

Хлорорганические пестициды в экосистеме Азовского моря

Л.И. Короткова

Важным условием эффективной охраны водных объектов и их биологических ресурсов от загрязнения является полная и адекватная информация о качественном и количественном составе токсикантов в основных элементах водных экосистем, их временно-пространственном распределении в среде обитания и водных организмах (воде, донных отложениях, гидробионтах).

Среди широкого набора пестицидов, поступающих в водоем, наибольшую опасность представляют соединения, способные накапливаться в жизненно важных органах рыб, преимущественно в печени и гонадах – стойкие хлорорганические пестициды (ХОП) так называемого «глобального цикла» – изомеры ГХЦГ и метаболиты, и изомеры ДДТ. Острое токсическое действие ХОП на наиболее чувствительные организмы проявляется в диапазоне концентраций 10^{-3} – 10^{-12} г/л (Патин, 1985). Даже небольшие концентрации ХОП в воде вызывают патологические нарушения в организме рыб и других гидробионтов: нарушается их воспроизводительная функция, увеличивается частота злокачественных новообразований и ряд других патологий (Корниенко и др., 1998; Pawert et al., 1998; Корпакова, Воловик, 2001).

Цель настоящей работы заключалась в оценке состояния экосистемы Азовского моря и уровня её загрязненности ХОП. Для достижения названной цели были поставлены следующие задачи: анализ основных источников поступления пестицидов в экосистему Азовского моря; исследование динамики загрязнения пестицидами воды и донных отложений Азовского моря за период 1982–2007 гг.; оценка современного уровня загрязнения Азовского моря пестицидами и выявление экологически неблагоприятных районов Азовского моря; изучение накопления ХОП и оценка их воздействия на промысловую ихтиофауну Азовского моря.

Основные источники поступления пестицидов в экосистему Азовского моря: речной сток, рассредоточенный сток, включая сточные воды предприятий, расположенных на прибрежных территориях моря, атмосферные осадки, черноморские воды, дампинг загрязненных донных отложений портовых акваторий. Из перечисленных источников мы можем наиболее надежно оценить поступление ХОП с речным стоком, атмосферными осадками, при дноуглубительных работах в портах.

Речной сток. По нашим данным максимальное количество ХОП –

0,37 т, поступило в море со стоком р. Дон в 1995 г. В последующие годы вынос пестицидов постоянно снижался и в 2007 г. составил 0,047 т в год (рис. 1).

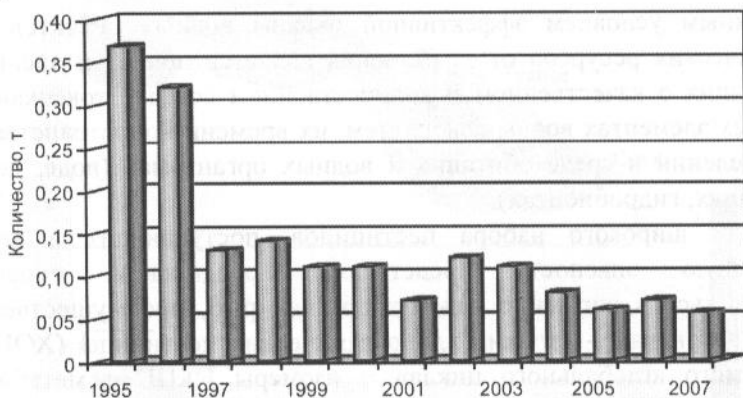


Рис. 1. Динамика выноса ХОП со стоком р. Дон

Атмосферные осадки. Концентрации ХОП в атмосферных осадках менялись в диапазоне 2,6-139,0 нг/л, составив в среднем 9,8 нг/л. Это в 2 раза выше среднего содержания ХОП, обнаруженных в морской воде в этот период (рис. 2). В 40 % случаев основной вклад в сумму ХОП в атмосферных осадках вносил ДДТ (41-75 %). Его максимальная концентрация в осадках, отобранных в 2002 г., составляла 104 нг/л (10,4 ПДК для рыбохозяйственных водоемов). Изомеры ГХЦГ были обнаружены во всех пробах дождевой воды, а их максимальная суммарная концентрация составила 48,7 нг/л (4,87 ПДК).

