

акваториях после аварии танкера в ноябре 2007 г.

На предложенную методику определения токсичности объектов окружающей среды на основе выделенных аборигенных бактерий *Vibrio fischeri* поданы 2 заявки о выдаче патента РФ на изобретение (Сазыкина, Цыбульский, заявка от 13.08.2007 и 03.07.2007).

Оценка степени токсичности среды для гидробионтов разных трофических уровней при загрязнении действующими веществами пестицидов

*Л.А. Бугаев, О.А. Зинчук, С.И. Катаскова, А.В. Войкина,
И.Н. Игнатенко, М.В. Матвейчук, Л.С. Радишевская, В.А. Баева*

Оценка загрязненности окружающей среды имеет важное значение для объяснения тех или иных феноменов, наблюдаемых в различных уровнях организации Жизни. Гидробионты испытывают постоянный непосредственный контакт с водой через кожные покровы, в процессе дыхания и питания. По этой причине водные организмы гораздо в большей степени, чем наземные, подвержены тем или иным негативным влияниям в случае загрязнения среды поллютантами различной природы.

В силу особенностей хозяйственной деятельности человека и небольшой площади бассейна, Азовское море испытывает существенный прессинг антропогенного происхождения. Все реки восточного и северного бассейнов проходят по районам с интенсивным сельским хозяйством. Химические вещества, используемые в сельскохозяйственном производстве в растворенном и твердом виде, выносятся в акваторию Азовского моря, где возможно их оседание и фильтрация в донных отложениях или разбавление в водной массе. В любом случае существует опасность контакта гидробионтов с поллютантами и, как следствие, возникновения изменений морфологического, физиологического, биохимического или генетического характера.

С целью исследования загрязнения донных отложений и воды действующими веществами современных пестицидов был произведен отбор проб в прибрежной зоне акватории Азовского моря. Выбор точек отбора проб совпадал с районами вылова рыб на токсикологический анализ, а также с особенностями географии: как правило, вблизи впадения рек или мест возможных активных турбулентных процессов, приводящих к усиленному оседанию и фильтрации веществ в донных отложениях (районы наносных кос). География отбора проб воды и донных отложений

представлена на рисунке 1.

Химический анализ предусматривал количественное определение содержания действующих веществ пестицидов в воде и донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Колонка 4,6×150 мм Reprosil-PUR ODS-3, 5 мкм (Элсико, Россия); термостатирование - 40 °С; подвижная фаза: Ацетонитрил/вода (70/30) в изократическом режиме; скорость потока 0,3 мл/мин; объем вводимого в хроматограф экстракта пробы - 10 мкл. Экстрагирование веществ из образцов воды и донных отложений проводилось согласно принятым методикам (Другов, Родин, 2002 а, б).

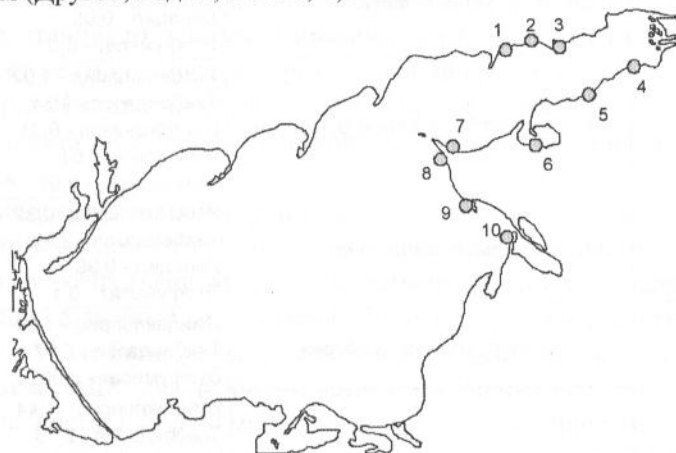


Рис. 1. Точки отбора проб воды и донных отложений в прибрежной зоне Азовского моря и Таганрогского залива

В донных отложениях и воде водоема был найден ряд действующих веществ пестицидов. Стойкость веществ, которые были обнаружены, довольно высока: для Тебуконазола, Пенцикурона и Ципроконазола стабильность от 1 до 20 лет. Наиболее токсичные вещества по показателям ПДК: Имазалил - 0,005 мг/л, Пенцикурон - 0,05 мг/л, Фамоксадон - 0,025 мг/л.

