

# ОЦЕНКА методов контроля содержания ПЕСТИЦИДОВ В ГИДРОСФЕРЕ

**Пестициды распространяются в окружающей среде, перемещаются в ней благодаря пищевой цепочке и могут вызвать экотоксикологические проблемы, а также оказать существенное влияние на здоровье людей. Всё это говорит о необходимости создания и практического применения системы контроля за их использованием и содержанием в окружающей среде. Водная экосистема является главной составляющей при оценке влияния пестицидов на окружающую среду. Целью данной работы является апробация ряда методов для оценки загрязнённости ирригационных вод пестицидами, а также идентификация пестицидов, которые могут оказывать экотоксикологическое влияние на рассматриваемую сельскохозяйственную экосистему.**



## Введение

**Р**еальная концентрация пестицидов в воде может оцениваться двумя методами: активный пробоотбор и пассивный накопительный пробоотбор. Первый метод связан с отбором большого объёма воды, за которым следует её фильтрование и концентрирование на Эмподисках (полярных образцах) или твердофазная экстракция [1-3]. В основе метода пассивного пробоотбора лежит погружение образцов в определённые места пробоотбора и их нахождение в этих местах в течение месяца с целью концентрирования пестицидов [4-6]. Полидиметилсилоксановые пассивные пробоотборники (ПДСУ (PDMS)) для мониторинга пестицидов в водной среде были разработаны, откалиброваны и опробованы в полевых условиях в Национальном Научном Центре по Токсикологии Окружающей Среды (ННЦТОС) Университета Квинсленда в Австралии. Пассивные пробоотборники разработаны таким образом, что они имитируют диффузионные и распределительные этапы процесса биологического накопления соединений из водной среды, одновременно обеспечивая полуколичественную или количест-

**Т.В. Комарова,**  
PhD,  
научный сотрудник  
Национального  
Научного Центра  
по Токсикологии  
Окружающей среды  
Университета  
Квинсленда,  
Австралия

**Ч. Бунтаи Иваи,**  
аспирант  
факультета сельского  
хозяйства отделения  
земельных ресурсов  
и окружающей среды  
Университета  
Кон Каен, Тайланд

**Х. Суджира,**  
сотрудник факультета  
сельского хозяйства  
отделения энтомологии  
Университета  
Кон Каен, Тайланд

венную оценку концентраций загрязняющих компонентов в окружающей экспозиционной среде. Они позволяют оценить средние концентрации растворённых компонентов за определённый временной интервал. Следовательно, пассивные образцы обеспечивают достоверную оценку экспозиции живых организмов по отношению к пестицидам, находящимся в водной среде в растворённой форме.

Количество загрязняющего компонента, аккумулированного в ПДСУ ( $M_{\text{пдсу}}$ , нг), пересчитывается на его концентрацию в воде ( $C_{\text{в}}$ , нг/л) с помощью величины скорости пробоотбора ( $R_{\text{п}}$ , л/день), оцениваемой для отдельно взятого загрязнителя в лабораторных калибровочных экспериментах [7].

$$C_{\text{в}} = M_{\text{пдсу}} / R_{\text{п}} t, \quad (1)$$

где  $M_{\text{пдсу}}$  – масса загрязнителя (нг), найденная в ПДСУ после его нахождения в воде в течение определенного промежутка времени,  $t$  (дней).

Для анализа пестицидов в приготовленных и экстрагированных образцах использовали методы газовой хроматографии (ГХ), с электронным захватом в качестве детектора при определении хлорсодержащих органических

соединений, высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC), газовой хроматографии (ГХ), масспектрометрии (MS), связанные с ферментами иммуносорбентные методы (ELISA) [1,8, 9].

Целью настоящей работы являлось качественное и количественное определение пестицидов в гидросфере и педосфере с использованием различных методов пробоотбора.

