

На правах рукописи



**Куликова-Хлебникова Елена Николаевна**

**ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ  
В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ НА ТЕРРИТОРИИ  
РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ**

Специальность 25.00.36 – геоэкология (науки о Земле)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата географических наук

Томск 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт водных и экологических проблем СО РАН, в лаборатории биогеохимии

**Научный руководитель:** кандидат геолого-минералогических наук,  
**Робертус Юрий Владимирович**

**Официальные оппоненты:**

**Евсеева Нина Степановна**, доктор географических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет", кафедра географии, заведующая кафедрой

**Соболева Надежда Петровна**, кандидат географических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", кафедра геоэкологии и геохимии, доцент

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится 18 декабря 2013 года в 16.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.19, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, ауд. 119.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан 15 ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Савина Наталья Ивановна

## Общая характеристика работы

**Актуальность исследования.** Среди разнообразных химических экотоксикантов антропогенного происхождения к числу наиболее опасных для окружающей природной среды и человека относится такой класс стойких органических загрязнителей как хлорорганические пестициды (ХОП) – ДДТ, ГХЦГ,  $\gamma$ -ГХЦГ, 2,4-Д и др., широко использовавшиеся для различных хозяйственных целей в бывшей Горно-Алтайской автономной области в 1950-1980-е годы.

В этот период в регионе было использовано до 3 тысяч тонн ХОП, которые хранились во временных складах (более 50 единиц). В 1990-е годы большинство складов пришло в негодность, остатки пестицидов были собраны для последующей утилизации, частично захоронены или остались на месте хранения. В ряде населенных пунктов места бывшего хранения ХОП были застроены или отданы под застройку.

Таким образом, в результате планового, но зачастую бесконтрольного хранения и применения ХОП, в Горном Алтае произошло загрязнение многих селитебных зон и смежных с ними территорий, на которых образовалось большое количество локальных, но весьма опасных для населения очагов загрязнения пестицидами депонирующих природных сред – почв, донных осадков, растений, в том числе растительных кормов сельскохозяйственных животных и некоторых продуктов питания местного населения. Актуальность их изучения в геоэколого-географическом плане не вызывает сомнения, поскольку ранее на территории Республики Алтай (РА) работы по этой тематике не проводились.

**Цель работы.** Исследование остаточных концентраций хлорорганических пестицидов (ДДТ, ГХЦГ) и особенностей их пространственного распределения и поведения в природных средах на территории Республики Алтай.

Для ее достижения решались следующие задачи.

1. Установить остаточные концентрации ХОП в природных средах (почвы, растения, природные воды, донные осадки) на участках их бывшего хранения и применения.
2. Выявить и картографировать очаги загрязнения ХОП почвенно-растительного покрова на участках их бывшего хранения и применения.
3. Изучить особенности распределения и поведения остаточных концентраций ХОП в природных средах.
4. Оценить экологические последствия бывшего хранения и применения ХОП на территории Республики Алтай.
5. Изучить возможность ремедиации загрязненных ХОП почв в условиях Республики Алтай.

**Объектом исследования** явились выявленные на участках бывшего хранения и применения ХОП очаги остаточного загрязнения объектов окружающей природной среды, а предметом изучения – уточнение содержания и характера распределения ХОП в природных средах; выявление особенностей их трансформации и миграции; оценка возможности ремедиации загрязненных пестицидами почв.

Теоретическую и методическую основу исследования составляют научные разработки в области геоэкологии, агроэкологии, экологии и физической географии, изложенные в трудах В.И. Бгатова, Н.Н. Мельникова, В.Б. Сочавы, М.И. Лунева, Р.В. Галиулина, Ю.Е. Саета, Г.С. Самойловой и других исследователей. При этом применялись сравнительно-географический, ландшафтно-индикационный, картографический, биогеохимический, статистический и геоинформационные методы исследования.

**Фактический материал и методы исследования.** В основу диссертационной работы положены материалы Алтайского регионального института экологии, полученные с участием автора в 2006-2011 гг. в процессе геоэкологического изучения мест бывшего хранения и применения ХОП в Республике Алтай.

В этот период было взято 1423 пробы природных сред и продуктов питания растительного и животного происхождения, в т. ч. 512 проб лично автором, для которых в аккредитованной испытательной лаборатории по анализам пестицидов ФГУП "Центральная научно-производственная ветеринарная радиологическая лаборатория" Россельхознадзора (г. Барнаул) методом газовой хроматографии выполнено 7638 определений метаболитов ДДТ и изомеров ГХЦГ, а в лабораториях ИВЭП СО РАН – 80 анализов на тяжелые металлы и около 300 определений физико-химических свойств почв и почвообразующих пород. Кроме этих данных, при подготовке работы были использованы имеющиеся фондовые материалы, а также многочисленные публикации по теме исследования.

**Научная новизна работы.** Впервые установлено наличие очагов загрязнения почв с зональным распределением ХОП вокруг объектов их бывшего хранения. Впервые установлены концентрации ХОП и выявлены основные особенности их распределения и поведения в природных средах на территории Республики Алтай. Уточнены факторы, влияющие на устойчивость пестицидов и их миграционные свойства. Установлено, что основным фактором формирования ореолов загрязнения ХОП является ветровой, в меньшей степени, водный перенос пестицидов. Оценены возможности ремедиации загрязненных ХОП почв *in situ* и получены положительные результаты при их санации нетрадиционными химическими реагентами.

#### **Основные защищаемые положения:**

1. Содержание и распределение хлорорганических пестицидов ДДТ и ГХЦГ в природных средах (почвы, природные воды, донные осадки, растения) на территории Республики Алтай определяются антропогенными факторами (условиями бывшего хранения и применения) и, в меньшей степени, природными условиями региона (орогидрография, климат, характер почвенно-растительного покрова).

2. Основными объектами локализации устаревших ДДТ и ГХЦГ являются очаги загрязнения почв с зональным распределением концентраций пестицидов, сформировавшиеся при их ветровом переносе из мест стационарного и полевого хранения. Процессы трансформации ДДТ в почвах Республики Алтай протекают медленно (период полураспада 50-70 лет), а его миграция путем водного и воздушного переноса ограничена из-

за гидрофобности и низкого давления паров. Переход пестицидов наиболее активно протекает в системе почва – растение.

