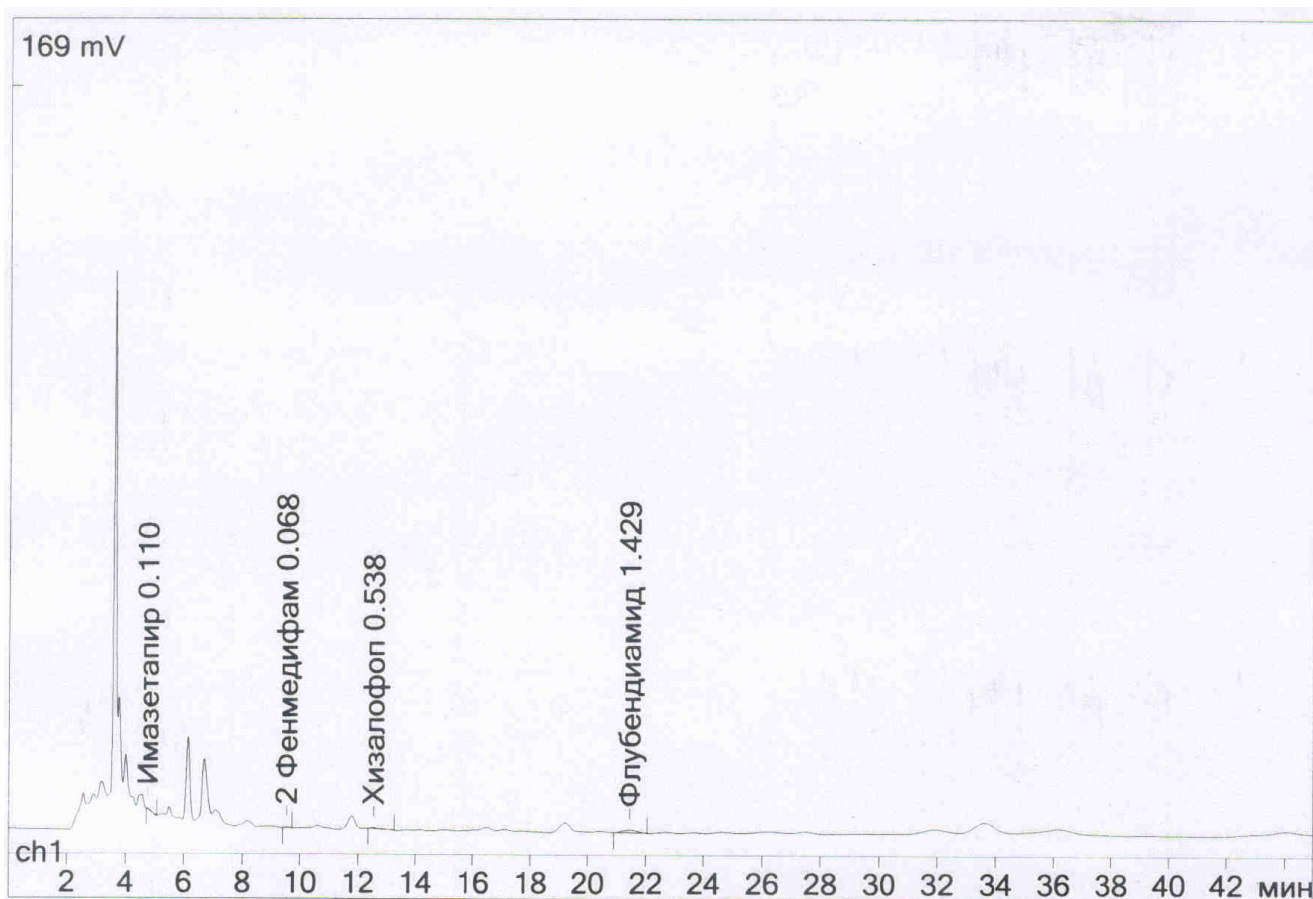


Рис. 1. Хроматограмма пробы воды из Веселовского водохранилища в летний сезон

Fig. 1. Chromatogram of water samples from the Veselovsky Reservoir in summer

(рис. 2, 3). Максимум наблюдался в весенний период — 8,8 мг/дм³ в воде и 8,972 мг/кг в донных отложениях. Суммарная токсичность в течение года не превысила 1, что позволяет считать воду нетоксичной относительно данных препаратов. Наибольшее

значение этого параметра (0,83) было отмечено весной.

