

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И САМООЧИЩЕНИЯ МОРЯ

УДК 628.394 (26)

Б. А. БАРБАНЕЛЬ, Л. Н. КИРЮХИНА, О. Г. МИРОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА МОРСКИЕ ОРГАНИЗМЫ

Токсикологические эксперименты показали, что искусственные полимеры, представляющие собой 30% суспензии порошков в нейтральных к ним наполнителях, не токсичны по отношению к фито-, зоо-, ихтиопланктонным организмам в концентрациях 40 мкг·л⁻¹ и ниже. Диапазон нетоксичности полимеров был увеличен благодаря исключению ряда веществ и композиций при синтезировании паст.

Наряду с традиционными токсикантами, сбрасываемыми в море (нефть, тяжелые металлы, различные техногенные продукты), в морскую среду попадают искусственные полимеры. Полимеры синтезируются из ряда веществ с заданными свойствами и отличаются друг от друга наличием тех или иных компонентов или количественным соотношением последних. В таком случае имеется возможность выбрать соединения, наиболее полно отвечающие своему техническому назначению. Однако технически пригодные композиции часто бывают токсичными, приходится подбирать компоненты, менее токсичные, удовлетворяющие требованиям охраны природы. В настоящей работе изложены материалы по изучению токсичности суспензий порошков полимера (полиэтиленоксид, сополимер акриламида) в нейтральных к ним наполнителях (глицерин, этиленгликоль и др.), имеющих соотношение 30 и 70%. Испытание предложенных суспензий полимеров (далее в тексте пасты) проведено методом биологического тестирования. Токсикологические эксперименты включали представителей морской биоты различных трофических уровней: одноклеточные водоросли, массовые виды черноморского планктона, а также икру камбалы калкана.

Материал и методы. Испытуемые пасты растворяли в профильтрованной морской воде. Рабочие концентрации от 4000 до 0,4 мкг·л⁻¹ получали путем последовательного 10-кратного разведения исходного заданного раствора. Каждый вариант был в трех повторностях.

Пробы морской воды с природными популяциями фитопланктона отбирали на акватории Севастопольской бухты. Экспонирование колб проводилось в аквариальном помещении ($t = 10^\circ\text{C}$; освещенность 2—3,5 тыс. лк) в течение 24, 48, 72 ч. После окончания экспонирования содержимое каждой колбы (0,5 л) фильтровали через фильтр № 3 с помощью специальной воронки при небольшом разрежении (0,2 атм). Фильтры с осадком экстрагировали 90%-м ацетоном до получения бесцветного экстракта. Спектрофотометрирование проводили на Specol-211. Показателем развития фитопланктона служило количество фотосинтезирующего пигмента хлорофилла (a, b, c) и феопигментов (феофитина) [4].

Выявление токсичности паст проводили в опытах с ноктилюкой (*Noctiluca miliaris*) и копеподами (*Acartia clausi* Oithona nana). Планктон собирали сетью Джеди-малая путем тотального вертикального облова с глубины 30 м на акваториях бухт Севастопольская и Бати-лимана и доставляли в лабораторию. Из собранного планктона отбирали для каждого варианта опыта по 10 особей и помещали в стаканчики

© Б. А. Барбанель, Л. Н. Кирюхина, О. Г. Миронов, 1992

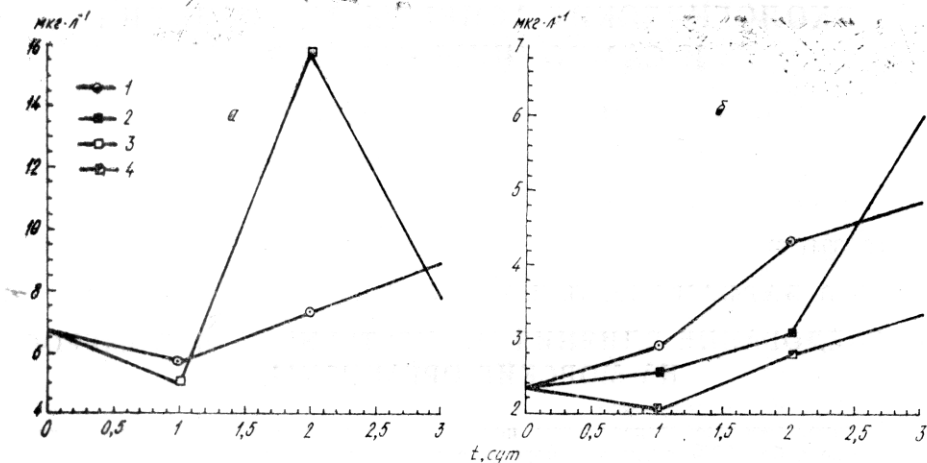


Рис. 1. Динамика хлорофилла *a* в эксперименте с пастами ППАТ-88 (а) и ППАСТ-88 (б) при концентрации 0,4 (2), 4 (3) и 4000 мг·л⁻¹ (4) (1 — контроль)

