УДК 632.931.1:631.41

АГРОТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАХОДИ ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ХЛОРОРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ У ҐРУНТАХ

М. Я. Іванків, С. О. Вовк

Львівський національний аграрний університет

Досліджували вміст та міграцію залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів та їх похідних у ґрунті поблизу складів їх тривалого зберігання. Проведені дослідження показали, що хлорорганічні пестициди, а саме ДДТ та його метаболіти (ДДЕ, ДДД), ГХЦГ і ізомери (α-, β-, γ-ГХЦГ), здатні до міграції та акумуляції за профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту, а також встановлено рівень його забруднення при перевищенні якого стає неможливим отримання екологічно-чистої продукції. Апробовано ефективні агротехнологічні заходи з метою очищення забруднених ґрунтів та зниження негативного впливу на навколишнє середовище вказаних хлоровмісних пестицидів та їх похідних.

Відомо, що забруднення ґрунтів пестицидами в останні десятиліття стало на заваді вирощування і заготівлі продовольчої сировини рослинного і тваринного походження для отримання високоякісної екологічно чистої продукції. Це пов’язано з тим, що органічні ксенобіотики в понаднормовій кількості акумулюються в ґрунті, а особливо у кореневмісному горизонті і в подальшому поширюються і накопичуються в загрозливих кількостях в окремих ланках трофічного ланцюга ґрунт-рослина-тварина-продукція-людина.

Концентрації пестицидів у довкіллі подекуди в десятки, а то й в сотні разів перевищують граничнодопустимі концентрації. Сучасні тенденції розвитку світового сільського господарства переконливо свідчать про те, що водночас із завданням забезпечення населення продуктами харчування необхідно вирішувати і проблему захисту довкілля, збереження біорізноманіття, відтворення родючості ґрунтів.

Одними з найрозповсюдженіших токсикантів ґрунтового середовища є стійкі хлорорганічні пестициди. При надходженні у ґрунт частина з них сорбується ґрунтово-вбирним комплексом, зв’язується з органічною речовиною, перерозподіляється за профілем, трансформується і мінералізується під дією ґрунтової мікрофлори. Певна частина поглинається рослинністю, а інша — виноситься поверхневим та ґрунтовим стоком, що обумовлює їх надходження у водні джерела, а потім і у донні відклади. При випаровуванні пестициди здатні розсіюватись у відкритому повітряному просторі.

Хімічні речовини, що потрапили в ґрунт, надходять в організм людини через контактуючі із ґрунтом середовища: воду повітря й рослини по біологічних ланцюгах: ґрунт — рослина — людина або ґрунт — рослина — тварина — людина. Тому при нормуванні вмісту токсикантів у ґрунті враховується не тільки небезпека, котру представляє ґрунт при безпосередньому контакті з ним, але головним чином наслідки вторинного забруднення контактуючих із ґрунтом середовищ. При цьому враховують такі фактори як тип ґрунту, механічний склад, мікробіоценоз, температура, pH, вологість та інші. Чим нижчий вміст гумусу, pH і механічний склад ґрунту, тим небезпечніше його забруднення хімічними токсикантами і зокрема хлорорганічними пестицидами.

Виходячи із наведеного вище, знешкодження залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у ґрунтах, ремедіації і рекультивації земель для усунення ризику пов’язаного із накопиченням заборонених та непридатних до використання пестицидів суттєво підвищить рівень екологічної безпеки України.

Нині у світовій практиці застосовують фізичні, хімічні, електрокінетичні методи очищення довкілля. Слід зазначити, що ці засоби найчастіше малоефективні і надмірно дорогі, крім того, вони доволі часто призводять до повторного забруднення навколишнього природного середовища. Тому у розвинутих країнах постійно проводять еко-токсикологічний моніторинг ґрунтів і земельних угідь та використовують цілий ряд агротехнологічних заходів з метою відновлення деградованих і забруднених ґрунтів.

Проте, не слід забувати, що хлорорганічні пестициди характеризуються тривалим періодом розкладу, а також властивістю переміщення і накопичення, тобто вони здатні переходити з ґрунту у рослини і акумулюватися в них, а отже існує небезпека потрапляння їх у продукти харчування, що є небезпечним для людини. Хлорорганічні сполуки відносять до групи сильних канцерогенів, що викликають онкологічні захворювання. Крім цього вони мають негативні наслідки для здоров'я людини (послаблення імунітету, погіршення функцій розмноження і ін.). Стійкість цих сполук сприяє їх накопиченню в організмі, а також вони не піддаються швидкому знешкодженню та виведенню з організму людини і тварин. Тому, при потраплянні навіть у невеликих дозах у організм людини і тварин хлорорганічні препарати та їх метаболіти є небезпечними через ефект сумації [6].