В 2017 г. состав загрязнения Веселовского водохранилища изменился. Не были обнаружены дифлуфеникан, ипродион, пенцикурон, фамоксадон и

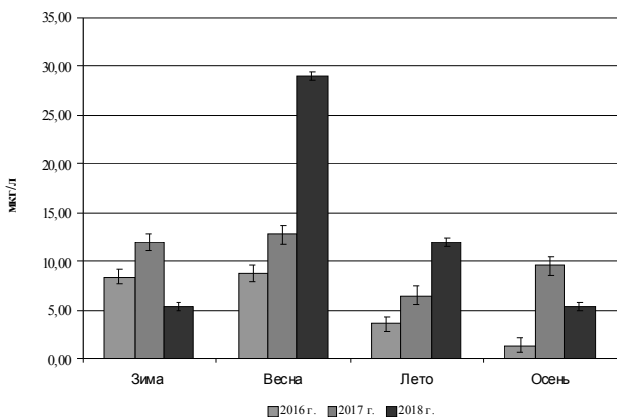


Рис. 2. Суммарное содержание ДВ исследуемых пестицидов в воде Веселовского водохранилища

Fig. 2. Total content of active ingredients of the pesticides, examined in the Veselovsky Reservoir water

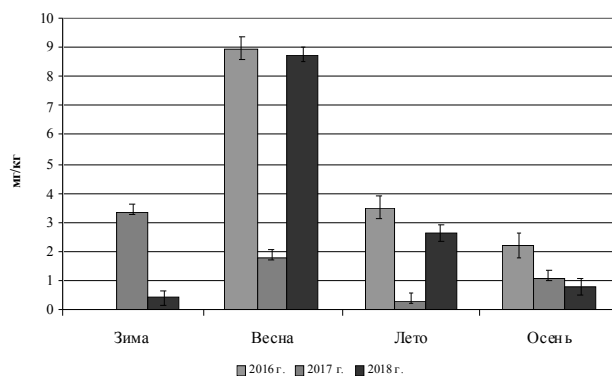


Рис. 3. Суммарное содержание ДВ исследуемых пестицидов в донных отложениях Веселовского водохранилища

Fig. 3. Total content of active ingredients of the pesticides, examined in the Veselovsky Reservoir bottom sediments

флубендиамид; флумиоксазин был обнаружен в следовых количествах. Концентрации имазетапира, имидаклоприда, метрибузина, фенмедифама, флуфенацета, хизалофоп-П-этила, ципросульфамида, этофумезата находились на том же уровне, что и в предыдущем году. Максимальная концентрация наблюдалась у имидаклоприда: 4,21 мкг/дм³ в воде и 0,98 мг/кг в донных отложениях. Содержание найденных действующих веществ пестицидов в течение года менялось мало. В зимний и весенний периоды 2017 г. суммарный уровень загрязнения в воде практически не изменился и после снижения в 2 раза летом возрос на 40 % к осени (рис. 1). Наибольшая суммарная токсичность отмечена в зимний период — 0,52. В донных отложениях наблюдался спад суммарного содержания ДВ пестицидов в 10 раз летом и увеличение в 3 раза к осени (рис. 2).

В 2018 г. количество обнаруженных ДВ пестицидов увеличилось до 12: имазетапир, имидаклоприд, ипродион, метрибузин, фамоксадон, фенмедифам, флубендиамид, флумиоксазин, флуфенацет, хизалофоп-П-этил, ципросульфамид, этофумезат. Отсутствовали в пробах только дифлуфеникан и пенцикурон. Уровень загрязнения существенно менялся в течение года и в воде (рис. 1), и в донных отложениях (рис. 2). Максимальная концентрация отмечалась в весенний период у имидаклоприда: 4,07 мкг/дм³ в воде и 3,21 мг/кг в донных отложениях. Несмотря на существенное увеличение суммарной концентрации весной 2018 г. (в воде почти в 5 раз, а в донных отложениях в 20 раз) по сравнению с предыдущими годами, суммарная токсичность не превысила 0,75, поскольку основной вклад в формирование этого показателя внесли малотоксичные имазетапир, имидаклоприд и метрибузин.

Следует отметить, что за весь период наблюдения с 2016 по 2018 г. случаев превышения ПДК не было зафиксировано ни в одной пробе, а величина суммарной токсичности не достигала 1, что свидетельствует об относительной безопасности среды обитания Веселовского водохранилища для гидробионтов.

Чограйское водохранилище. В пробах воды и донных отложениях Чограйского водохранилища в течение 2016 г. были отмечены действующие вещества пестицидов 5 наименований: имазетапир, имидаклоприд, метрибузин, фамоксадон, ципросульфамид. Их концентрации были сопоставимы с таковыми в Веселовском водохранилище. В весенний период максимальная концентрация наблюдалась в

воде у имидаклоприда (6,31 мкг/дм³) и в донных отложениях у метрибузина — 0,84 мг/кг. Суммарная концентрация исследуемых веществ в воде была максимальна весной (рис. 4, 5), после чего осенью она снизилась в 5 раз. Суммарная токсичность весной составила 0,34, что заметно ниже, чем в Веселовском водохранилище, а осенью снизилась до 0,03.