с профильтрованной морской водой. Просмотр производили под биноклярным микроскопом 24, 48, ..., 120 ч; фиксировались подвижность и численность организмов в контроле и опыте. Эксперимент заканчивался при гибели 50% числа взятых в опыт особей (L50).

Проведена также серия опытов по исследованию выживаемости икринок камбалы калкана (*Psetta maotica*). Оплодотворенные икринки камбалы проходят ряд стадий развития в приповерхностном слое водной толщи и в этот период очень ранимы [1], что делает икру одним из чувствительных тест-объектов.

Концентрации испытуемых растворов паст были на один—три порядка слабее, чем тех, которые применяли в опытах с фито- и зоопланктоном. Эксперимент начинали с икринками, находящимися в стадии гастрюляции, заканчивали, как правило, спустя 5 сут, когда формировалась жизнеспособная предличинка с желточным пузырем. Число выживших личинок соотносилось с таковым контроля, которое принималось за 100%. Всего выполнено 74 варианта различных экспериментов, в различные сезоны года. Полученный массив данных обработан с помощью пакета Statgrafics.

Результаты и обсуждение. Паста ППАТ-88 испытана на морском фитопланктоне в концентрации 4 мг·л⁻¹. Количественные изменения хлорофиллов *a*, *b*, *c* за первые сутки опыта (соответственно 4,97; 0,14; 1,33 мг·л⁻¹) не существенны по сравнению с контролем (5,63; 0,19; 1,00 мг·л⁻¹). Также мало изменялось количество феофигментов (60,3% в контроле и 56,2% в опыте). В последующие двое суток ингибирующего воздействия не наблюдалось (рис. 1). Копеподы при слабых концентрациях (0,4 и 4 мг·л⁻¹) в кратковременных опытах с испытуемой пастой оставались живыми свыше 120 ч, при концентрации 40 и 400 мг·л⁻¹ гибель наступила через 48 ч, а при 4000 мг·л⁻¹ — через сутки (рис. 2).

В эксперименте с ихтиопланктоном паста не проявила токсического действия при слабой концентрации (0,4 мг·л⁻¹), поскольку личинки активно передвигались после 5-суточной экспозиции, численность изменилась незначительно. В сто раз большая концентрация (400 мг·л⁻¹) повлияла на икринки через 120 ч (таблица). Таким образом, паста отнесена к нетоксичным веществам. Паста ППАСТ-88 при слабой концентрации (0,4 мг·л⁻¹), что на порядок ниже, чем в эксперименте с ППАТ-88, повлияла на зеленый пигмент уже через сутки, поскольку при полном отсутствии феофигментов в контроле в опытных вариантах было обнаружено до 45,3% феофитина. Это является свидетельством неблагоприятия в образовании хлорофилла *a* [5]. Значимое изменение

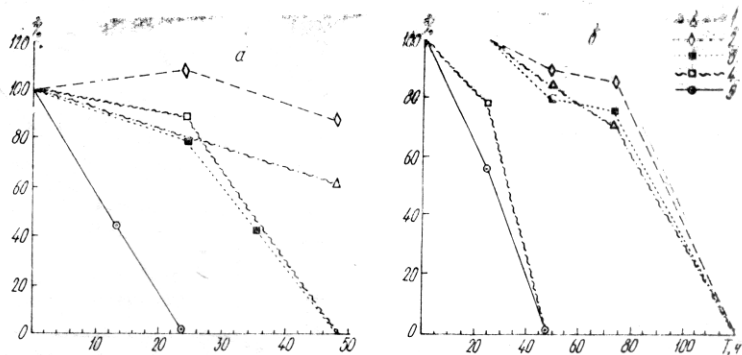


Рис. 2. Выживаемость копеподы акарция в эксперименте с пастами ППАТ-88 (а) и ППАСТ-88 (б) при концентрациях 0,4 (1), 4 (2), 40 (3), 400 (4) и 4000 $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ (5)