Спектр загрязнения для донных отложений и воды, отобранных в одном месте, совпадает не полностью, что может объясняться различным временем удержания веществ этими средами. Вода более динамична по составу поллютантов и отражает текущее поступление пестицидов в водоем, в отличие от донных отложений, где происходит постепенная кумуляция веществ и относительное выключение их из биогеохимических циклов.

В таблице 1 представлены результаты химического анализа на выявление в донных отложениях действующих веществ пестицидов.

**Содержание действующих веществ пестицидов в воде и донных отложениях
прибрежной зоны Азовского моря**

Номер станции отбора пробы	Район отбора проб	Содержание ДВ пестицидов в донных отложениях, мг/кг сухой массы
1	устье р. Мокрый Еланчик	Имидаклоприд - 1,21 Тиабендазол - 1,78 Тебуконазол - 0,03
2	устье р. Миус	Имидаклоприд - 0,77 Тиабендазол - 1,46 Ленацил - 0,05 Этофумесат - 0,01
3	у восточного берега косы Беглицкая	Имидаклоприд - 1,02 Тиабендазол - 1,34 Ципроконазол - 0,01 Имазалил - 0,01 Фамоксадон - 0,01
4	устье р. Кагальник	Имидаклоприд - 0,29 Тиабендазол - 2,56 Ленацил - 0,39 Этофумесат - 0,1
5	устье р. Мокрая Чумбурка	Имидаклоприд - 1,84 Тиабендазол - 2,87 Этофумесат - 0,002
6	Ейский лиман	Имидаклоприд - 1,44 Тиабендазол - 2,33 Ципроконазол - 0,01 Этофумесат - 0,09 Имазалил - 0,03 Фамоксадон - 0,06
7	у косы Долгая	не исследовалось
8	у косы Долгая	не исследовалось
9	у косы Камышеватская	не исследовалось
10	Ясенский залив, у гирла Бейсугского лимана	Имидаклоприд - 1,46 Тиабендазол - 1,92 Ципроконазол - 0,07 Этофумесат - 0,15 Фамоксадон - 0,02 Цинидон-этил - 0,03

Токсическое воздействие пестицидов, аккумулированных в донных отложениях, на гидробионтов трудно оценить. Эти вещества исключены в большей своей массе из основного обменного фонда биогеохимического цикла. При этом происходят закономерные деструкционные процессы,

ведущие к разложению веществ. Конечно, какая-то доля веществ попадает обратно в круговорот за счет придонных волнений воды или активности животных-детритофагов, но она очень незначительна.

Оценка по совокупной концентрации найденных в донных отложениях пестицидов показала, что наиболее загрязненными точками являлись районы устья реки Мокрая Чумбурка, Ейский лиман и район гирла Бейсугского лимана. Наименее загрязнены донные отложения северной части Таганрогского залива. Причиной такого распределения, скорее всего, являются особенности грунтов, соотношение песчаных, илистых, глинистых фракций. Специально этот вопрос не исследовался.

Вода, в отличие от донных отложений, постоянно и непосредственно воздействует на гидробионтов через кожные покровы, пищеварительный тракт, жабры. Именно поэтому токсические вещества, присутствующие в воде, гораздо опасней тех, которые седиментированы в донных отложениях.

Условием эффективной охраны водных объектов и их биологических ресурсов от пестицидного загрязнения является 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. Для всех обнаруженных веществ имеются утвержденные ПДК для рыбохозяйственных водоемов, что позволяет оценить опасность, которую могут представлять эти вещества.

Система контроля и регламентации качества водной среды рыбохозяйственных водоемов основана на установлении ПДК загрязняющих веществ в воде путем выполнения экспериментальных исследований на гидробионтах - представителях разных трофических уровней водной экосистемы. В модельном водоеме токсическое действие каждого пестицида оценивается минимум на 8 тест-объектах по 32-58 тест-функциям, определяется 80-120 тест-параметров, на основании которых в конечном результате выводится предельно допустимая концентрация - величина, не оказывающая отрицательного влияния на режим среды и состояние ее обитателей. Для каждого пестицида своё лимитирующее звено. Разброс величин токсиметрических параметров между звеньями может составлять 2-3 порядка.

Зная качественный и количественный состав загрязнения водной среды, тест-параметры, полученные при разработке норматива (ПДК), могут иметь диагностическое и прогностическое значение в экспрессном мониторинге загрязнения теми или иными ксенобиотиками открытого рыбохозяйственного водоема. Принцип анализа основан на сопоставлении

величины «загрязнения» и экспериментально установленных концентраций, при которых происходят физиолого-биохимические нарушения у гидробионтов, и концентраций, при которых наступает гибель организмов.