## Материалы и методы исследования

**П**робы воды отбирались в 5 вариантах водных экосистем в северо-восточной части Тайланда (50 км от города Кон Каен). Этот регион характеризуется наличием высокого содержания глины в пойменных почвах с низким содержанием органического углерода в осадочных породах (<2 %) [10]. Образцы воды собирались в течение 5 мес. в конце сезона дождей. Место отбора воды в варианте 1 характеризовалось наличием грунтовых вод и отсутствием синтетических пестицидов (использовались только растительные пестициды на основе экстракта *Oreochromis niloticus*). Все остальные места отбора орошались. Для всех образцов воды, кроме образца, полученного из места отбора вариант 5, характерна высокая мутность и наличие взвешенных частиц. В табл. 1 представлены физико-химические характеристики воды экспериментальных участков.

Пассивные пробоотборники ПДСУ (включая полевые контрольные образцы) были приготовлены в ННЦТОС (ENTOX, Австралия), представляют собой полоски 2,5 см шириной, 92 см длиной и толщиной 400 мкм. Перед использованием пробоотборник предварительно очищали. Для этого его помещали в закрытый стеклянный сосуд, содержащий 900 мл дистиллированного гексана, сосуд закрепляли на горизонтально движущуюся платформу и оставляли на 24 ч. Эту процедуру повторяли три раза, заменяя гексан на свежий через каждые 24 ч. Затем ПДСУ высушивали слабым потоком высокоочищенного азота, заворачивали в алюминиевую фольгу (поверхность которой предварительно очищалась ацетоном) и помещали в холодильник, где они находились до момента отправки на место погружения в водную среду. По прибытии ПДСУ помещали в водную среду в различные места исследования. Предварительно каждый ПДСУ помещали в металлическую емкость на поверхность двух стальных прутьев и опускали в воду в местах исследования на глубину ниже 0,25 м на 14 дней. После извлечения из воды каждый ПДСУ помеща-

**Таблица 1**

Физико-химические характеристики образцов воды

№	Варианты опыта	T (°C)	Растворенный O <sub>2</sub> mg/L	pH	Е.С. µS/cm
1	Гидросфера в условиях органического земледелия без пестицидов (контроль) – пруды	30,4	5,25	5,4	2160
2	Гидросфера традиционных рисовых полей без пестицидов	32,2	6,30	6,1	489
3	Гидросфера рисовых полей с интенсивным использованием пестицидов	35,3	4,8	6,9	174
4	Поля с интенсивным использованием пестицидов	34,0	6,0	7,3	1000
5	Орошаемая вода ирригационных каналов рисовых полей	32,5	6,2	7,35	224

**А. Сомпан**,  
PhD, сотрудник  
факультета сельского  
хозяйства отделения  
земельных ресурсов  
и окружающей среды  
Университета  
Кон Каен, Тайланд

**Ф.К. Алимова\***,  
д.б.н., профессор,  
заведующая  
кафедрой биохимии  
Казанского  
государственного  
университета

**И. Мюллер**,  
PhD, профессор,  
Национальный  
Научный Центра  
по Токсикологии  
Окружающей среды  
Университета  
Квинсленда,  
Австралия

**Б. Ноллер**,  
PhD, профессор,  
Центр  
по реабилитации  
рудниковых пород,  
Университет  
Квинсленда

ли в конверт, приготовленный из предварительно очищенной с помощью ацетона алюминиевой фольги и хранили в холодильнике до начала проведения анализа в лаборатории. Процесс пробоотбора проводили в соответствии с инструкциями, используемыми в ННЦТОС (Австралия). Все используемые методы были аттестованы в лабораторных условиях на предмет воспроизводимости, точности и потерь по отношению к пестицидам. Деионизованную воду пропускали через приготовленные Эмпо диски с целью удаления каких-либо органических загрязнителей, а также использовали в качестве контрольных образцов.

Образцы воды отбирали в стеклянных бутылках ёмкостью 2,5 л и хранили в изолированных контейнерах охлаждёнными (с помощью льда) до возвращения в лабораторию, где их помещали в холодильник. Образцы воды фильтровали с помощью стеклянных микроволокнистых фильтров Whatman GF/A, а затем концентрировали пестициды путём пропускания воды через предварительно приготовленные Эмпо диски. Объём фильтрованной воды составлял от 100 мл до 1 л.

