

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ТЕРРИТОРИИ ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ

*В.С. Зыбалов, Т.Г. Крупнова*

Представлены результаты исследования содержания устаревших и запрещенных к использованию хлорорганических пестицидов в почве и водных объектах, находящихся в непосредственной близости к местам хранения пестицидов. Обнаружены высокие уровни содержания хлорорганических пестицидов, таких как гексахлорциклогексан ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -изомеры), а также дихлордифенилтрихлорэтан и его метаболиты.

*Ключевые слова:* хлорорганические пестициды, гексахлорциклогексаны (ГХЦГы), дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ), почвы, опасность для здоровья, экологический риск.

### Введение

В настоящее время три международных конвенции регулируют экологически безопасное обращение химических веществ и опасных отходов на глобальном уровне: Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением, Роттердамская конвенция о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле, Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. На сегодняшний день около 70 % химических веществ, включенных в списки данных конвенций, являются пестицидами. Следует признать, что пестициды представляют серьезную угрозу для здоровья человека и окружающей среды. Многие из запрещенных к производству и использованию в сельском хозяйстве пестицидов переходят в категорию отходов, и их количество по всему миру составляет до полумиллиона тонн [1], а в Российской Федерации, по разным оценкам, около 40 тысяч тонн [2].

Что касается Челябинской области, то, по данным Управления Россельхознадзора, на территории области хранятся 314,7 тонн пришедших в негодность пестицидов и агрохимикатов [3]. В силу развала государственной системы сельского хозяйства основная масса непригодных и запрещенных пестицидов в области хранится в непригодных помещениях. Многие склады были построены в 60-х годах, разрушены и являются бесхозными. Это делает возможным проникновение пестицидов в подземные воды, почву, выделение в воздух токсичных веществ, возникновение очагов возгорания, отравление животных и птиц. Некоторые склады находятся в черте населенных пунктов, что создает реальную угрозу здоровью людей. Поскольку должная охрана складских помещений не осуществляется, существует угроза несанкционированного доступа людей и животных к пестицидам. В области нет предприятий по обезвреживанию высокоопасных отходов, владельцы фермерских хозяйств при обнаружении неучтенных пестицидов предпринимают попытки их захоронения, не соблюдают правил обустройства полигона опасных отходов, закапывают пестициды без соответствующего обозначения места захоронения. Это делает невозможным дальнейший мониторинг за состоянием окружающей среды, не позволяет в будущем произвести утилизацию пестицидов. Особенно опасными являются случаи несанкционированного захоронения пестицидов в зонах слабой защищенности подземных вод и устьях ручьев, что сказывается на условиях формирования химического состава речного стока [4].

В данной работе исследовано влияние складов запрещенных к использованию пестицидов, находящихся на территории Красноармейского и Агаповского районов Челябинской области, на состояние объектов окружающей среды. Произведен химический анализ почв, грунтовых вод и открытых водоемов на содержание хлорорганических пестицидов: гексахлорциклогексана (ГХЦГ) ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -изомеры) и дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) и его метаболитов.

### Экспериментальная часть

Пробы почвы отбирались в соответствии с ГОСТ 17.4.02–84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб почв для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Пробы почв отбирали «конвертом», со стороны 100 м с использованием стандартного почвенного бура в горизонтах 1–15 см, 15–30 см (поскольку в зоне умеренного климата основное количество токсикантов скапливается в слое 0–30 см [5]). Для химического анализа отобранные на каждой площадке в каждом горизонте пробы почв смешивали в объединённую пробу. Масса объединённой пробы составляла 1 кг. Пробы почвы высушили до воздушно-сухого состояния.

Отбор проб воды проводился в соответствии с ГОСТ Р 51592–2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» в близлежащих колодцах и открытых водоемах, используемых для орошения и удовлетворения хозяйственно-бытовых нужд. Пробы из озера водоемов отбирали на расстоянии 5 м от берега на глубине 0,5 м от поверхности и 0,5 м от дна. Для более объективной оценки качества воды для анализа в соответствии с рекомендациями «Унифицированных правил отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» отбирали донные отложения (ил) в количестве 2 кг.

Анализ проб производили согласно МУ 2142–80 «Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях хроматографией в тонком слое». Разделение производили с помощью тонкослойных пластин на алюминиевой подложке. Диапазон определяемых концентраций методом тонкослойной хроматографии составлял 0,005...2,0 мг/кг или мг/л. Средняя погрешность метода – 50 %.