количества последнего по сравнению с контролем произошло на вторые сутки ($4,33 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ в контроле и $3,08 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ в опыте). Действие концентрации $4000 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ обнаружилось в первые сутки. Снизилось количество хлорофилла *a* ($2,92 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ в контроле и $2,02 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ в опыте, что значимо при $\alpha_{0,05}$), хлорофилла *b* (с $1,10$ до $0,60 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$) и хлорофилла *c* (с $1,78$ до $0,93 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$) (см. рис. 1, б). Копеподы при концентрациях 400 и $4000 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ погибли через 24 ч, при 40,4 и $0,4 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ — в течение 120 ч (см. рис. 2, б). В опыте с икрой испытаны слабые концентрации этой пасты ($0,04$ и $0,0004 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$). Токсичность пасты проявилась через 120 ч (см. таблицу). В результате паста рекомендована к исключению из употребления. Кроме этой пасты ингибирующим свойством в слабой концентрации обладало вещество ЮВ-45. Две серии экспериментов с ноктилюкой, проведенные в разные сезоны (весенне-летний и осенне-зимний), позволили выявить нетоксичные вещества и композиции, из которых компоновались искусственные полимеры.

Следует отметить факт, что слабые концентрации полимеров нередко приводили к увеличению численности ноктилюки. Стимуляция деления клеток водорослей при действии малых доз токсикантов отмечалась исследователями неоднократно [2, 3]. Во всех экспериментах отмечены отрицательные корреляционные связи между концентрацией испытуемых паст и выживаемостью ноктилюки. Замечено, что некоторые вещества (Б-1, Б-3, Б-4), нетоксичные для зоо- и иктиопланктонных организмов, оказались токсичными по отношению к фитопланктонному сообществу.

Исключение ряда веществ при синтезировании полимерных паст привело к получению новых искусственных полимеров ППАС-89 (1) и ППАСТ-89 (2). Паста (1) в эксперименте с фитопланктоном при концентрации $400 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ снизила количество хлорофилла *a* через сутки наполовину по сравнению с контролем (соответственно $1,2 \pm 0,09$ и $(0,65 \pm 0,04) \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$). Количество хлорофиллов *b* и *c* практически не менялось ($0,12$ и $0,35 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ в контроле; $0,11$ и $0,25 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ в опыте). Равным образом повлияло присутствие пасты на зеленый пигмент и в последующие сутки экспозиции (рис. 3, а). Слабая концентрация этой

Выживаемость икринок камбалы калкана, %

Суспензия	Концентрация $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$	Экспозиция, ч		
		24	48	120
Контроль	—	$5,0 \pm 1,0$	$4,7 \pm 1,5$	$3,0 \pm 1,0$
ППАТ	400	$3,7 \pm 1,1$	$3,0 \pm 0$	—
ППАТ	4	$4,3 \pm 0,6$	$4,3 \pm 1,5$	$3,0 \pm 1,0$
ППАСТ	0,04	$4,7 \pm 1,1$	$4,3 \pm 1,5$	$2,0 \pm 1,4$
ППАСТ	0,0004	$3,0 \pm 0$	—	—

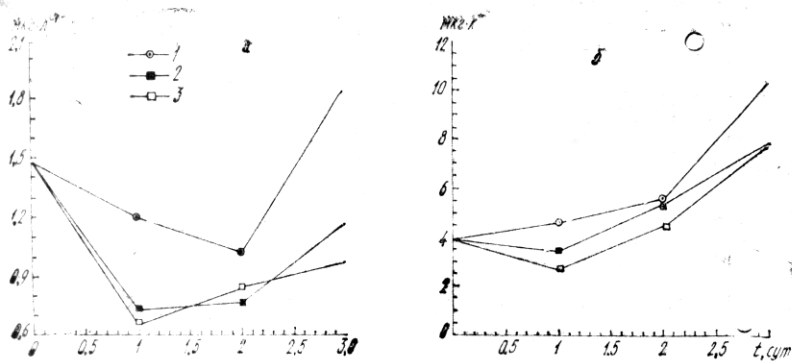


Рис. 3. Динамика хлорофилла *a* в эксперименте с пастами ППАС-89-1 (а) и ППАС-89-2 (б) при концентрациях 0,04 (2) и 400 мкг·л⁻¹ (3) (1 — контроль)