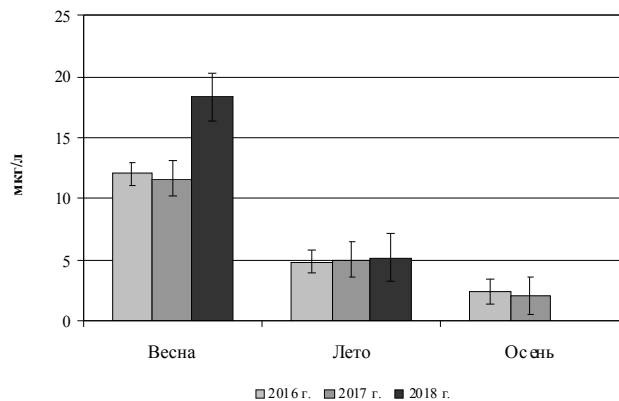


Рис. 4. Суммарное содержание ДВ исследуемых пестицидов в воде Чограйского водохранилища

Fig. 4. Total content of active ingredients of the pesticides, examined in the Chogray Reservoir water

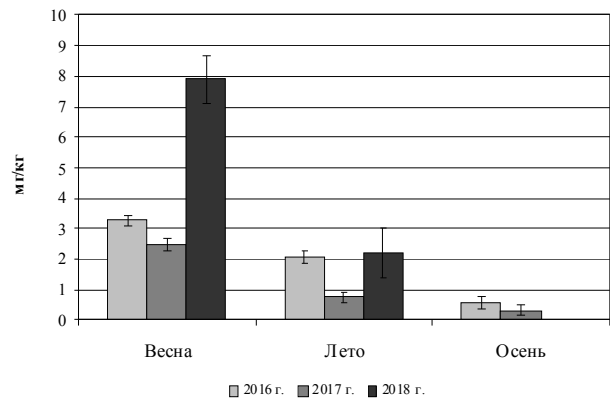


Рис. 5. Суммарное содержание ДВ исследуемых пестицидов в донных отложениях Чограйского водохранилища

Fig. 5. Total content of active ingredients of the pesticides, examined in the Chogray Reservoir bottom sediments

В 2017 г. в среде обитания гидробионтов Чограйского водохранилища было обнаружено 6 ДВ пестицидов, к найденным в 2016 г. веществам (имазетапиру, имидаклоприду, метрибузину, фамоксадону, ципросульфамиду) добавился фенмедифам. Однако он был обнаружен только в весенний сезон

в количествах, которые не внесли существенного вклада в суммарную концентрацию и суммарную токсичность данных пестицидов. Максимальная концентрация была зафиксирована у имидаклоприда ($7,32 \text{ мкг/дм}^3$) в воде, у имазетапира — $0,98 \text{ мг/кг}$ в донных отложениях. Динамика изменений содержания индивидуальных ДВ и их суммарной концентрации (рис. 3, 4) повторяет тенденцию 2016 г.: высокий уровень весной и снижение в 5,5 раз к осени. Наибольшая суммарная токсичность была отмечена в весенний период, составив 0,52.

В весенний период 2018 г. произошел подъем содержания исследуемых ДВ пестицидов в воде и донных отложениях (рис. 3, 4). За счет появления в весенних пробах среднетоксичного хизалофоп-П-этила суммарная концентрация исследуемых пестицидов поднялась до $15,33 \text{ мкг/л}$ в воде и $7,89 \text{ мг/кг}$ в донных отложениях. Суммарная токсичность весной составила 0,92, однако летом снизилась до 0,22 за счет резкого уменьшения содержания всех пестицидов, в первую очередь среднетоксичных ипродиона, хизалофоп-П-этила и ципросульфамида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в среде обитания гидробионтов водохранилищ Кумо-Манычского каскада в течение всего периода наблюдения обнаруживались действующие вещества пестицидов современных классов.

Методами химического анализа выявлено, что в воде и донных отложениях экосистем региона в разные периоды обнаруживаются в концентрациях, не превышающих ПДК, следующие действующие вещества пестицидов: имазетапир, имидаклоприд, ипродион, метрибузин, пенцикурон, фамоксадон, флубендиамид, флумиоксазин, ципросульфамид, хизалофоп-П-этил, этофумезат.

За весь период наблюдения отмечено возрастание общей массы исследуемых ДВ пестицидов от зимнего сезона к весеннему с последующим снижением общей массы и суммарной токсичности к осеннему сезону. 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 превышение ПДК, опасность токсическо-

го пестицидного воздействия в исследованных водоемах невысока, однако их присутствие носит, по-видимому, хронический характер. Факты обнаружения пестицидов в компонентах экосистемы говорят о том, что существует потенциальная угроза пестицидного загрязнения водоема, определение степени которой 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 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. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: Анатолия, 2002. 755 с.

REFERENCES

1. Vrochinskiy K.K., Mukhopad L.N. Ekologo-gigienicheskie 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: GosNIORKH Publ., 1988, vol. 287, pp. 31–37. (In Russian).
2. Luk'yanenko V.I. Obshchaya ikhtiotoksikologiya [General ichthyotoxicology]. Moscow: Legkaya i pishchevaya 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.) AzNIIRKH [The main problems of fisheries and protection of waterbodies with fisheries in the Azov and Black Sea Basin. Collection of research papers of AzNIIRKH (1998–1999)]. Rostov-on-Don: AzNIIRKH Publ., 2000, pp. 112–113. (In Russian).*
 5. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Probopodgotovka v ekologicheskom analize [Sample preparation in environmental analysis]. Saint Petersburg: Anatoliya, 2002, 755 p. (In Russian).*

Поступила 04.02.2019

Принята к печати 13.03.2019