3. Экологическое состояние депонирующих природных сред – почв, растений, донных осадков в очагах остаточного загрязнения ХОП на общей площади 456 га неблагоприятное, а сами участки непригодны для проживания и хозяйственной деятельности. Содержание ХОП в местных продуктах питания растительного и животного происхождения изредка превышает действующие гигиенические нормативы в 2-6 раз. Обработка химическими кислотными реагентами "Нетрол" и "Кристалл-КФ" загрязненных пестицидами почв способствует их частичной санации.

**Практическая значимость работы.** Фактические данные, полученные в процессе исследования, позволили: 1) достоверно оценить эколого-гигиеническую обстановку на территории более 50 населенных пунктов Республики Алтай; 2) разработать целевую программу РА по утилизации устаревших ХОП и ликвидации очагов их загрязнения; 3) вывести из хозяйственного пользования более 30 участков, загрязненных ХОП; 4) рекомендовать продолжение работ по ремедиации загрязненных ХОП почв в опытно-производственном варианте.

**Достоверность защищаемых положений** обеспечена значительным объемом, комплексным характером и глубиной проработки полученного и использованного в работе фактического материала.

**Личный вклад автора** заключается в участии в отборе и предварительном анализе на пестициды проб природных сред из очагов загрязнения, а также в разноплановой обработке полученных данных. Основные результаты проведенного исследования были получены лично автором или при его активном участии.

**Апробация работы и публикации.** Основные положения диссертации отражены в 12 статьях, опубликованных в периодических научных изданиях и в материалах международных и региональных научно-практических конференций, в том числе в 6 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК России.

Результаты работ по теме исследования докладывались на конференциях: "Охрана окружающей среды и обеспечение благополучия населения Республики Алтай" (Горно-Алтайск, 2009), "Отражение био-, гео-, антропоферных взаимодействий в почвах и почвенном покрове" (Томск, 2010), "Современные проблемы загрязнения почв" (Москва, 2010), а также на семинарах Института водных и экологических проблем СО РАН.

**Структура и объем работы.** Диссертация объемом 138 страниц состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 153 наименований. Работа содержит 46 таблиц и 65 рисунков.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, ведущему научному сотруднику ИВЭП СО РАН, к.г.-м.н. Ю.В. Робертусу. Автор благодарит сотрудников Испытательной лаборатории по анализам пестицидов (г. Барнаул), руководитель Л.П. Кутикова. Особая благодарность к.г.-м.н. А.В. Кивацкой, к.г.-м.н. Р.В. Любимову и всему коллективу Алтайского регионального института экологии за всестороннюю помощь в проведенном исследовании.

## Краткое содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность проведенного исследования, сформулированы его цель и задачи, изложена научная новизна и практическое значение полученных результатов.

В главе 1 "**Состояние проблемы. Методы исследования**" приведены сведения о хлорорганических пестицидах, их поведении в окружающей среде и медико-экологических последствиях применения пестицидов. Дана характеристика видов, объемов и методов полевых и лабораторных работ, а также методов обработки и интерпретации полученных данных.

В главе 2 "**Природные условия Республики Алтай. Объекты хранения и применения пестицидов и их изученность**" дана краткая характеристика природных условий Республики Алтай. Приведены сведения об объектах прошлого хранения и применения пестицидов на территории республики и охарактеризована изученность этой проблемы.

В главе 3 "**Содержание хлорорганических пестицидов и их производных в природных средах и продуктах питания**" приведены сведения об остаточных концентрациях ХОП в природных средах (почвы, природные воды, донные осадки, растения) и в изученных продуктах растительного и животного происхождения на территории Республики Алтай.

В главе 4 "**Особенности поведения хлорорганических пестицидов в окружающей природной среде Республики Алтай**" раскрыты особенности распределения, трансформации и миграции ХОП в изученных природных средах на территории региона.

В главе 5 "**Экологические последствия хранения и применения хлорорганических пестицидов на территории Республики Алтай**" дана эколого-гигиеническая оценка загрязнения ХОП обследованных населенных пунктов, охарактеризованы вещественно-морфологические типы очагов загрязнения, оценена возможность санации загрязненных почв.

В **заключении** подведены итоги и сформулированы основные выводы проведенного исследования.

### Обоснование защищаемых положений

Первое защищаемое положение: *Содержание и распределение хлорорганических пестицидов ДДТ и ГХЦГ в природных средах (почвы, природные воды, донные осадки, растения) на территории Республики Алтай определяются антропогенными факторами (условиями бывшего хранения и применения) и, в меньшей степени, природными условиями региона (орогидрография, климат, характер почвенно-растительного покрова).*

Полученные в процессе исследования данные позволили определить концентрации ХОП в природных средах на загрязненной территории РА. Установлено, что они варьируются от тысячных-сотых долей мг/кг на фоновых участках до сотен и первых тысяч мг/кг в эпицентрах выявленных очагов остаточного загрязнения почв.

Так, среднее содержание ДДТ в почвах составляет 4,76 мг/кг, в растениях 0,86 мг/кг, природных водах – 0,005 мг/дм<sup>3</sup>, донных осадках – 0,5 мг/кг. Среднее содержание его конечного метаболита ДДЭ ниже в 6-17,3 раза, при этом наибольшая его доля характерна для поверхностных вод, а минимальная – для сопряженных с ними донных осадков (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры распределения ДДТ, ДДЭ в природных средах, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>)

Параметры	Почвогрунты		Растения		Природные воды		Донные осадки	
	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ
n	863		94		50		37	
min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0003	0,0001	0,001	0,001
max	750,37	32,74	7,78	0,88	0,0180	0,0024	6,86	0,25
$\bar{X}$	4,76	0,40	0,86	0,12	0,0048	0,0008	0,50	0,03

Уровень остаточных концентраций ХОП в почвах зависит, в основном, от их свойств, а также от состава и свойств почв, в частности, от их рН, сорбционной емкости, содержания гумуса, механического состава, условий аэрации, а также от наличия геохимических барьеров, водного режима и пр. Благодаря высокой стабильности в условиях РА, ХОП и продукты их распада, попадая в почву, остаются в ней на долгие годы.

Слабо повышенные концентрации ХОП –  $n \times 0,1-1$  мг/кг ( $n \times 1-10$  ПДК) установлены в почвах на участках бывших пионерлагерей, в пределах "старых" туристских баз, на плантациях хмеля и отдельных участках ветеринарной обработки домашних животных, в местах бывших плотбищ при проведении молевого сплава леса (Артыбаш, Каракокша и др.).