У роботах українських учених Л. І. Моклячук, І. М. Городиської, О. А. Слободенюк, В. А. Петришина [4] підтверджено перспективу застосування фітотехнологій для відновлення ґрунтів, забруднених важкими металами, радіонуклідами та пестицидами.

Метою нашої роботи було дослідження особливостей міграції та накопичення залишків хлорорганічних сполук у ґрунті, а саме ДДТ та його метаболітів (ДДЕ, ДДД), ГХЦГ і його ізомерів (α-, β-, γ-ГХЦГ) біля складів їх тривалого зберігання у с. В'язова та с. Глинсько Жовківського району Львівської області для порівняльної характеристики екологічного стану цих населених пунктів по забрудненню хлорорганічними пестицидами, а також розробка і впровадження у практику ремедіаційних заходів з метою очищення ґрунтів від забруднення вказаними токсикантами.

Матеріали і методи. З метою контролю та визначення динаміки змін забруднення ґрунтів мікрокількостями пестицидів на територіях хімскладів і прилеглих до них територій було закладено по 3–4 стаціонарних ділянки. Одну з ділянок розміщено безпосередньо на території хімскладу на відстані 1–5 м від джерела забруднення. Решта ділянок розміщена за 10, 15 та 50 м (залежно від рельєфу та інших перепон).

Для дослідження процесів міграції залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів профілем ґрунту зразки відбирали з глибини 20–40 см та 60–80 см (максимального кореневмісного шару більшості сільськогосподарських культур) на відстані 2 м, 5 м, 10 м від складів зберігання непридатних пестицидів.

При розробленні способів знешкодження стійких хлорорганічних пестицидів на забруднених територіях, знезаражування ґрунту, що містить залишки пестицидів, нами було використано досвід традиційного обробітку ґрунту – оранка та вапнування ґрунтів, що вважається необхідною умовою підвищення родючості дерново-підзолистих ґрунтів та компостування рослинної фітомаси [3]. Вапнування ґрунтів сільськогосподарських угідь рекомендоване при значеннях гідролітичної кислотності ($Н_г$) 1.5–4.0 мг-екв/100г ґрунту. Норми внесення меліорантів розраховували таким чином, щоб нейтралізувати кислу реакцію ґрунту до нейтральної, ($Н_г$ = 1.2 мг-екв/100г ґрунту) [4].

Дослід проводили на території санітарної зони недіючого складу агрохімікатів Жовківського району у с. Глинсько і впроваджений на площі 1 га. Нами було вибрані чотири варіанти: перший — без удобрення, другий — карбонатом кальцію ($CaCO_3$ — 1,0 н. за г.к.), третій — 1,5 н. $CaCO_3$ + 1,5 норми мінеральні добрива + 10 т/га гною, четвертий — оброблені дефекатом. Мінеральні добрива вносили у формі суперфосфату, калійної солі й нітрату амонію. Найбільш ефективним препаратом в зоні Полісся є відходи цукрового виробництва — дефекати, які містять 50–80 % карбонатів у перерахунку на $CaCO_3$, 0,2–07 %

фосфору, 0,2–0,7 % калію, а також 10–15 % органічної речовини. Зразки ґрунту відбирали із профілю ґрунту 0–20, 20–40, 40–60 см. Проводили вапнування під зяблеву оранку.

Аналіз ґрунтових зразків проводили у лабораторії Львівського обласного державного проектно-технологічного центру охорони родючості ґрунтів і якості продукції «Облдержродючість».

Дослідження виконувалися у відповідності до існуючих нормативних актів та «Методичних вказівок з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі» [1]. Вміст залишків хлорорганічних пестицидів визначали методом газоріднної хроматографії за затвердженою Міністерством охорони здоров'я методикою на газовому хроматографі „Кристалл-2000"[2].

Статистичне опрацювання одержаних даних здійснювали за допомогою пакету прикладних програм Statistica та програми Microsoft Excel.