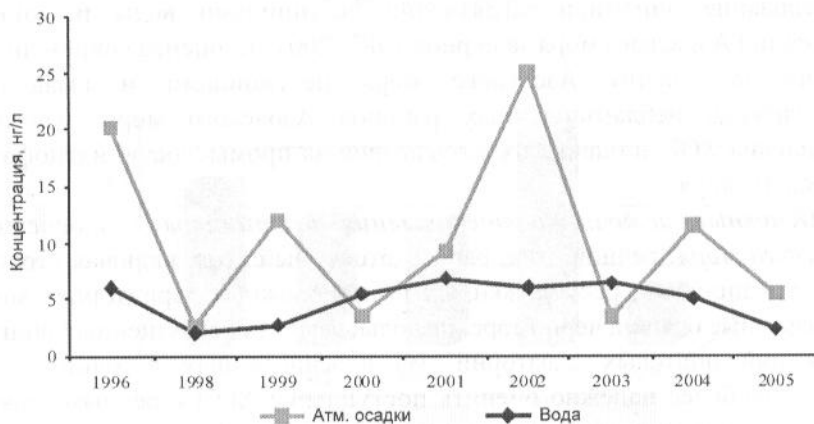


Рис. 2. Концентрации ХОП в атмосферных осадках и воде моря

Дноуглубительные и буровые работы. Результаты нашего анализа различных слоев (до глубины 0,6-1,0 м) грунта при дноуглубительных работах в Таганрогском порту свидетельствуют, что в среднем концентрации ХОП в донных осадках порта в 6,2 раз выше, чем в донных отложениях Таганрогского залива.

При оценке влияния буровых работ на компоненты экосистемы стойкие ХОП использовались как косвенный показатель. Так, во время монтажа морской стационарной платформы (МСП) Карканитская № 119 в 1989 г. концентрация ХОП в придонном слое возросла с 8 нг/л (фоновая съемка) до 234 нг/л (23,4 ПДК). Такой эффект наблюдается за счет вторичного загрязнения среды при взмучивании поверхностного слоя донных осадков.

Закономерности динамики загрязнения пестицидами воды Азовского моря в период 1982-2007 гг. Результаты наших исследований показали, что в период 1982-2007 гг. концентрации ХОП в воде Азовского моря варьировали в очень широких пределах: от 0,1 до 24000 нг/л. Среднегодовые значения концентраций в эти годы менялись от 2,7 до 66,4 нг/л (рис. 3).

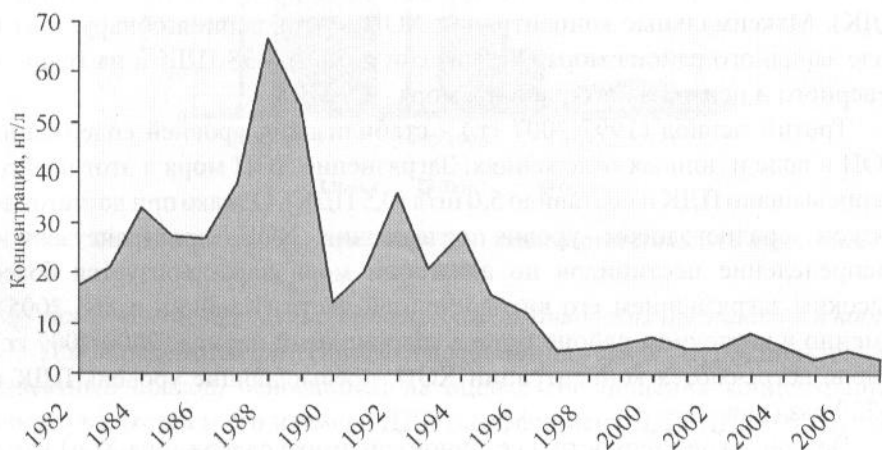


Рис. 3. Среднегодовые концентрации ХОП в воде Азовского моря в период 1982-2007 гг.

Динамика среднегодовых концентраций ХОП позволила выделить 3 периода в загрязнении моря пестицидами: 1982-1989 гг. – накопление ХОП в экосистеме вследствие их бесконтрольного применения на территории водосбора, когда средний уровень загрязнения ХОП воды моря составил 35,3 нг/л (3,5 ПДК). Этот период совпадает с периодом «ускорения» промышленного производства и интенсификации сельского хозяйства.