Каждый Эмпо диск (фирмы Varian/Phenomenex) SDB-RPS был приготовлен (активизирован) погружением в 20 мл метанола на 30 мин. Содержимое каждой бутылки с образцом воды (включая три ополаскивания) пропускали через Эмпо диск. Объём образцов воды в опытных образцах коле-

\* Адрес для корреспонденции: farida\_alimova@hotmail.com

бался от 100 мл до 1 л и составлял 2,5 л в случае контрольного образца. Экстракционные катриджи фирмы Oasis (Waters HLB 12cc 500 mg LP Extraction Cartridges) использовали для экстракции 500 мл образца.

После отбора с экспериментальных участков пробы и пассивные образцы (ПДСУ) анализировались на наличие пестицидов в лаборатории в соответствии с ISO 17025.

Для определения пестицидов в осадках был использован модифицированный метод «Метод 16313», разработанный в КНЦЗ на основе стандартного метода «ЕРА 503/6-90-004». Органический углерод в осадках был определён в лаборатории КНЦЗ с использованием углеродного анализатора LECO C200.

## Результаты и их обсуждение

**П**ассивные пробоотборники имитируют диффузионные и распределительные этапы биоконцентрации и одновременно обеспечивают полуколичественную и количественную оценку концентраций пестицидов в окружающей экспозиционной среде. Пассивные пробоотборники обеспечивают достоверную оценку влияния растворённых соединений на живой организм и позволяют определить среднюю концентрацию растворённых веществ (например, пестицидов) в местах отбора за время экспозиции. Преимущество метода пассивного пробоотбора заключается в том, что уровень концентраций загрязняющих компонентов, измеренный этим методом, является реальной оценкой загрязнителей, адсорбированных биотой гидросферы.

### Ключевые слова:

пестициды,  
активный и пассивный  
пробоотбор,  
экоотоксикологическая  
оценка

Необходимое среднее время экспозиции ПДСУ, используемых для мониторинга пестицидов, – около 30 дней. Однако в настоящей работе некоторые пестициды были обнаружены в ПДСУ после двухнедельной экспозиции: эндосульфат сульфат был найден в ПДСУ, расположенном в вариантах 2 и 4 (420 нг/ПДСУ и 200 нг/ПДСУ, соответственно); оксадиазон найден в вариантах 4 (110 нг/ПДСУ), а эндосульфат лактон обнаружен в варианте 2 (20 нг/ПДСУ, уровень предела обнаружения). Дикофол имеет два изомера – р,р'-дикофол (80 %) и о,р'-дикофол (2 %). Следовательно, концентрация дикофола должна оцениваться исходя из общих концентраций его изомеров. При выполнении данной работы не удалось найти стандарты для о,р'-дикофола, поскольку органические хлорзамещённые пестициды не используются в Австралии. Следовательно, этот изомер невозможно оценить количественно с помощью методов газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, концентрация дикофола в нашем случае может быть недооценена на 20 %. Дикофол является органическим хлорзамещённым пестицидом близким по структуре к ДДТ, но с небольшим эффектом на насекомых [11]. Он является высокотоксичным для водных организмов и может вызвать заметное уменьшение толщины яиц у многих видов птиц. Однако он всё ещё широко используется в целом ряде развивающихся стран, особенно в борьбе с насекомыми, обладающими высокой сопротивляемостью по отношению к фосфорорганическим пестицидам. В развитых странах использование дикофола было добровольно прекращено. Поскольку сообщается, что время полураспада дикофола  $t_{1/2}$  в окружающей среде равно 60 дням [11], его присутствие в месте отбора 2 указывает на то, что он был использован в этой местности относительно недавно. Оксадиазон [12] является довольно широко используемым гербицидом в Азии и Тайланде [13].

В табл. 2 представлены концентрации пестицидов в воде (нг/л), оценённые из данных пассивного пробоотбора с помощью ПДСУ. Скорости пробоотбора с помощью ПДСУ для обнаруженных пестицидов были аппроксимированы из соответствующих значений скоростей пробоотбора для других пассивных пробоотборников – полупроницаемых мембранных устройств (ППМУ) при 26–30 °C [7]. Скорость пробоотбора для эндосульфат сульфата ( $R_s$ ) принималась в интервале 1–5 л в день (л/д). Процесс пробоотбора этого соединения подчиняется кинетическому закону первого порядка, и он всё ещё