Результати й обговорення. Результати досліджень залишкових кількостей пестицидів у ґрунті наведені у таблицях 1 та 2. У верхніх шарах ґрунту 0–20 см не виявлено залишків пестицидів, а у профілі 20–40 см та 60–80 см вказані токсиканти виявлено у дещо більших кількостях.

Таблиця 1

Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у ґрунті на глибині 20–40 см (с. Глинсько і с. В'язова)

Показники	Фактичний вміст						ГДК, мкг/кг
	с. Глинсько			с. В'язова			
	2 м	5 м	10 м	2 м	5 м	10 м	
α-ГХЦГ, мкг/кг	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	100
β-ГХЦГ, мкг/кг	н.в.	н.в.	5,7	н.в.	н.в.	12,4	
γ-ГХЦГ, мкг/кг	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	100
4,4-ДДЕ, мкг/кг	17,0	н.в.	70,4	н.в.	90,1	85,0	100
4,4-ДДД, мкг/кг	н.в.	21,5	14,2	н.в.	н.в.	27,4	
4,4-ДДТ, мкг/кг	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	

Примітка: у цій та наступних таблицях: н.в. — не виявлено.

Таблиця 2

Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у ґрунті на глибині 60–80 см (с. Глинсько і с. В'язова)

Показники	Фактичний вміст						ГДК, мкг/кг
	с. Глинсько			с. В'язова			
	2 м	5 м	10 м	2 м	5 м	10 м	
α-ГХЦГ, мкг/кг	н.в.	70,0	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	100
β-ГХЦГ, мкг/кг	н.в.	34,7	15,2	н.в.	9,6	4,1	
γ-ГХЦГ, мкг/кг	н.в.	н.в.	35,0	21,2	70,2	71,0	100
4,4-ДДЕ, мкг/кг	117,0	120,1	104,0	н.в.	109,2	70,0	100
4,4-ДДД, мкг/кг	н.в.	97,4	11,0	н.в.	н.в.	30,1	
4,4-ДДТ, мкг/кг	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	

У результаті проведених досліджень встановлено, що залишки ізомерів ГХЦГ, ДДТ та їх метаболітів у відібраних зразках ґрунту на рівні гранично допустимих концентрацій (ГДК) не виявлено. Вміст хлорорганічних пестицидів був незначним і коливався від 5,7 до 120,1 мкг/кг ґрунту, при чому суттєвої різниці між вмістом пестицидів у різних варіантах досліду не відмічено, що є характерним для більшості ґрунтів сільськогосподарського призначення. Результати досліджень показали, що хлорорганічні пестициди накопичувалися переважно в ілювіальному горизонті ґрунту на глибині 60–80 см, де максимальні концентрації пестицидів становили 120,1 мкг/кг ґрунту, що може бути джерелом

додаткового надходження ДДТ в органи рослин, що мають потужну кореневу систему. Гумусово-ілювіальні горизонти дерново-підзолистих ґрунтів збіднені мулистою фракцією, не насичені основами, з кислою реакцією ґрунтового розчину, характеризуються низьким вмістом карбонатів, відсутністю водорозчинних солей, низькою ємністю катіонного обміну та водоутримуючою здатністю, що спричиняє вимиванню хлорорганічних пестицидів в ілювіальні горизонти [5], де накопичуються вторинні глинисті мінерали і вугільні гідрати окислів, що супроводжується підвищенням вмісту мінеральних і органічних колоїдних частинок, ущільненням ілювіального горизонту, і, в результаті, збільшенням коефіцієнта поглинання хлорорганічних пестицидів.

Аналіз отриманих нами даних вказує на наявність двох типів забрудненості ґрунтів залишками непридатних пестицидних препаратів: фонового, якщо їх вміст був на рівні ГДК, і локального, якщо він значно перевищував ГДК. Це свідчить, про те, що стійкі хлорорганічні пестициди та їх метаболіти перебувають у ґрунті в лабільному стані з усіма трьома його фазами та підлягають просторовому перерозподілу у горизонтальному та вертикальному напрямах. Оскільки просування в ґрунті складається з процесів сорбції, коли відбувається випаровування ґрунтової вологи, в результаті чого пестицид піднімається у верхні шари ґрунту і протидіючої їй десорбції. Тобто, горизонтальна та вертикальна міграція відбувається під дією молекулярної дифузії з капілярною вологою, низхідної течії гравітаційної води, ексудації кореневою системою рослин, у результаті дифузії з ґрунтовим повітрям, у процесах сорбції та десорбції, переміщенні розчинів, емульсій, суспензій. Десорбція пестициду із ґрунтово-вбирного комплексу визначається іонно-обмінними реакціями, температурним фактором, вологістю ґрунту і суттєво залежить від природи препарату. На значні відстані пестициди переміщуються під дією потоку гравітаційної води, що виникає після дощу або зрошення. При зв’язуванні пестицидів з органічною речовиною ґрунту відбувається зниження їх токсичного впливу на рослини, ґрунтові організми і водночас гальмування деградації токсикантів за рахунок зменшення їх доступності рослинам.