Производили сопоставление определенных концентраций пестицидов с требованиями ГН 1.2.2701–10 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)» и СанПиН 2.1.4.1074–01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (табл. 1).

Таблица 1

Предельно допустимые концентрации пестицидов

Наименование действующего вещества	ПДК/ ОДК в почве (мг/кг)	ПДК/ ОДУ в воде водоемов (мг/дм <sup>3</sup> )	ПДК в питьевой воде (мг/дм <sup>3</sup> )
1,1-ди-(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан (ДДТ)	0,1	0,1	0,002
гексахлорциклогексан (α, β, γ-изомеры) (ГХЦГ)	0,1	0,002	0,002 (γ-изомер)

### Результаты и их обсуждение

В Красноармейском районе был обследован склад устаревших и запрещенных к использованию пестицидов. Склад находится на окраине села Бродокалмак, огорожен небольшим рвом глубиной 40 см и шириной 50 см. В складском помещении хранится около 1500 кг спекшейся смеси пестицидов. К складу имеется свободный доступ населения. Помещение полуразрушено: отсутствуют крыша, двери и окна, стены частично разобраны жителями села для использования стройматериалов в подсобном хозяйстве. Картонная упаковка и тканевые мешки сгнили, бочки украдены населением, поэтому пестициды хранятся на земляном полу. Вблизи склада наблюдается неприятный специфический запах. Поскольку пестициды подвергаются влиянию атмосферных осадков и разносятся ветром, то велика вероятность их попадания в почву, подземные и поверхностные воды.

Результаты анализа проб почвы, отобранных в непосредственной близости от склада, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, ДДТ обнаруживается на расстоянии до 10 м от склада в верхнем горизонте почвы в концентрациях, превышающих ПДК (см. табл. 1), в более глубоких слоях концентрация ДДТ значительно ниже, на расстоянии 30–100 м от склада ДДТ не обнаруживается. Это подтверждает литературные данные [6] о том, что ДДТ накапливается в верхних слоях почвы, очень медленно мигрируя в горизонтальных и вертикальных слоях. Легче мигрируют метаболиты (ДДЕ, ДДД), однако используемый нами метод тонкослойной хроматографии не чувствителен к низким концентрациям продуктов превращения ДДТ.

Таблица 2

Содержание пестицидов в почве (очаг загрязнения – склад в селе Бродокалмак)

Место отбора пробы, глубина отбора	Содержание ГХЦГ ( $\alpha$ , $\gamma$ -изомеры), мг/кг	Содержание ДДТ и метаболитов, мг/кг
10 м от склада, 0–15 см	Не обнаружены	0,336±0,160
10 м от склада, 15–30 см	Не обнаружены	0,047±0,023
30 м от склада, 0–15 см	0,006±0,003	Не обнаружены
30 м от склада, 15–30 см	0,030±0,015	Не обнаружены
Огород (200 м от склада), 0–15 см	0,010±0,005	Не обнаружены
Огород (200 м от склада), 15–30 см	0,014±0,007	Не обнаружены

На расстоянии 30 м в верхнем горизонте почвы (0–15 см) обнаружен ГХЦГ в количестве 0,006 мг/кг, а на глубине 15–30 см – 0,03 мг/кг. Также ГХЦГ был обнаружен в почвах огорода, используемого для выращивания картофеля, в количестве 0,010 мг/кг на глубине 0–15 см, а на глубине 15–30 см – 0,014 мг/кг. Обнаруженные концентрации не превышают предельно допустимых, однако, свидетельствуют о способности пестицида как к горизонтальной, так и к вертикальной миграции. Из верхних слоев почвы ГХЦГ вымывается, по-видимому, дождями, поэтому концентрации в горизонте 0–15 см несколько ниже, чем в горизонте 15–30 см.

Были изучены остаточные концентрации хлорорганических пестицидов в природных водах в непосредственной близости от очага загрязнения (табл. 3).