В целом для этого периода характерны очень высокие концентрации ХОП, превышающие величину ПДК (10 нг/л) на всей акватории моря. Но наиболее загрязнены следующие районы моря:

- Таганрогский залив, источником загрязнения которого являются воды реки Дон. Здесь зафиксированы концентрации ХОП – 114, 126, 200, 448 нг/л, превышающие ПДК в 11,4, 12,6, 20,0 и 44,8, соответственно;

- восточная часть моря – площадь водосбора сельскохозяйственных полей рисовых чеков Краснодарского края. Концентрации ХОП превышали величину ПДК в 50-100 раз;

- северная часть моря – поступление загрязняющих веществ с территории Украины. Максимальная концентрация пестицидов – 870 нг/л (87 ПДК);

- западная часть моря – пестициды поступали со сбросными водами Северо-Крымской оросительной системы и их концентрации достигали 990 нг/л (99 ПДК).

Второй период (1990-1996 гг.) – снижение содержания ХОП в компонентах экосистемы в связи с запрещением их использования на фоне спада объемов промышленного и сельскохозяйственного производства - средний уровень загрязнения моря составил 20,8 нг/л (2,1 ПДК). Максимальные концентрации ХОП в этот период обнаружены в воде западного района моря (Утлюкский лиман) – 38 ПДК и на границе северного и центрального районов моря – 29 ПДК.

Третий период (1997-2007 гг.) - стабилизация уровней содержания ХОП в воде и донных отложениях. Загрязнение ХОП моря в этот период не превышало ПДК и составило 5,0 нг/л (0,5 ПДК). Однако при достаточно низком среднегодовом уровне содержания ХОП пространственное распределение пестицидов по акватории моря характеризуется более высоким загрязнением его юго-восточной части (Кленкин и др., 2005). Именно в восточном районе моря в современный период (2000-2007 гг.) в воде встречаются концентрации ХОП, превышающие уровень ПДК в 2-230 раз (рис. 4).

Четкой закономерности в сезонной динамике содержания ХОП как в воде, так и в донных отложениях Азовского моря в различные периоды не наблюдается (рис. 5). Сезонная динамика определяется объемом поступления пестицидов в водную среду (объем стока рек, климатические особенности года) и процессами выведения их из морской среды (биodeградация, испарение, гидролиз, фотолиз, накопления в донных отложениях и гидробионтах).

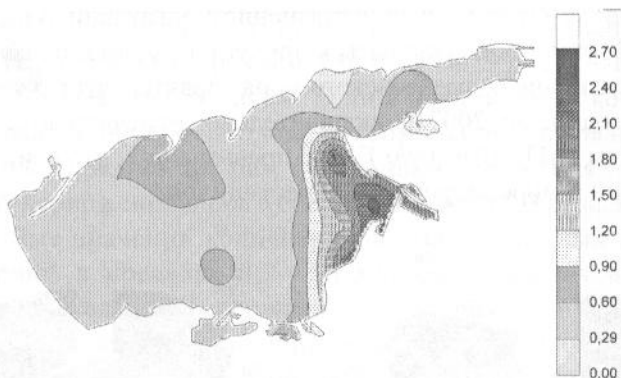


Рис. 4. Пространственное распределение ХОП (в единицах ПДК) по акватории Азовского моря в 2000-2007 гг.

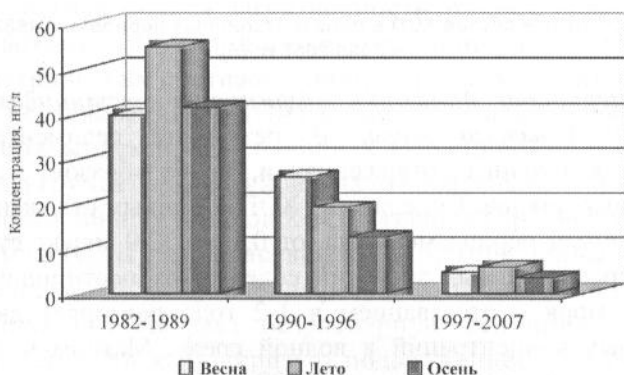


Рис. 5. Сезонная динамика загрязнения ХОП воды Азовского моря в различные периоды

Компонентный состав стойких хлорорганических пестицидов в воде.