Умеренно и реже высоко повышенные уровни загрязнения почв ХОП –  $n \times 1-10$  мг/кг ( $n \times 10-100$  ПДК) характерны для площадок нахождения бывших складов хранения ХОП, большинства бывших ветеринарных аптек и участков, отдельных локальных участков наиболее "старых" хмельников в селах Майма, Кызыл-Озек, Карлушка.

Высокие остаточные концентрации ХОП в загрязненных почвах –  $n \times 10-100$  мг/кг и более ( $n \times 100-1000$  ПДК) спорадически выявлены в разных частях РА, но чаще они встречаются на участках бывших стационарных складов и в местах полевого хранения пестицидов. В этих местах, как правило, присутствуют визуально различимые устаревшие препараты, в которых остаточные концентрации действующего вещества составляют десятки и первые сотни г/кг.

В пахотных почвах содержание ДДТ низкое и умеренно повышенное и составляет в среднем 0,27 мг/кг или 2,7 ПДК. Содержание в них ДДТ и ДДЭ на 25 и 18% ниже, чем в сопряженных целинных почвах. Это указывает на более интенсивную деструкцию остаточных концентраций ДДТ в пахотных почвах в результате их постоянной обработки.

Средний уровень содержания действующего вещества в остаточных концентрациях ХОП, присутствующих в загрязненных почвах, варьируется для ДДТ в пределах 56,6-87,2% и, в основном, составляет 60-70%. При этом просматривается зависимость доли исходного препарата от времени его применения. Так, в очагах загрязнения почвенного покрова, образованных в 1950-60-е годы, доля ДДТ не превышает 65-70% (рис. 1).

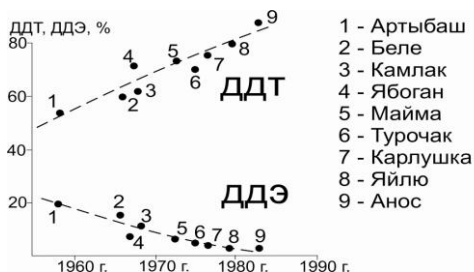


Рисунок 1 – Зависимость содержания ДДТ и ДДЭ в загрязненных почвах населенных пунктов РА от времени применения ХОП

В настоящее время в устаревшем ДДТ и загрязненных им почвах доля исходного препарата выше 50%, что является интегральным показателем его высокой стабильности в природных условиях Горного Алтая.

Уровень долевого присутствия  $\gamma$ -изомера ГХЦГ – действующего вещества гексахлорана – в устаревшем пестициде и загрязненных им почвах варьируется в пределах 18,7-40,2% и в среднем составляет 25-35%. Для ГХЦГ также проявлена зависимость доли действующего вещества исходного препарата от времени его применения.

Установлено, что доля исходного ДДТ в почвах изученных очагов загрязнения снижается при уменьшении содержания пестицида, а конечного метаболита ДДЭ, напротив, увеличивается. Средняя амплитуда этих изменений для ДДТ варьируется от 2,5% до 7,5% для соседних классов (порядков) его содержания в почве, а доли ДДЭ в пределах 2-4% (табл. 2).

Таблица 2 – Доля ДДТ и ДДЭ в почвах очагов загрязнения в селах РА (%)

$\Sigma$ ДДТ, мг/кг	Артыбаш (n=10)		Беле (n=17)		Камлак (n=10)		Майма (n=10)		Яйлю (n=10)	
	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ
> 100	63,4	6,3	84,9	1,9	72,1	3,7	82,4	1,7	–	–
100-10	62,1	9,4	–	–	71,1	10,5	–	–	85,8	1,1
10-1	54,3	19,3	59,9	19,2	60,4	12,2	74,4	3,2	79,8	2,2
< 1	53,7	22,8	53,9	20,3	59,0	18,9	72,8	7,4	71,4	5,3

Эта особенность остаточного загрязнения ДДТ указывает на более высокую степень метаболизма (трансформации) пестицида в случае его пониженных исходных концентраций в почвах, т.е. при рассредоточенном распределении пестицида его разложение протекает более интенсивно.



Идентичная ситуация проявлена и для остаточных концентраций ГХЦГ в почвах. Так, доля действующего вещества ( $\gamma$ -ГХЦГ) снижается, а более устойчивого  $\alpha$ -изомера увеличивается при уменьшении содержания пестицида в почве, что свидетельствует о более интенсивной деструкции ГХЦГ в природных условиях РА в случае его пониженных концентраций. Амплитуда изменений доли этих изомеров ГХЦГ в среднем в 1,5-2 раза больше (табл. 3), чем для ДДТ. На основании этого предположено, что снижение инсектицидных свойств гексахлорана в условиях Горного Алтая протекает примерно вдвое быстрее, чем для ДДТ.

Таблица 3 – Доля  $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомера ГХЦГ (%) для разных уровней его содержания в почве

ГХЦГ, мг/кг	Тобелер (n=10)		Кызыл-Таш (n=34)		Ортолык (n=14)		Чендек (n=6)	
	$\gamma$ -ГХЦГ	$\alpha$ -ГХЦГ	$\gamma$ -ГХЦГ	$\alpha$ -ГХЦГ	$\gamma$ -ГХЦГ	$\alpha$ -ГХЦГ	$\gamma$ -ГХЦГ	$\alpha$ -ГХЦГ
> 100	49,5	50,5	35,7	64,3	–	–	–	–
100-10	47,0	53,0	33,8	65,6	18,8	81,2	39,2	60,8
10-1	45,6	54,4	31,4	68,6	14,9	85,1	34,6	65,4
< 1	26,1	73,9	29,2	70,7	13,0	87,0	14,7	85,3

На всех очагах загрязнения ХОП максимальные остаточные концентрации пестицидов и их метаболитов (изомеров) проявлены в приповерхностном горизонте почв – в интервале глубин 0-5, 0-10, 0-20 см (кроме захоронений пестицидов). С глубиной интенсивность загрязнения резко уменьшается. На примере очага загрязнения "Вертолетная площадка" установлено, что содержание ДДТ на глубине 0,2-0,5 м в 4 раза меньше, чем в интервале 0-0,2 м, а на глубине 0,5-1 м меньше уже в 12-16 раз.