В таблице 2 представлена информация об экспериментально полученных данных на примере Этофумесата. Видно, что для данного вещества наиболее чувствительными звеньями являются зоопланктон и взрослые особи рыб (пороговая концентрация, при которой начинаются минимальные физиолого-биохимические нарушения у организмов 0,1 мг/л), наиболее устойчивое звено - высшая водная растительность (ЛК₁₀₀ – 154,0 мг/л). Таким образом, для Этофумесата предел действия на гидробионтов лежит в диапазоне концентраций от 0,1 до 154,0 мг/л). Обращает внимание то, что величина ПДК для данного вещества значительно меньше пороговой концентрации для наиболее чувствительных водных организмов (в 14 раз), что говорит о необходимости более корректного подхода при оценке состояния водной среды с позиции уровня загрязнения веществами на основе показателей ПДК.

Таблица 2

Параметры токсичности Этофумесата для водных организмов разных трофических уровней, полученные экспериментальным путем при разработке ПДК для рыбохозяйственных водоемов

Наименование пестицида	Трофические звенья (тест-объекты)	Пороговые концентрации (min физиолого-биохимические нарушения), мг/л	Летальная концентрация (ЛК ₁₀₀), мг/л
Этофумесат (ПДК=0,007 мг/л)	Гидрохимия	0,5	-
	Сапрофитная микрофлора	0,5	-
	Микроводоросли	0,2	19,1
	Высшая водная растительность	10,0	154,0
	Зоопланктон	0,1	1,58
	Ихтиофауна:		
	икра	3,68	8,70
	предличинки	1,0	4,28
	рыба	0,1	3,71
Зообентос	15,0	37,5	

В таблице 3 представлена краткая токсикологическая информация по обнаруженным в воде действующим веществам пестицидов. Для удобства и простоты даны только крайние значения по пороговой концентрации для наименее устойчивых гидробионтов (для каждого вещества свое звено) и

летальные концентрации (LK_{100}) для наиболее устойчивых гидробионтов (для каждого вещества свое звено). Следующий момент - ПДК всегда меньше пороговых концентраций.

Таблица 3

Краткая токсикологическая характеристика действующих веществ пестицидов, обнаруженных в воде

Номер станции отбора пробы	Вещество	Концентрация в водоеме, мг/л	ПДК, мг/л	Пороговая концентрация, мг/л	LK_{100} , мг/л
1	2	3	4	5	6
1	Римсульфурон	0,0011	5,0	10,0	1663,3
	Имидаклоприд	0,0099	1,0	3,0	298,5
	Тиабендазол	0,0151*	0,0005	0,014	20,0
2	Имидаклоприд	0,0117	1,0	3,0	298,5
	Тиабендазол	0,0185*	0,0005	0,014	20,0
	Тебуконазол	0,0002	0,1	0,2	80,2
	Имазалил	0,0016	0,001	0,005	9,55
	Фамоксадон	0,00001	0,005	0,025	50,0
3	Римсульфурон	0,0014	5,0	10,0	1663,3
	Имидаклоприд	0,0126	1,0	3,0	298,5
	Тиабендазол	0,0162*	0,0005	0,014	20,0
	Этофумесат	0,0003	0,007	0,1	154,0
	Тебуконазол	0,0002	0,1	0,2	80,2
	Фамоксадон	0,0004	0,005	0,025	50,0
4	Дикамба	0,0008	50,0	100,0	3551,0
	Римсульфурон	0,0003	5,0	10,0	1663,3
	Имидаклоприд	0,0094	1,0	3,0	298,5
	Тиабендазол	0,0011*	0,0005	0,014	20,0
	Ципроконазол	0,0001	0,007	0,1	78,6
5	Дикамба				
	Римсульфурон	0,0007	50,0	100,0	3551,0
	Имидаклоприд	0,0004	5,0	10,0	1663,3
	Тиабендазол	0,0102	1,0	3,0	298,5
	Ленацил	0,0027*	0,0005	0,014	20,0
	Метрибузин	0,0009	1,0	5,0	1600,0
	Метрибузин	0,0002	0,5	1,0	370,7
	Ципроконазол	0,0004	0,007	0,1	78,6
	Ципроконазол	0,0010	0,007	0,1	154,0
	Этофумесат	0,00003	0,1	0,2	80,2
	Тебуконазол	0,0010	0,005	0,025	50,0
Фамоксадон					

Продолжение таблицы 3.