Для определения длительности пребывания в среде ДДТ использовали известный подход, основанный на оценке соотношения концентраций самого вещества и его изомера ДДЕ (коэффициент ДДТ/ДДЕ). В случае, когда значение коэффициента >1 , можно констатировать относительно недавнее загрязнение. С 1985 по 1994 гг. загрязнение акватории Азовского моря ДДТ характеризовалось, в основном, как «свежее».

Соотношение концентраций линдана (γ -ГХЦГ) и α -ГХЦГ используется для оценки сроков их поступления в водоем. С 1985 по 1994 гг. загрязнение акватории Азовского моря ГХЦГ характеризовалось, как и в случае ДДТ, как «свежее», и коэффициент γ/α достигал значений 22. Запрещение использования препаратов ДДТ и ГХЦГ стало сказываться только с 1995

г. Теперь наряду со «свежим» загрязнением акватории Азовского моря ДДТ и ГХЦГ стали обнаруживаться продукты их метаболизма (рис. 6) и с 1998 г. загрязнение воды Азовского моря характеризуется как «давнее». Однако ежегодно, до 2007 г. включительно, отмечались случаи, когда коэффициенты ДДТ/ДДЕ и γ/α ГХЦГ превышали 1, что свидетельствует о поступлении в море запрещенных пестицидов.

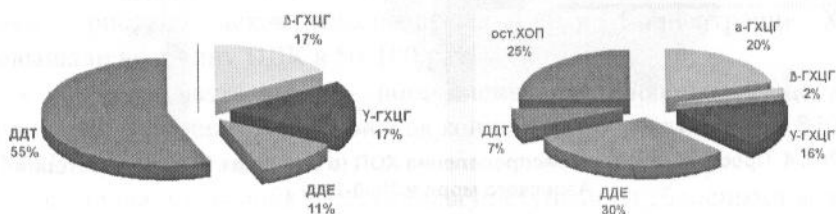


Рис. 6. Компонентный состав ХОП в воде в различные периоды: в 1982-1994 гг. (а), в 1995-2007 гг. (б)

Закономерности динамики загрязнения пестицидами донных отложений Азовского моря. В результате седиментации ХОП депонируются в донных отложениях и, таким образом, выводятся из биологических циклов. Содержание ХОП в донных отложениях моря в рассматриваемый период менялось от 0,1 до 72,0 мкг/кг сухой массы. Динамика среднегодовых значений содержания пестицидов в донных отложениях моря с отставанием в 1-2 года повторяет динамику их среднегодовых концентраций в водной среде. Максимум загрязнения донных отложений приходится на 1989-1990 гг., в последующие годы загрязнение снизилось, но не до такой степени, как в воде (рис. 7).

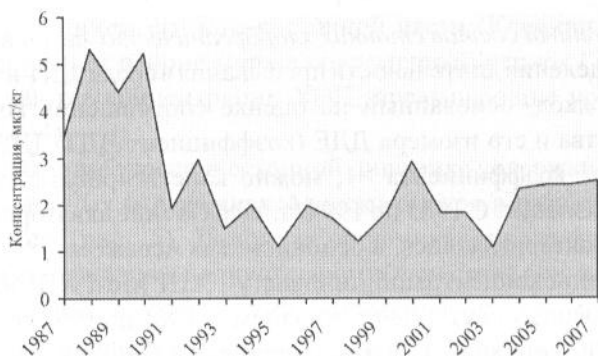


Рис. 7. Среднегодовые концентрации ХОП в донных отложениях Азовского моря в 1987-2007 гг.