Необходимо особо отметить скачкообразный переход максимальных концентраций ХОП и их трансформантов в поверхностном слое почв к его пониженному содержанию в нижележащих горизонтах. Амплитуда такого скачка, как правило, составляет 1-2 порядка (табл. 4).

Таблица 4 – Распределение ДДТ, ДДД, ДДЭ и ФХС в почвенном профиле

Интервал глубин, см	Горизонт	Материал проб	ДДТ, мг/кг	ДДД, мг/кг	ДДЭ, мг/кг	Гумус, %	pH, ед.	ЕКО, мг-экв.
0-8	A	Супесчаная почва	94,32	14,27	6,88	2,9	5,63	15,2
8-21	S <sub>1</sub>	Суглинок-супесь с галькой, гравием (озерная терраса)	2,32	0,38	0,28	1,6	5,93	14,4
21-74	S <sub>2</sub>		0,42	0,07	0,03	1,1	5,96	14,4
74-104	S <sub>3</sub>		0,16	0,04	0,01	1,0	5,97	11,4
104-215	BC	Песчано-гравийный	0,01	0,01	0,00	0,4	6,12	8,4
215-225	C	Песчано-глинистый	0,00	0,00	0,00	0,3	6,37	2,9

Этот резкий переход указывает, с одной стороны, на отчетливо выраженную локализацию ранее поступившего в почву пестицида в поверхностном слое почвы, а с другой – на инертность в перемещении по профилю его остаточных концентраций, закрепленных в верхнем слое почвы.

На примере очагов загрязнения в с. Артыбаш выявлено, что глубина проникновения ДДТ превышает 2-2,5 м при его содержании на этой глубине 0,01-0,03 мг/кг. Глубина проникновения ГХЦГ в очаге загрязнения в с. Ортолык составляет 2,2 м при его содержании 0,24 мг/кг.

Между остаточными концентрациями ДДТ и составом и свойствами почв установлены значимые положительные связи с содержанием гумуса, физической глины и емкостью катионного обмена (рис. 2), что свидетельствует об увеличении сорбции пестицида с повышением содержания гумуса и при утяжелении механического состава почвы.

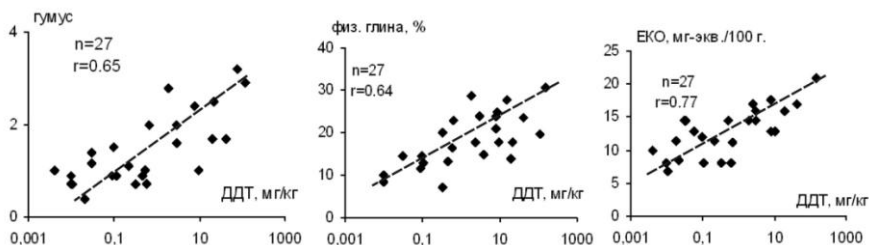


Рисунок 2 – Связь содержания ДДТ со свойствами почв

Таким образом, более песчаные почвы имеют пониженную сорбционную способность и быстрее "очищаются" от ДДТ, что подтверждается отрицательным значением коэффициента корреляции между содержанием в них физического песка и остаточных концентраций пестицида. Значимые корреляционные связи с ФХС отчетливо увеличиваются в ряду ДДТ-ДДД-ДДЭ, что, по-видимому, указывает на более стабильные "отношения" конечных метаболитов с вмещающими почвами.

В изученных типах природных вод остаточные концентрации ДДТ из-за его слабой растворимости в воде низкие – менее 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Средний уровень присутствия ДДТ уменьшается в следующем ряду типов вод: поверхностные – подземные (грунтовые) – атмосферные осадки (табл. 5).

Таблица 5 – Параметры распределения ДДТ в водах

Параметры	дождевые*	снеговые*	речные	озерные**	подземные***
n	12	6	13	6	44
min, мг/дм <sup>3</sup>	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0002	< 0,0001
max, мг/дм <sup>3</sup>	0,1223	0,0020	0,0100	0,0104	0,0053
Х, мг/дм <sup>3</sup>	0,0300	0,0010	0,0080	0,0050	0,0015

\* – осадки в очагах загрязнения с. Артыбаш, \*\* – озеро Телецкое, \*\*\* – грунтовые воды

В донных осадках поверхностных водотоков и водоемов на загрязненных участках концентрации ХОП, как правило, выше ПДК для почв (табл. 6). Это свидетельствует о проявлении седиментационного закрепления ХОП в донных осадках, что способствует вторичному загрязнению

вод. Характерно, что отношения ДДТ и его метаболитов в донных осадках унаследованы от поступающих в водоемы загрязненных частиц почв.

Таблица 6 – Содержание ХОП в донных осадках

Параметры	Оз. Телецкое		Притоки озера		Притоки р. Майма		Притоки р. Сема	
	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ
max, мг/кг	1,273	0,019	1,064	0,128	2,942	0,095	6,862	0,254
X, мг/кг	0,217	0,007	0,246	0,012	0,595	0,031	2,470	0,098

Второе защищаемое положение: *Основными объектами локализации устаревших ДДТ и ГХЦГ являются очаги загрязнения почв с зональным распределением концентраций пестицидов, сформировавшиеся при их ветровом переносе из мест стационарного и полевого хранения. Процессы трансформации ДДТ в почвах Республики Алтай протекают медленно (период полураспада 50-70 лет), а его миграция путем водного и воздушного переноса ограничена из-за гидрофобности и низкого давления паров. Переход пестицидов наиболее активно протекает в системе почва – растение.*

Картографирование загрязненных ХОП участков показало, что все они имеют ясно выраженный локализованный очаговый характер. По характеру проявления очаги остаточного загрязнения почв ХОП отчетливо делятся на две группы, основная из которых представлена локальными ореолами на объектах прошлого и настоящего хранения ХОП, а вторая – "негеометризуемыми" очагами на участках бывшего применения пестицидов (поля сельхозкультур, места массового отдыха и пр.).

Очаги первой группы находятся, как правило, в черте населенных пунктов. Их площадь изменяется от первых сотых га до 3-5 га, но основная часть (75%) имеет площадь менее 1 га. Содержание ХОП в почвах очагов варьируется в больших пределах (n×1-1000 мг/кг).