пасты (0,04 мкг·л⁻¹) значимого влияния на содержание хлорофиллов *a*, *b*, *c* не оказывала (1,2; 0,12; 0,35 мкг·л⁻¹ в контроле и 0,72; 0,41; 0,59 мкг·л⁻¹ в опыте через сутки). Количество феопигментов в опыте не отличалось от такового в контроле ни в первые, ни в последующие двое суток. Таким образом, паста, не токсичная в малой дозе, становясь опасной в повышенной концентрации. Результаты опытов по выживаемости копеподы ойтона подтвердили этот вывод (рис. 4, а). Паста (2) в заданных концентрациях значимого влияния на количество зеленых пигментов не оказывала ни в первые, ни в последующие двое суток (рис. 3, б). К концу эксперимента в контроле и во всех вариантах накопились феопигменты, о чем свидетельствуют соотношения Са : Сф, уменьшающиеся в контроле с 10 до 4, в опыте с концентрацией 400 мкг·л⁻¹ — с 7 до 1, а в опыте с концентрацией 0,04 мкг·л⁻¹ — с 5 до 4. Копепода ойтона не испытывала ингибирования при концентрациях от 0,4 до 40 мкг·л⁻¹ свыше 72 ч. Эксперимент был прекращен из-за гибели контрольных особей. Паста в целом не токсична.

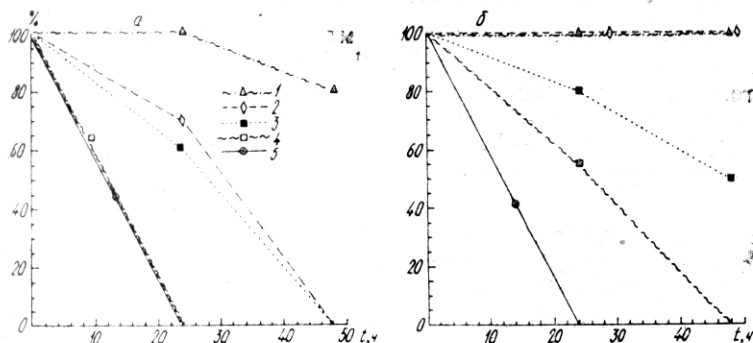


Рис. 4. Выживаемость копеподы ойтона в эксперименте с пастами ППАС-89-1 (а) и ППАС-89-2 (б) при концентрациях 0,4 (1), 4 (2), 40 (3), 400 (4) и 4000 мкг·л⁻¹ (5)

Таким образом, серия токсикологических экспериментов с гидробионтами различных трофических уровней выявила возможность применения без ущерба для биоты полимерных паст в слабых концентрациях от 0,004 до 40 мкг·л⁻¹. Рекомендованные к исключению вещества и композиции позволяют увеличить диапазон нетоксичности искусственных полимеров.

1. Бутюкова Ю. Е. Морфо-экологические особенности раннего онтогенеза черноморской камбалы калкана в условиях искусственного выращивания: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — М., 1986. — 25 с.

2. Масманиди Н. Д., Ксенов А. М., Зобова Н. А. и др. Сравнительная чувствительность черноморских гидробионтов к токсическим веществам органической природы // Тез. докл. V Всесоюз. съезда гидробиол. о-ва (Тольятти, 15—19 сент. 1986). — Куйбышев, 1986. — Т. 2. — С. 208—209.
3. Миронов О. Г. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 127 с.
4. Стандартный спектрофотометрический метод определения пигментов // Современные методы количественной оценки распределения морского планктона. — М.: Наука, 1983. — С. 115—121.
5. Хлорофилл *a* и продукты его разрушения в планктоне Черного моря. — М.: Наука. — 1988. — С. 228—282.

Ин-т биологии юж. морей им. А. О. Ковалевского
АН Украины, Севастополь

Получено
20.06.91

B. A. BARBANEL, L. N. KIRYUKHINA, O. G. MIRONOV

STUDY OF THE EFFECT OF ARTIFICIAL POLYMERS ON THE MARINE ORGANISMS

Summary

Technogenic products (polymeric pastes) are studied for their effect on unicellular algae, copepods, Black Sea turbid eggs in toxicological experiments. It is found possible to use the pastes in concentrations from 0.004 to 40 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ without any harm for the marine biota. The range of nontoxicity of the artificial polymers is expanded at the expense of some substances and compositions recommended to be excluded from the list.