Уровень содержания пестицидов в донных отложениях моря в 1987-1990 гг. составил в среднем 4,6, в 1991-1996 гг. – 1,9, в 1997-2007 гг. – 2,0 мкг/кг сухой массы. Если в водной среде концентрации ХОП по сравнению с периодом максимального загрязнения моря уменьшились в среднем в 7 раз, то в донных отложениях содержание ХОП за этот период снизилось в среднем только в 2,3 раза. В 2000-2007 гг. абсолютные значения концентраций ХОП в донных отложениях моря менялись в пределах 0,1-43,3 мкг/кг, превышая в отдельных районах среднегодовое содержание до 22 раз. Однако, сравнение абсолютных величин загрязненности донных осадков в различных точках водных объектов не объективно из-за неоднородности и разнообразия природного состава сравниваемых грунтов, по-разному сорбирующих загрязняющие вещества, в частности - пестициды.

Сравнительная оценка загрязненности разных районов водных экосистем возможна только при нивелировании различий, связанных с гранулометрическим составом донных отложений этих районов. На основании исследований АзНИИРХ донные осадки Азовского моря, отобранные в комплексных экспедициях, сгруппированы в 6 типов. Для каждого типа грунта была установлена относительная характеристика загрязненности донных осадков ХОП, названная средней характерной концентрацией (СХК), не зависевшая уже от типа донных отложений (Корпакова и др., 2005). Сравнение результатов анализа в абсолютных концентрациях с СХК дает безразмерную величину – кратность СХК. Кратность СХК характеризует подверженность данного района антропогенному воздействию в исследуемый период времени (Klenkin et al., 2006). Наибольшее поступление ХОП отмечено в донных осадках побережья, граничащего с районами интенсивного земледелия, где ранее десятилетиями они применялись бесконтрольно и накопились в почве в значительных количествах. К таким районам относятся: восточный и центральный районы Таганрогского залива (Ейский лиман); восточный район моря: Темрюкский залив, Ясенский залив, районы Должанской, Камышеватской и Ачуевской кос, Бейсугский и Ахтарский лиманы; южный район моря: Керченское предпроливье, Казантипский залив; западный район моря: Арабатский залив, Утлюкский лиман, коса Арабатская стрелка (район оросительного канала), северный район моря: Белосарайский залив (рис. 8).

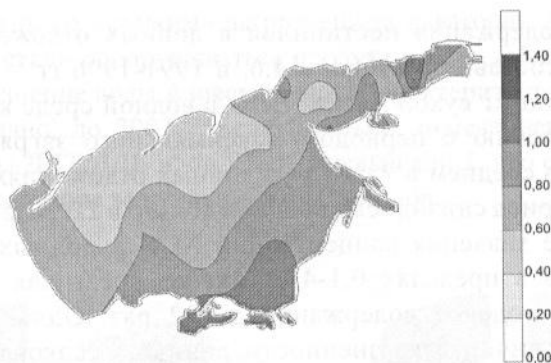


Рис. 8. Районы Азовского моря с различным уровнем пестицидного загрязнения, 2000-2007 гг. (в единицах СХК)

Коэффициент накопления ($K_{\text{нак}}$) ХОП в поверхностном двухсантиметровом слое донных отложений в 1987-1990 гг. в среднем составил $1,2 \cdot 10^2$. Верхний слой донных отложений содержал около 1786 кг ХОП, что составило 13 % от массы ХОП, находящихся в море. В 1991-1999 гг. коэффициент накопления ХОП, практически не изменился и равнялся $1,1 \cdot 10^2$. Поверхностный слой донных отложений содержал около 670 кг ХОП (11,4 % от массы в море). В последующий период (2000-2007 гг.) намечился некоторый рост накопления пестицидов в донных отложениях ($K_{\text{нак}} = 4 \cdot 10^2$). Верхний слой содержал около 781 кг ХОП (31,5 % от массы в море) и на современном этапе из-за мелководности моря, взмучивания осадков при частых штормах донные отложения играют значительную роль в формировании уровня загрязненности водной толщи моря.

На рисунке 9 представлено изменение распределения ХОП в поверхностном двухсантиметровом слое донных отложений Азовского моря и его водной толще в различные периоды исследований.