Очаги второй группы образованы в результате обработок различных территорий республики от иксодового клеща, от вредителей зерновых, овощных и прочих культур, а также при борьбе с вредителями леса, паразитами домашних животных, переносчиками природных инфекций и др.

Для этой группы очагов загрязнения характерен однородный низкий уровень концентраций ХОП в почвах, который на примере ДДТ варьирует в узких пределах – от 0,26 до 0,46 мг/кг, что говорит о выдержанных технических регламентах при бывшем применении ХОП (табл. 7).

Таблица 7 – Содержание ДДТ в почвах в местах его применения, мг/кг

Параметры	Обработка от иксодового клеща		Обработка от вредителей сельхозкультур			Борьба с вредителями и паразитами	
	п/лагеря	оз. Телецкое	хмельники	плантации	поля	леса	животных
min	0,28	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,00
max	0,85	4,22	1,38	1,22	1,72	2,34	5,88
Среднее	0,46	0,44	0,26	0,40	0,40	0,32	0,32

Увеличение морфометрических параметров очагов первой группы, сформированных за счет ветрового переноса летучих фракций ХОП из объектов их хранения, происходит в ряду: ветучастки (ветаптеки) – склады ХОП – места полевого хранения ХОП. В этом ряду в 3,5 раза (с 25 до 90 м) увеличивается средняя длина очагов.

Интенсивность загрязнения почв ХОП на месте ликвидированных стационарных складов в среднем на 40 % выше, а их площадь в 2-4,5 раза больше, чем вокруг сохранившихся и закрытых складов. В случае присущего для мест полевого хранения ветрового переноса одновременно летучих фракций и пылеватых частиц пестицидов, параметры очагов загрязнения возрастают до 3-5 раз, а степень их вытянутости по розе ветров в среднем увеличивается в 1,3-1,5 раза (табл. 8).

Таблица 8 – Параметры очагов загрязнения ХОП в местах их хранения

Параметры	Ветаптеки, ветучастки*		Расходные склады*		Места полевого хранения
	закрытые	раскрытые**	закрытые	раскрытые**	
X, мг/кг	2,1	2,9	18,4	25,9	76,1
L, м/S, га	25/0,05	50/0,23	40/0,22	50/0,45	90/1,75

\*– действующие и бывшие склады ядохимикатов, \*\* – в том числе разобранные склады, L и m – длина и ширина очагов загрязнения, S – площадь очагов

Эта последовательность нарастания морфометрических параметров загрязнения почв пестицидами в местах их хранения дополняется очагами на участках применения ХОП (посевы зерновых, овощных, ягодных культур, хмельники), показатели которых на 1-2 порядка больше (табл. 9).

Таблица 9 – Морфометрические параметры очагов загрязнения ХОП

Параметры	Очаги на местах хранения: L, м/S, га		Очаги в местах применения: L, м/S, га	
	Закрытое хранение	Открытое хранение	"Ручная" обработка	Авиаобработка
N	22	7	6	3
min	30/0,05	80/0,2	280/2,8	1300/70
max	170/1,3	360/5,5	750/14,5	1750/105
X	90/0,4	170/1,5	410/5,6	1520/90

L и m – длина и ширина очагов загрязнения, S – площадь очагов

Первая группа очагов загрязнения, сформированных в местах хранения ХОП, имеет ясно выраженную эллипсовидную и изометричную форму с ориентировкой длинной оси эллипсов по направлению преобладающих в теплый период года ветров (как правило, западных и близких к ним румбов). Для них характерно контрастное концентрически зональное распределение остаточных концентраций пестицидов в почвах (рис. 3).

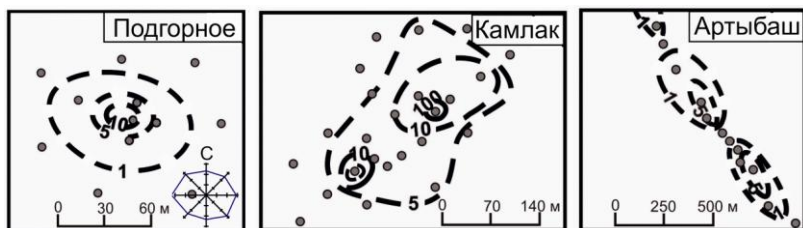


Рисунок 3 – Очаги загрязнения почв ХОП (в ед. ПДК)

Превалируют очаги с одним эпицентром, в качестве которого выступает объект хранения ХОП, реже проявлены очаги с 2-3 центрами и без четко выраженной зональности (табл. 10).

Таблица 10 – Вещественно-морфологическая группировка очагов загрязнения почв ХОП

I. Форма очага (n, %)	II. Внутреннее строение (n, %)	III. Распределение ХОП (n, %)
1. Эллипсовидная (70)	1. Зональное с 1 центром (70)	1. Высококонтрастное (60)
2. Изометричная (15)	2. Зональное с 2-3 центрами (10)	2. Среднеконтрастное (25)
3. Неясной формы (10)	3. С неясной зональностью (10)	3. Слабоконтрастное (10)
4. Сочетание форм 1-3 (5)	4. Азональное (10)	4. Неконтрастное (5)

Распределение ХОП в очагах относится, в основном, к высоко- и среднеконтрастному типам, для которых характерно резкое уменьшение остаточных концентраций пестицида от центра к периферии очага. Наибольшей контрастностью характеризуются очаги загрязнения, приуроченные к местам бывшего полевого хранения ХОП и/или к раскрытым стационарным складам с видимыми остатками устаревших пестицидов.

Полученные данные по метаболизму ДДТ позволили рассчитать по используемой в экотоксикологии экспоненциальной зависимости время полураспада и распада на 95% и 99% исходных концентраций пестицида в почвах очагов загрязнения, находящихся в разных природно-климатических зонах – от переувлажненной черновой тайги северо-востока РА (с. Артыбаш) до сухостепных условий межгорных котловин (с. Ябоган).

Согласно проведенным расчетам время полураспада ДДТ в почвах этих очагов составит 50-70 лет, а время полного распада – 330-450 лет (табл. 11). При этом максимальная стабильность пестицида проявлена в более засушливых условиях межгорных котловин.