Таблица 3

Содержание пестицидов в природных водах и донных осадках (очаг загрязнения – склад в селе Бродокалмак)

Место отбора пробы, размерность концентрации	Содержание ГХЦГ ( $\alpha$ , $\gamma$ -изомеры)	Содержание ДДТ и метаболитов
Колодец (ул. 1-го Мая, 138), мг/л	0,006±0,003	Не обнаружены
Озеро, мг/л	0,006±0,003	0,06±0,03
Донные осадки озера (ил), мг/кг	0,006±0,003	Не обнаружены

На расстоянии 500 м от склада с устаревшими пестицидами находится колодец, вода из которого используется для водопоя домашнего скота. В колодце обнаружено 0,006 мг/кг ГХЦГ, что выше предельно допустимой концентрации, даже с учетом погрешности метода определения (см. табл. 1, 3). Необходимо отметить, что водой из колодца местное население поит коров, следовательно с учетом высоких коэффициентов накопления изомеров ГХЦГ, они могут содержаться в высоких концентрациях в молоке, а это представляет серьезную опасность для здоровья местного населения.

Кроме того, были взяты пробы воды и ила из озера, которое находится на расстоянии около 700 м от склада. Несмотря на большое расстояние от склада и довольно большой срок хранения, в озере и донных осадках обнаружены высокие концентрации как изомеров ГХЦГ, так и ДДТ и метаболитов (1,5–45 ПДК). Местное население в летний период использует озеро для купания и рыбалки, поэтому загрязнение является опасным не только с точки зрения экологических рисков, но и рисков угрозы здоровью человека.

В Агаповском районе был выявлен склад устаревших пестицидов в поселке МОС (Центральная усадьба). Исторически сложилось так, что поселения Агаповского района были созданы как подсобные хозяйства Магнитогорского металлургического комбината, задачей которых было обеспечение работников комбината продуктами питания. В настоящее время комбинат прекратил поддерживать сельские территории, а собственных экономических резервов у сельских поселений практически нет. Это привело к ряду экологических проблем, в том числе связанных с хранением и утилизацией устаревших и запрещенных к использованию пестицидов.

Складское помещение пестицидов в поселке МОС находится в разрушенном состоянии, практически повторяя состояние склада, который был обследован в Красноармейском районе. Было исследовано содержание пестицидов в почвах на различных расстояниях от очага загрязнения (табл. 4). На расстоянии 10, 20 м от склада в почве были обнаружены ДДТ и его метаболиты в концентрациях, не превышающих предельно допустимые. ГХЦГ в почвах не обнаружен.

Содержание пестицидов в почве (очаг загрязнения – склад в пос. МОС)

Место отбора пробы, глубина отбора	Содержание ГХЦГ ( $\alpha$ , $\gamma$ -изомеры), мг/кг	Содержание ДДТ и метаболитов, мг/кг
10 м от склада, 0–15 см	Не обнаружены	0,047±0,023
20 м от склада, 0–15 см	Не обнаружены	0,090±0,045

Следует отметить, что после ознакомления с полученными результатами исследований администрацией поселка МОС были приняты меры по приведению в порядок складского помещения и проведена рекультивация почвенного покрова.

### Выводы

Таким образом, обследованные склады устаревших и запрещенных к использованию пестицидов, находящиеся на территории Красноармейского и Агаповского районов Челябинской области, являются очагами загрязнения почвенного покрова, подземных и поверхностных вод. Наблюдается высокая вертикальная и горизонтальная миграция хлорорганических пестицидов. В пробах воды из колодца и озера села Бродокалмак методом тонкослойной хроматографии обнаружены концентрации  $\alpha$ ,  $\gamma$ -изомеров гексахлорциклогексана равные 0,006±0,003 мг/л, что составляет с учетом погрешности 1,5–4,5 ПДК. В пробе воды из озера обнаружена концентрация 1,1-ди-(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтана и его метаболитов равная 0,06±0,03 мг/л, превышающая предельно допустимую с учетом погрешности метода в 15–45 раз. Повышенные концентрации хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды являются факторами экологического риска и представляют опасность для здоровья человека.