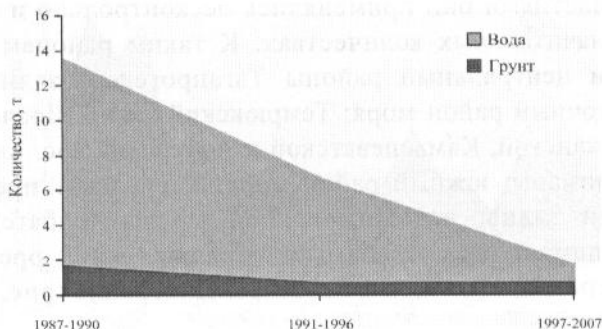


Рис. 9. Распределение ХОП в воде и донных отложениях Азовского моря в различные периоды наблюдений

Уровни накопления ХОП в гидробионтах. Снижение содержания ХОП в воде в исследуемый период не является еще показателем экологического благополучия состояния водной экосистемы. Гидробионты играют значительную роль в миграции и накоплении ХОП в водоеме. Они аккумулируют, трансформируют, разрушают и перераспределяют их в морской среде. В наших исследованиях основное внимание уделено процессам биоаккумуляции ХОП гидробионтами, находящимися на высшем трофическом уровне. При выборе промысловых рыб мы исходили из длительности их жизненного цикла и типа питания. В данном сообщении накопление ХОП рассмотрено на примере осетра и судака. Объектом питания осетра-бентофага являются преимущественно моллюски, в рацион судака-хищника входят бычки. Концентрации ХОП в моллюсках и бычках практически не снизились за последние 7-10 лет (Короткова, 2006). На протяжении исследуемого периода не наблюдалось снижения пестицидов и в жизненно-важных органах осетра и судака: печени и гонадах (рис. 10). Находясь в кормовых объектах, пестициды постоянно поступают в организм рыб, а так как ХОП обладают свойством растворяться и накапливаться в жирах, то они почти не выводятся из организма. И даже незначительное, но постоянное поступление пестицидов приводит к повышению их концентрации в жировых запасах рыб.

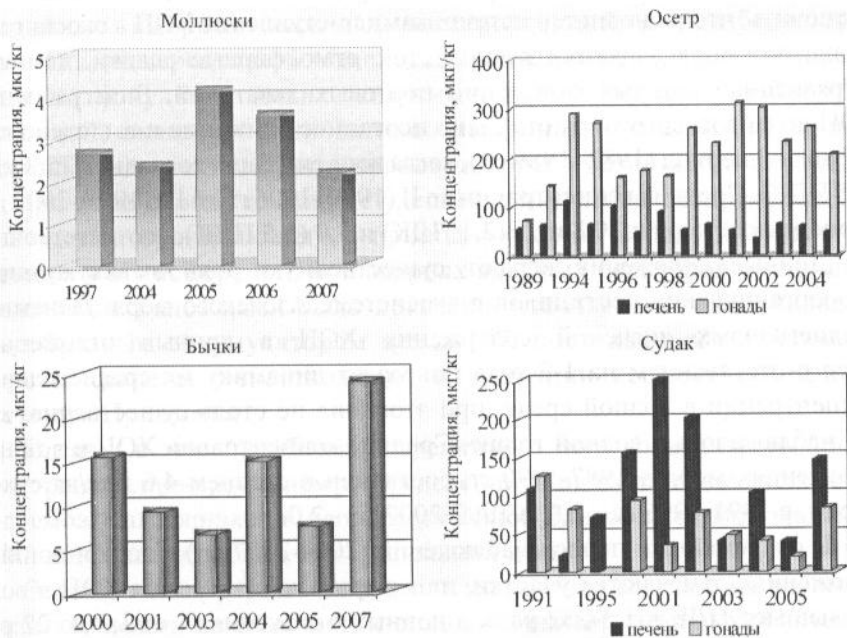


Рис. 10. Накопление ХОП в моллюсках, осетре, бычках и судаке

Значения коэффициентов накопления хлорорганических пестицидов, рассчитанные нами для донных отложений и гидробионтов, находящихся на разных уровнях трофической цепи, изменяются в довольно широком интервале: от $0,4 \cdot 10^3$ до $26,3 \cdot 10^3$. В минимальной степени хлорорганические пестициды аккумулируются в донных отложениях и моллюсках - $(0,4-0,6) \cdot 10^3$, в максимальной - в рыбах-хищниках (судак) - $21,8 \cdot 10^3$.