Оскільки більшість досліджуваних нами зразків ґрунту мали значення концентрації забруднювачів, близьких до ГДК, то пріоритетними методами їх відновлення є саме біологічні. Вважається, що біологічний спосіб відновлення антропогенно порушених екосистем є найбільш економічним та екологобезпечним. Для знешкодження пестицидів, які залишились у ґрунті, мають бути мобілізовані резерви самого ґрунту як природного органо-мінерального утворення. Оскільки, ґрунт разом з фауною виконує роль адсорбенту, очисника та біологічного нейтралізатора забруднювачів, здійснює мінералізацію всіх органічних решток. Фіторемедіація — метод відновлення забруднених ґрунтів, що базується на природних властивостях рослин як накопичувати ксенобіотики, так і розкладати їх [7]. Після застосування фітотехнологій ґрунти не втрачають своїх природних властивостей, отже, ці технології є ґрунтозберігаючими.

Швидкий обробіток ґрунту одразу після збирання врожаю на глибину 6–10 см знижує втрати вологи. За допомогою оранки неможливо зруйнувати ущільнення в ґрунті, для цього найкраще використовувати глибокорозпушувач. Глибину обробітку чизелем визначають виходячи з глибини ущільнення, розпушувач має працювати на 5 см глибше. Під час глибокого обробітку ґрунту слід приділяти увагу також ретельному перемішуванню. Дотримання цих правил є запорукою зниження рівня токсикантів у ґрунті.

Як свідчать результати досліджень, представлені в таблиці 3, вапнування забрудненого хлорорганічними пестицидами ґрунту з використанням карбонату кальцію призводить до помітного зменшення вмісту всіх ізомерів та метаболітів ДДТ. Не виявлено також стійких ізомерів ГХЦГ в орному шарі ґрунті. ДДЕ та ДДД в кількостях 134,8 мкг/кг та 118,6 мкг/кг виявлений у ґрунті контрольного варіанта, а також у варіанті із застосовуванням лише вапнування — 42,1 мкг/кг. Зі збільшенням норм мінеральних добрив і вапна вміст

залишкових кількостей ДДЕ на межі орного і підорного шару ґрунту зменшувався. Зазначимо, що лише в одному випадку (варіант 1) вміст ДДЕ у ґрунті перевищував показник ГДК у 1,1 рази. Оскільки, різниця у залишкових кількостях пестицидів у ґрунті пов'язана з різною інтенсивністю функціонування системи ґрунт — рослина і відповідним винесенням органічних та мінеральних добрив в поєднанні з вапнуванням.

Таблиця 3

Вміст хлорорганічних пестицидів у дерново-підзолистому ґрунті за умов внесення різних доз меліоранту (CaCO3), мкг/кг

№	Шар ґрунту, см	Вміст хлорорганічних пестицидів					
		α- ГХЦГ	β- ГХЦГ	γ- ГХЦГ	4,4-ДДЕ	4,4-ДДД	4,4-ДДТ
1	0-20 20-40 40-60	н. в.	н. в.	н. в.	15,1 39,7 134,8	7,3 28,4 118,6	н. в.
2	0-20 20-40 40-60	н. в.	н. в.	н. в.	н. в. 7,1 42,1	1,1 2,6 26,6	н. в.
3	0-20 20-40 40-60	н. в.	н. в.	н. в.	н. в. 2,1 8,5	н. в. 0,6 1,7	н. в.
4	0-20 20-40 40-60	н. в.	н. в.	н. в.	0,57 14,6 3,6	0,34 6,8 2,5	н. в.

Сумісне внесення гною і мінеральних добрив на фоні вапнування для усунення надмірної ґрунтової кислотності, підвищує загальну біологічну активність ґрунту, і тим самим позитивно впливає на гумусонагромадження та поліпшує умови росту рослин.

Таким чином, за отриманими результатами досліджень, можна стверджувати, що використання агротехнологічних заходів є досить ефективним для ремедіації забруднених хлорорганічними пестицидами ґрунтів.