### Литература

1. Цитцер, О.Ю. О гармонизации международного законодательства в области химической безопасности / О.Ю. Цитцер, А.В. Романов, О.А. Сперанская // Экологический вестник России. – 2013. – № 7. – С. 43–48.
2. Трегер, Ю.А. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Пути ее реализации в Российской Федерации / Ю.А. Трегер // Химическая физика. – 2012. – Т. 31. – № 10. – С. 33–37.
3. Официальный сайт Управление Россельхознадзора по Челябинской области <http://www.rsnchel.ru/event12.aspx> (дата обращения 31.12.2013).
4. Зыбалов, В.С. Экологические проблемы по использованию пестицидов в сельском хозяйстве Челябинской области / В.С. Зыбалов, О.А. Ларионова // Материалы научной конференции «Пути решения экологических проблем в сельскохозяйственном производстве Урала». – Екатеринбург, 2007. – С. 106–114.
5. Исследование содержания техногенных загрязняющих веществ в почвах Орловской области / Т.В. Андрияшина, Е.А. Саратовских, И.В. Чепегин, М.А. Чижова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 4. – С. 67–72.
6. Особенности загрязнения хлорорганическими пестицидами объектов окружающей среды Республики Алтай / Е.Н. Куликова-Хлебникова, Ю.В. Робертус, А.В. Кивацкая, Р.В. Любимов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2013. – № 8. – С. 59–63.

**Зыбалов Владимир Степанович** – доктор сельскохозяйственных наук, кафедра почвообработывающих, посевных машин и земледелия, Челябинская государственная агроинженерная академия, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 75. E-mail: [zybalov74@mail.ru](mailto:zybalov74@mail.ru)

**Крупнова Татьяна Георгиевна** – кандидат химических наук, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: [krupnovatg@mail.ru](mailto:krupnovatg@mail.ru)

*Поступила в редакцию 20 января 2014 г.*

## STUDY OF OBSOLETE AND UNUSABLE PESTICIDES IN ENVIRONMENTAL OBJECTS ON THE TERRITORY OF THE CHELYABINSK REGION

V.S. Zybalov, Chelyabinsk State Agroengineering Academy, Chelyabinsk, Russian Federation, zybalov74@mail.ru

T.G. Krupnova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, krupnovatg@mail.ru

The article presents the results of studying the amount of obsolete and unusable organochlorine pesticides in soil and water bodies, which are in close proximity to places of pesticide storage. High levels of organochlorine pesticides, such as hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -isomers), as well as dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites, have been found.

*Keywords:* organochlorine pesticides, hexachlorocyclohexanes (HCHs), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), soil, health risk, ecological risk.

### References

1. Citcer O.Yu., Romanov A.V., Speranskaya O.A. [On Harmonization of International Legislation in the Sphere of Chemical Security]. *Jekologicheskij vestnik Rossii* [*Ecological Bulletin of Russia*], 2013, no. 7, pp. 43–48. (in Russ.)
2. Traeger Y.A. [Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. The Way of Its Realization in the Russian Federation]. *Himicheskaja fizika* [*Chemical physics*], 2012, vol. 31, no 10, pp. 33–37. (in Russ.)
3. *Oficial'nyj sajt Upravlenie Rossel'hoznadzora po Cheljabinskoj oblasti* [Official Site of the Rosselkhoznadzor Administration at the Chelyabinsk Region]. Available at: <http://www.rsnchel.ru/event12.aspx> (accessed 31 December 2013).
4. Zybalov V.S., Larionova O.A. Environmental Problems on Pesticide Use in Agriculture of the Chelyabinsk Region [Jekologicheskie problemy po ispol'zovaniju pesticidov v sel'skom hozjajstve Cheljabinskoj oblasti]. *Materialy nauchnoj konferencii "Puti reshenija jekologicheskikh problem v sel'skohozjajstvennom proizvodstve Urala"* [Materials of scientific conference "Ways of Solution of Environmental Problems in the Agricultural Production at Ural"]. Ekaterinburg, 2007, pp. 106–114.
5. Andrijashina T.V., Saratovskih E.A., Chepegin I.V., Chizhova M.A. [Examination of Industrial Pollutants in Soils of the Oryol Region]. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Vestnik of Kazan State Technological University], 2013, vol. 16, no 4, pp. 67–72. (in Russ.)
6. Kulikova-Hlebnikova E.N., Robertus Ju.V., Kivackaja A.V., Ljubimov R.V. [Features of Organochlorine Pesticides of Environment of the Republic of Altai]. *Vestnik Altajskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Bulletin of the Altai State Agrarian University], 2013, no 8, pp. 59–63. (in Russ.)

*Received 20 January 2014*