Связь накопления ХОП с патологическими изменениями в организме рыб. В 2005-2006 гг., совместно со специалистами отдела физиолого-биохимического мониторинга АзНИИРХ, были проведены комплексные исследования по выявлению корреляции между показателями физиологического состояния некоторых видов рыб (осетра, судака) и уровнем накопления в их тканях ХОП. Наши исследования показали, что обнаруженные нами концентрации пестицидов в мышцах, печени и гонадах осетра более 20, 40, 60 мкг/кг, соответственно, вызывают патологические изменения, приводящие, в конечном итоге, к нарушению воспроизводительной функции. В печени судака концентрации ХОП выше 20 мкг/кг для самцов и 50 - для самок также приводят к различной степени патологии.

Таким образом, выполненные нами многолетние исследования (1982–2007 гг.) и анализ полученных данных по загрязнению экосистемы Азовского моря хлорорганическими пестицидами, позволили нам заключить, что основными источниками поступления ХОП в экосистему Азовского моря являются речной сток, атмосферные осадки, дампинг загрязненных донных отложений портовых акваторий. В загрязнении ХОП вод Азовского моря отмечено поэтапное снижение и выделено три периода: I период (1982–1989 гг.), когда концентрация составила 35,3 нг/л (3,5 ПДК). Средние концентрации во II (1990–1996 гг.) и III (1997–2007 гг.) периодах составили 20,8 нг/л (2,1 ПДК) и 5,0 (0,5 ПДК), соответственно.

Донные отложения играют существенную роль в аккумуляции хлорорганических пестицидов в экосистеме Азовского моря. Динамика среднегодовых значений содержания ХОП в донных отложениях моря с отставанием на 1-2 года повторяет динамику их среднегодовой концентрации в водной среде, при этом она не столь существенна, как это наблюдалось в водной толще. Средние концентрации ХОП в донных отложениях моря в 1987-1990 гг. составили в среднем 4,6 мкг/кг сухой массы, в 1991-1996 гг. - 1,9, в 1997-2007 гг. - 2,0.

В современный период наблюдений (2000-2007 гг.) в воде и донных отложениях отмечаются участки, на которых концентрации ХОП в воде превышают ПДК в 1,3-232 раза, в донных отложениях - от 1,3 до 22 раз среднегодового содержания (Бейсугский и Ахтарский лиманы, Ясенский

залив, район Камышеватской и Ачужевской кос).

Снижение загрязнения ХОП водной толщи не привело к существенному уменьшению их накопления в осетровых и других промысловых рыбах Азовского моря. Выявлена взаимосвязь между уровнем накопления ХОП и патологическими изменениями физиолого-биохимического статуса рыб, приводящими, в конечном итоге, к нарушению репродукции.

Анализ содержания цезия-137 в компонентах экосистем Азово-Донского бассейна в 2002-2007 гг.

И.Д. Мхитарьян, А.В. Мирзоян

На сегодняшний день стало необходимым проведение широкомасштабного радиоэкологического мониторинга для оценки последствий возможного воздействия на окружающую среду практикующегося захоронения радиоактивных отходов или потенциальных аварийных выбросов. Пуск Волгодонской АЭС потребовал создания в Азово-Донском бассейне отраслевой системы радиологического мониторинга.

Санкционированное захоронение радиоактивных отходов или аварийные выбросы атомных электростанций с неизбежностью увеличивают вероятность воздействия радиации не только на человека, но и на популяции диких животных, в том числе гидробионтов. Основной вклад в радиоактивность донных отложений вносят радионуклиды техногенного происхождения - цезий-137 и стронций-90, при этом особое внимание уделяется изучению распространения радиоцезия, проникающего в природную среду вследствие ядерных взрывов в атмосфере или при авариях ядерных реакторов различного назначения. Ранее нами было показано, что Азовское море является своеобразным аккумулятором цезия-137, поступающего в Азовское море в процессе переотложения и миграции веществ по речным системам Приазовья.

В связи с этим, проблема современного получения информации о пространственно-временном распределении радионуклидов в экосистемах водоемов, находящихся в непосредственной близости от Волгодонской АЭС, наиболее актуальна на сегодняшний день.

Задачей нашей работы являлось исследование содержания одного из важных в биологическом аспекте изотопов - цезия-137 - в донных отложениях и гидробионтах Азово-Донского бассейна в период с 2002 по 2007 гг.