1	2	3	4	5	6
6	Римсульфурон	0,0001	5,0	10,0	1663,3
	Имидаклоприд	0,0081	1,0	3,0	298,5
	Тиабендазол	0,0020*	0,0005	0,014	20,0
	Ципроконазол	0,00003	0,007	0,1	78,6
	Имазалил	0,0001	0,001	0,005	9,55
7	Римсульфурон	0,0009	5,0	10,0	1663,3
	Имидаклоприд	0,0099	1,0	3,0	298,5
	Тебуконазол	0,0159	0,1	0,2	80,2
8	Римсульфурон	0,0017	5,0	10,0	1663,3
	Имидаклоприд	0,0128	1,0	3,0	298,5
	Тиабендазол	0,0169*	0,0005	0,014	20,0
	Ципроконазол	0,0145	0,007	0,1	78,6
	Этофумесат	0,0003	0,007	0,1	154,0
	Тебуконазол	0,0003	0,1	0,2	80,2
	Фамоксадон	0,00003	0,005	0,025	50,0
9	Римсульфурон	0,0002	5,0	10,0	1663,3
	Имидаклоприд	0,0019	1,0	3,0	298,5
	Тиабендазол	0,0012*	0,0005	0,014	20,0
	Ципроконазол	0,0001	0,007	0,1	78,6
	Пенцикурон	0,00004	0,01	0,05	1000,0
10	Дикамба	0,0039	50,0	100,0	3551,0
	Римсульфурон	0,0002	5,0	10,0	1663,3
	Имидаклоприд	0,0132	1,0	3,0	298,5
	Тиабендазол	0,0206*	0,0005	0,014	20,0
	Тебуконазол	0,0004	0,1	0,2	80,2
	Имазалил	0,0034	0,001	0,005	9,55

* Превышение концентрации действующего вещества в водоеме над значением ПДК.

Видно, что концентрации почти всех веществ, обнаруженные в различных местах водоемов, не превышают предельно допустимые. Исключение составляет Тиабендазол (ПДК - 0,0005 мг/л). Причина очень низкого значения ПДК заключается не в его феноменальной токсичности, а в высокой стабильности. Если посмотреть таблицу, пороговая концентрация его намного выше и составляет 280 ПДК. Обнаруженные

концентрации Тиабендазола в некоторых случаях находятся на уровне пороговых (северное побережье Таганрогского залива). Таким образом, обнаруженные в воде концентрации действующих веществ пестицидов являются очень незначительными при рассмотрении обособленного действия каждого вещества.

Однако в данном случае происходит загрязнение водного объекта несколькими пестицидами одновременно. Токсикологические эффекты пестицидов накладываются друг на друга, усиливая токсическое действие. Так называемый эффект аддитивности. В международной практике для оценки токсичности смесей используется формула Finney - «Формула гармоничного значения средней». Согласно Finney, значения острой токсичности (LD_{50} и LC_{50}) для комбинаций различных веществ могут быть рассчитаны по формуле:

$$\frac{1}{\text{Прогнозируемая } LD50 \text{ смеси}} = \frac{Pa}{LD50 \text{ вещества } a} + \frac{Pb}{LD50 \text{ вещества } b} + \frac{Pn}{LD50 \text{ вещества } n}$$

где: Pa - доля вещества a ;

Pb - доля вещества b и т.д.

$Pa + Pb + \dots + Pn = 1,00$

Эта формула предполагает, что компоненты смеси имеют сравнимый механизм действия на организм. Наличие прямой зависимости эффекта от дозы и дает довольно точный способ прогнозирования острой токсичности смеси для теплокровных на основании данных по острой токсичности входящих в смесь веществ. Существующая информация, полученная в процессе экспериментальных исследований, свидетельствует, что комбинированный эффект активных ингредиентов, главным образом является аддитивным и может быть определен по токсикологическим характеристикам отдельных составляющих компонентов, допуская аддитивный характер их взаимодействия.

Механизм действия пестицидов на водные организмы неоднозначен и зависит от химической структуры вещества. Не всегда имеет место дозозависимый эффект, и расчет токсичности смеси по формуле Finney дает только среднюю острую летальность LK_{50} . Исходя из этого, для оценки опасности смеси «загрязнителей» для гидробионтов использовали всю зону экспериментально установленных токсичных параметров концентраций.