Таблица 11 – Расчетное время деструкции остатков ДДТ в почвах очагов загрязнения, лет

Пункты	Типы почв	Дата применения ДДТ	T <sub>50</sub>	T <sub>95</sub>	T <sub>99</sub>
Артыбаш	Серая лесная	1966	50	215	330
Камлак	Лугово-черноземная	1967	58	250	380
Ябоган	Темно-каштановая	1967	68	300	450

К числу важнейших экологических свойств изученных ХОП относится низкая летучесть, слабая растворимость в воде, высокая липофильность. Их сочетанный эффект определяет характер поступления, миграции и аккумуляции ДДТ и ГХЦГ в природных средах и организмах, в частности, особенности их ветрового и водного переноса. Несмотря на низкую летучесть ХОП, их парение способствует формированию локальных интенсивных очагов вокруг объектов длительного хранения пестицидов.

Высокая гидрофобность изученных ХОП в условиях горной местности и интенсивно проявленного плоскостного смыва способствует переносу сорбированных в почвах частиц пестицидов и их дальнейшей аккумуляции в пролювиальных склоновых отложениях и донных осадках водотоков. При этом содержание переотложенных ХОП в почвах увеличивается вниз по склону (в донных осадках – вниз по течению) и в местах аккумуляции возрастает многократно (рис. 4).

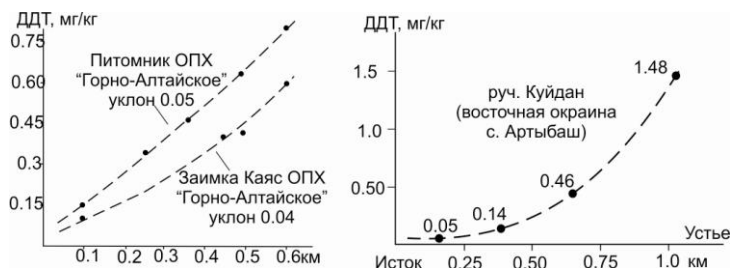


Рисунок 4 – Примеры водного переноса и промежуточной аккумуляции ДДТ в почвах (слева) и в донных осадках (справа)

На примере очагов загрязнения в с. Артыбаш установлена приуроченность к их эпицентрам максимальных концентраций ДДТ на глубине, что указывает на наличие внутрипрофильной миграции пестицида и на сопряженность его поверхностных и глубинных концентраций, т.е. глубина проникновения пестицида прямо зависит от уровня его присутствия в поверхностном слое почвы. Эта особенность распределения ХОП на глубину обуславливает формирование объемной формы загрязненных почвогрунтов, представляющей собой перевернутый сильно уплощенный конус, вершина которого отвечает эпицентру очага загрязнения (рис. 5).

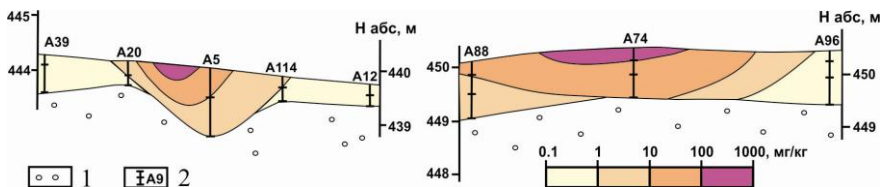


Рисунок 5 – Распределение ДДТ в почвенном профиле очага загрязнения 1 – неизученная часть разреза, 2 – интервалы опробования в скважинах

Ясно выраженный переход ХОП из почв в растения установлен на всех изученных очагах загрязнения. В частности, достоверно установлена прямая связь между содержанием пестицидов в загрязненных почвах и в произрастающих на них растениях, что указывает на их высокие миграционные свойства. На примере очагов загрязнения ДДТ в разных частях республики это подтверждается совпадением площадей и уровней загрязнения почв и сопряженных с ними растений, что указывает о наличии тесной связи между ними (рис. 6).

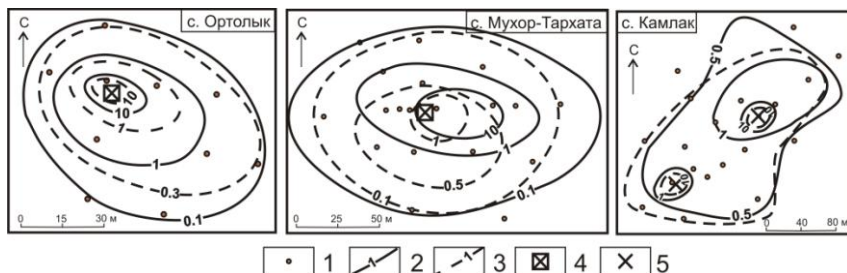


Рисунок 6 – Очаги загрязнения ХОП почв и растений

1 – пункты отбора проб, 2-3 – изоконцентраты ХОП (мг/кг) в почвах (2) и растениях (3), 4-5 – места стационарного (4) и полевого (5) хранения ХОП

Для выяснения возможности трансляции ХОП по пищевым цепочкам в организм человека были оценены уровни их присутствия в местных продуктах питания растительного и животного происхождения. Предварительно установлено, что содержание ХОП в злаках, овощах и фруктах, выращенных на загрязненных участках, в основном, не превышает существующие гигиенические нормативы. В единичных образцах растительных продуктов отмечен повышенный уровень ДДТ – до 1,9-16,9 МДУ. В большинстве образцов продуктов питания животного происхождения (молоко, рыба) содержание ХОП также не превышает действующих гигиенических нормативов. В единичных образцах рыбы и молока отмечен повышенный уровень присутствия ДДТ – до 5,3 и 6 МДУ соответственно.

Третье защищаемое положение: *Экологическое состояние депонирующих природных сред – почв, растений, донных осадков в очагах остаточного загрязнения ДДТ и ГХЦГ территории Республики Алтай на общей площади 456 га неблагоприятное, а сами участки непригодны для проживания и хозяйственной деятельности. Содержание ДДТ и ГХЦГ в местных продуктах питания растительного и животного происхождения изредка превышает действующие гигиенические нормативы в 2-6 раз. Обработка химическими кислотными реагентами "Нетрол" и "Кристалл-КФ" загрязненных пестицидами почв способствует их частичной санации.*

Большое число выявленных очагов остаточного загрязнения ХОП и высокий уровень их присутствия в объектах окружающей среды на территории РА, а также способность ХОП накапливаться в трофических цепях в сочетании с их высокой токсичностью и патологичностью обуславливают значительную медико-экологическую опасность загрязнения пестицидами селитебных зон и прилегающих к ним территорий активной рекреационно-хозяйственной деятельности населения.