В И С Н О В К И

1. Вертикальна міграції хлорорганічних пестицидів залежить від фізико-хімічних властивостей ґрунтів. Хлорорганічні пестициди ДДТ і ГХЦГ та їх метаболіти накопичуються переважно в елювіально-ілювіальному й ілювіальному горизонтах дерново-підзолистих ґрунтів на глибині 40–80 см, що може бути джерелом додаткового надходження пестицидів в органи рослин, що мають потужну кореневу систему.

2. Хлорорганічні пестициди ДДТ та його метаболіти і ГХЦГ мають здатність також акумулюватися у рослинній продукції; ступінь накопичення залежить від біологічних особливостей рослин та фази вегетації.

3. Урезультаті моніторингу досліджуваних агроценозів на предмет їх забруднення хлорорганічними пестицидами та їх похідними, а також проведення недорогих і ефективних агротехнологічних заходів (глибокої оранки, внесення карбонату кальцію в різних кількостях), істотно знижують вміст усіх ізомерів та метаболітів ДДТ та ГХЦГ у ґрунті.

Перспективи подальших досліджень. Подальші дослідження будуть спрямовані на подальший моніторинг вмісту хлорорганічних пестицидів у системі ґрунт-рослина-тварина та розробку комплексу агроекологічних заходів щодо зменшення їх негативного впливу на довкілля.

AGROTECHNICAL MEASURES TO REDUCE LEVEL ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND THEIR DERIVATIVES IN SOIL

Maryana Ivankiv, Stakh Vovk

Lviv National Agrarian University

S U M M A R Y

We investigated the content and migration of residual amounts of organo-chlorine pesticides and their derivatives in the soil near their long-term storage warehouses. Studies have shown that organo-chlorine pesticides such as DDT and its metabolites (DDE, DDD), and HCH isomers (α-, β-, γ- HCH) capable of migration and accumulation on the profile of a dark gray podzolic soil and set its level of contamination above which it becomes impossible to obtain eco-friendly products. Proven effective agro-technical methods to contaminated soil and reduce the negative environmental impact of listed organo-chlorine pesticides and their derivatives.

АГРОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕРЫ СНИЖЕНИЯ УРОВНЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ПОЧВЕ

М. Я. Иванкив, С. О. Вовк

Львовский национальный аграрный університет

А Н Н О Т А Ц И Я

Исследовали содержание и миграцию остаточных количеств хлорорганических пестицидов и их производных в почве вблизи складов длительного хранения. Проведенные исследования показали, что хлорорганические пестициды, а именно ДДТ и его метаболиты (ДДЕ, ДДД), ГХЦГ и изомеры (α -, β -, γ -ГХЦГ), способны к миграции и аккумуляции по профилю темно-серого оподзоленного почвы, а также установлен уровень его загрязнения при превышении которого становится невозможным получение экологически чистой продукции. Апробированы эффективные агротехнологические мероприятия по очистке загрязненных почв и снижение негативного воздействия на окружающую среду указанных хлорсодержащих пестицидов и их производных.

Л І Т Е Р А Т У Р А

1. Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів у харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. — Зб. № 42. — Офіційне вид. — К., 2005. — 246 с.

2. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания кормах и внешней среде: справочник. — Т.1-2 / Сост. М. А. Клисенко, А. А. Калинина, К. Ф. Новикова и др. — М.: Колос, 1992. — С. 11.

3. *Назаренко М.* Знезаражування пестицидів компостуванням / Назаренко М., Закордонець В. // АПК: наука, техніка, практика. — 1990. — № 1. — С. 41–42.

4. Наукові основи сталого розвитку агроекосистем України. Екологічна безпека агропромислового виробництва. Т.1: Монографія / За ред.. О. І. Фурдичка. — К.: ДІА, 2012. — 352 с.

5. *Полупан М. І.* Класифікація ґрунтів України / М. І. Полупан, В. Б. Соловей, В. А. Величко; за ред. М. І. Полупана. — К.: Аграрна наука, 2005. — 300 с.

6. *Федоров Л. А.* Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку / Л. А. Федоров, А. В. Яблоков. — М.: Наука, 1999. — 461 с.

7. *Green S.* Phytoremediation field studies database for chlorinated solvents, pesticides, explosives, and metals / S. Green, A. Hoffnagle. — Washington, 2004. — 163 p.