Следует сразу оговориться, что этот подход направлен на выявление

максимально возможного негативного эффекта. В реальности аддитивный токсический эффект значительно ниже за счет возможного отсутствия синергизма между веществами, высокой буферной способности естественных экосистем. Таким образом, опираясь на представления об аддитивном действии поллютантов на гидробионтов, можно предполагать следующие эффекты в экосистеме Азовского моря (табл. 4).

Таблица 4

Возможные токсические эффекты у гидробионтов при проявлении аддитивного эффекта пестицидов

Номер станции отбора проб	Токсические эффекты
1	Возможны отклонения биохимических показателей у рыб. Для гидробионтов остальных звеньев трофической цепи загрязнение безвредно.
2	Возможна угроза для зоопланктона, фитопланктона и ихтиофауны, т.к. загрязнение находится в зоне пороговых и летальных концентраций.
3	Возможны физиолого-биохимические нарушения у рыб и негативное воздействие на общую численность и коэффициент скорости роста микроводорослей. Для гидробионтов остальных звеньев трофической цепи загрязнение безвредно.
4	Токсический эффект у гидробионтов всех трофических уровней отсутствует.
5	Возможны физиолого-биохимические нарушения у рыб и негативное воздействие на общую численность и коэффициент скорости роста микроводорослей. Для гидробионтов остальных звеньев трофической цепи загрязнение безвредно.
6	Возможны негативное воздействие на репродуктивную способность и структуру популяции зоопланктонных организмов, нарушения физиолого-биохимических процессов у рыб.
7	Токсический эффект у гидробионтов всех трофических уровней отсутствует.
8	Возможны физиолого-биохимические нарушения у рыб и негативное воздействие на общую численность и коэффициент скорости роста микроводорослей. Для гидробионтов остальных звеньев трофической цепи загрязнение безвредно.
9	Токсический эффект у гидробионтов всех трофических уровней отсутствует.
10	Возможно негативное воздействие на репродуктивную способность и структуру популяции зоопланктонных организмов; возможны случаи летального исхода у зоопланктонных организмов и рыб.

Таким образом, анализ показал, что если рассматривать отдельно каждое количество действующего вещества пестицида, обнаруженное в воде Таганрогского залива и Азовского моря, то в этих дозах загрязнение не представляет опасности для гидробионтов. Если предположить максимальный аддитивный характер действия пестицидов, то при обнаруженных дозах ядохимикатов негативное воздействие затрагивает не всю гидросферу, а только ее фрагменты: микроводоросли, зоопланктон и иктиофауну. Наиболее загрязнены: участок у гирла Миусского лимана, Ейский лиман (район косы Долгой со стороны Азовского моря) и Ясенский залив у гирла Бейсугского лимана.

✓ 628,3944

Токсикологическая характеристика промысловых рыб Азовского моря в 2007 г.

*Л.А. Бугаев, О.А. Зинчук, Т.М. Смыр, А.В. Войкина, И.Н. Игнатенко,
М.В. Матвейчук, Л.С. Радишевская, В.А. Баева*

Исследование накопления тех или иных поллютантов в тканях гидробионтов позволяет оценить персистентность веществ, их устойчивость к биотрансформации. Накопление чужеродных веществ в тканях организма потенциально опасно и может сказаться на физиологических и биохимических процессах, а в некоторых случаях интенсивного токсического воздействия и на морфологии особи. Степень накопления веществ зависит от многих факторов: спектра питания, подвижности (способности активно избегать участков с загрязнением), возраста, климатических условий обитания, персистентности вещества.

Целью исследований являлся анализ функционального и токсикологического состояния промысловых рыб Азовского бассейна при пестицидной интоксикации. В качестве тест-объектов выбраны бычок-кругляк, тарань, пиленгас, судак, вылавливаемые на акватории Таганрогского залива и в Азовском море. Критериями выбора служили такие факторы, как особенности жизненного цикла (вид должен постоянно или большую часть времени обитать в исследуемом водоеме), особенности питания (бентофагия, планктофагия, хищничество), положение в пищевой цепи.

Все исследуемые объекты занимают различные экологические ниши в экосистеме Азовского моря, у них наблюдаются значительные различия в миграционной активности, горизонтах обитания, спектрах питания. Перечисленные особенности являются очень важными факторами,