Значение этой опасности для здоровья местного населения усиливается тем обстоятельством, что практически все выявленные очаги загрязнения ХОП находятся на землях сельскохозяйственного назначения, т.е. в зоне производства продуктов питания.

Максимальные уровни присутствия остаточных количеств ХОП в почвах изученных населенных пунктов РА варьируются в широких пределах – от первых мг/кг до первых тысяч мг/кг. Средние концентрации ДДТ в почвах очагов загрязнения на территории РА варьируются от 0,131 до 6,855 мг/кг (1,3-68,5 ПДК), а ГХЦГ от 0,091 до 7,963 мг/кг (0,9-79,6 ПДК).

Общая площадь загрязненных ХОП земель на уровне более 1 ПДК (по состоянию на конец 2011 г.) составляет порядка 456 га. Из них 19 га занимают очаги загрязнения в местах бывшего хранения пестицидов и 437 га – 25 участков их бывшего применения.

В связи с этим, одной из важнейших составляющих оценки экологической обстановки на территории обследованных населенных пунктов РА является уточнение уровней присутствия ХОП в кормовых растениях и в растительных продуктах питания, выращенных в пределах выявленных очагов загрязнения, а также на смежной с ними территории.

В изученных образцах травянистой растительности концентрации ХОП и их метаболитов (изомеров) варьируются в очень больших пределах (5-6 порядков) – от тысячных долей мг/кг до 837,5 мг/кг ДДТ (Артыбаш) и 385,9 мг/кг ГХЦГ (Ортолык) (табл. 12), которые присутствуют в эпицентрах очагов с визуально различимыми остатками устаревших ХОП. Следует отметить, что уровень присутствия ХОП в травянистой растительности, как правило, на один-два порядка ниже, чем в почвах.

Таблица 12 – Содержание ХОП в травянистых растениях в очагах загрязнения, мг/кг

Параметры	с. Артыбаш		с. Камлак		с. Ортолык			с. Мухор-Тархата		
	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	$\alpha$ -ГХЦГ	$\beta$ -ГХЦГ	$\gamma$ -ГХЦГ	$\alpha$ -ГХЦГ	$\beta$ -ГХЦГ	$\gamma$ -ГХЦГ
min	0,044	0,007	0,037	0,002	0,180	0,058	0,024	0,021	0,045	0,004
max	7,782	0,732	36,74	5,780	0,577	0,565	0,127	2,639	3,617	0,596
$\bar{X}$	2,175	0,193	8,150	0,713	0,365	0,184	0,077	0,401	0,574	0,127

Максимальное содержание ДДТ в овощах составляет 0,374 мг/кг (1,9 МДУ) при среднем уровне 0,05 мг/кг. В единичных образцах яблок из садов сел Артыбаш и Беле отмечено высокое содержание ДДТ – до 16,9 МДУ. Большой разброс в содержании ДДТ наблюдается для коровьего и козьего молока, максимальные концентрации которого (6 МДУ) установ-



лены для молока коз, выпасающихся на площади очага загрязнения в с. Камлак. Повышенное (до 5,3 МДУ) содержание ДДТ установлено также в отдельных особях придонных рыб (налим) из Телецкого озера (табл. 13).

Таблица 13 – Содержание ХОП (мг/кг) в местных продуктах питания

Пара-метры	Злаки (n = 5)		Овощи (n = 20)		Фрукты (n = 8)		Молоко (n = 12)		Рыба (n = 8)	
	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ	ДДТ	ДДЭ
max	0,052	0,006	0,374	0,000	1,118	0,031	0,242	0,012	1,593	0,092
$\bar{X}$	0,032	0,003	0,046	0,001	0,152	0,004	0,023	0,002	0,320	0,019
МДУ	0,1 мг/кг		0,2 мг/кг		0,1 мг/кг		0,05 мг/дм <sup>3</sup>		0,3 мг/кг	

Для оценки возможности химической ремедиации загрязненных ХОП почв in situ в период 2007-2009 гг. проводились опытные работы на экспериментальных площадках в пределах очага загрязнения ДДТ "Вертолетная площадка" в с. Артыбаш. Эти площадки в летний период раз в месяц обрабатывались кислотными химическими реагентами "Нетрол" и "Кристалл-КФ", производимыми в г. Бийске.

Полученные в ходе эксперимента данные свидетельствуют о постепенном снижении остаточных концентраций ДДТ и его производных в почвогрунтах обработанных площадок. Так, за время экспериментов в 2007-2009 гг. исходные концентрации ДДТ и его метаболитов (ДДД, ДДЭ) в почвенном горизонте А (интервал 0-10 см) уменьшились в 6,7-18,4 раз, в среднем в 13,3 раза, в т. ч. в зоне слабого загрязнения в 15 раз, умеренного – в 13,5, сильного загрязнения – в 11,5 раз (рис. 7).

Кроме того, во время эксперимента содержание ДДТ и его метаболитов в растениях на площадках уменьшилось в 1,1-3,8 раза, при этом наблюдалось ускоренное снижение содержания ДДТ (в среднем на 5,8%).

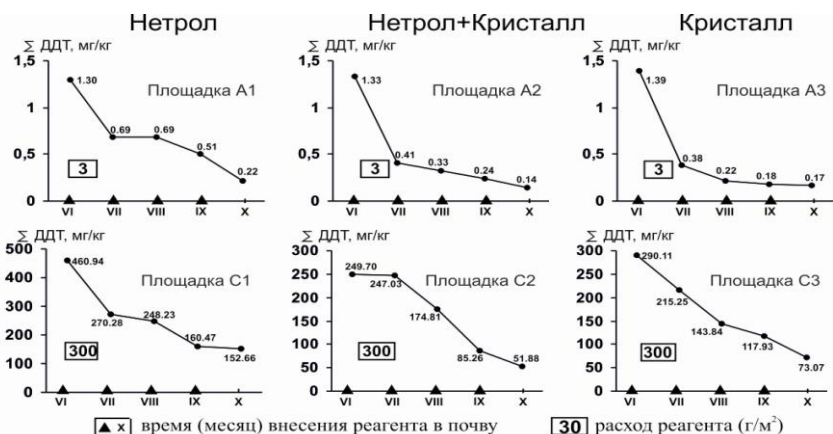


Рисунок 7 – Изменение содержания ДДТ в почвах экспериментальных площадок в зоне слабого (вверху) и сильного (внизу) загрязнения

Таким образом, при использовании химических реагентов происходит не только снижение концентраций ДДТ, но и усиление его метаболизации. Предварительно установлено, что наибольшая эффективность при детоксикации загрязненных ХОП почвогрунтов может быть получена при совместном применении препаратов "Кристалл-КФ" и "Нетрол".

### **Основные выводы**

1. На участках прошлого хранения и применения хлорорганических пестицидов на территории Республики Алтай проявлены очаги стабильно сохраняющегося повышенного и аномально высокого остаточного загрязнения почв и сопряженных с ними природных сред (природные воды, донные осадки, растения) ХОП, основными факторами формирования которых явились ветровой и, в меньшей степени, водный перенос их частиц, паров и аэрозолей.

2. Максимальные концентрации остаточных количеств ХОП в почвах на территории Республики Алтай проявлены в местах их хранения, а минимальные – на участках их прошлого применения.

3. Содержание и особенности распределения ХОП в почвах обусловлены характером их антропогенного поступления и частично природными условиями и процессами латеральной и вертикальной "промывной" нисходящей и, в меньшей степени, восходящей миграции пестицидов.

4. Для остаточных количеств ХОП характерно закрепленное в почвах состояние и низкие миграционные свойства. Биотоксичность загрязненных ХОП почв, в основном, не превышает 3-го класса опасности.

5. Среди морфологических типов очагов загрязнения почв преобладают локальные эллипсоидные контрастно-зональные очаги вокруг объектов бывшего и настоящего стационарного и полевого хранения ХОП.

6. Основные переходы изученных ХОП происходят в системе почва-растение, в меньшей степени, в системе почва-вода-донные осадки.

7. Максимальные остаточные концентрации ХОП проявлены в гумусовом горизонте профиля почв в интервалах глубин 0-5, 0-10, 0-20 см, а на глубине – в эпицентрах очагов загрязнения.

8. Между остаточными концентрациями ДДТ и физико-химическими свойствами почв (содержание гумуса и физической глины, емкость поглощения) существуют положительные значимые связи.

9. На глубине ДДТ и ГХЦГ разлагаются менее интенсивно, чем в приповерхностных условиях, эта же закономерность характерна для более высоких остаточных концентраций этих пестицидов в почве.

10. Доля исходного препарата ДДТ в загрязненных почвах на территории Республики Алтай не опускается ниже 50 % и в целом зависит от времени его применения.

### Публикации по теме диссертации

*Статьи, опубликованные в журналах, входящих в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертации:*

1. Робертус Ю.В., Ушакова В.Г., **Куликова-Хлебникова Е.Н.** Особенности поведения хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды Горного Алтая // Вестник Московского государственного областного университета. – Вып. Химия и химическая экология. – 2006. – №3. – С. 147-152. – 0,27/0,12 п.л.
2. Робертус Ю.В., Любимов Р.В., **Куликова-Хлебникова Е.Н.**, Охременко В.А. Предварительные результаты работ по химической детоксикации загрязненных пестицидами почвогрунтов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2008. – № 5 (43). – С. 26-31. – 0,30/0,10 п.л.
3. **Куликова-Хлебникова Е.Н.**, Робертус Ю.В. Связь параметров очагов загрязнения пестицидами почв Горного Алтая с условиями их хранения и применения // Проблемы региональной экологии. – 2011. – №5. – С. 15-18. – 0,29/0,15 п.л.
4. **Куликова-Хлебникова Е.Н.**, Робертус Ю.В., Кивацкая А.В. Особенности метаболизма хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды в условиях Горного Алтая // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2011. – №10. – С.50-53. – 0,43/0,15 п.л.
5. Робертус Ю.В., Кивацкая А.В., Любимов Р.В., **Куликова-Хлебникова Е.Н.** Характер миграции и транслокации пестицидов в условиях Алтайской горной области // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-2. – С. 125-128. – 0,21/0,05 п.л.
6. **Куликова-Хлебникова Е.Н.**, Робертус Ю.В., Кивацкая А.В., Любимов Р.В. Особенности загрязнения хлорорганическими пестицидами объектов окружающей среды Республики Алтай // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2013. – №8. – С. 59-62. – 0,40/0,15 п.л.

*Статьи в других научных изданиях:*

7. Робертус Ю.В., Любимов Р.В., **Куликова-Хлебникова Е.Н.** Новые данные о загрязнении территории Республики Алтай пестицидами // Природные ресурсы Горного Алтая. – 2007. – №2. – С. 56-59. – 0,31/0,10 п.л.
8. Робертус Ю.В., **Куликова-Хлебникова Е.Н.** О проблеме детоксикации почвогрунтов, загрязненных хлорорганическими пестицидами // Природные ресурсы Горного Алтая. – 2009. – № 1. – С. 91-93. – 0,18/0,11 п.л.
9. **Куликова-Хлебникова Е.Н.**, Робертус Ю.В., Кивацкая А.В. Поведение ДДТ в профиле почв прибрежной зоны Телецкого озера // Природные ресурсы Горного Алтая. – 2010. – № 2. – С. 142-145. – 0,23/0,10 п.л.
10. Кивацкая А.В., **Куликова-Хлебникова Е.Н.** Влияние природных факторов на деструкцию ДДТ в загрязненных почвах (на примере пос. Артыбаш, Республика Алтай) // Отражение био-, гео-, антропогенных взаимодействий в почвах и почвенном покрове. Матер. IV Всероссий. науч. конф. Т. 3. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – С. 106-108. – 0,20/0,10 п.л.
11. Робертус Ю.В., Пузанов А.В., Кивацкая А.В., **Куликова-Хлебникова Е.Н.** Особенности поведения ДДТ и его метаболитов в прибрежных почвах Телецкого озера (Горный Алтай) // Современные проблемы загрязнения почв. Мат. Межд. науч. конф. – М.: 2010. – С. 421-425. – 0,27/0,09 п.л.
12. Робертус Ю.В., Любимов Р.В., **Куликова-Хлебникова Е.Н.** О проблеме остаточного загрязнения территории Республики Алтай хлорорганическими пестицидами // Охрана окружающей среды и обеспечения благополучия населения Республики Алтай. Матер. науч.-практ. конф. – Горно-Алтайск: 2010. – С 55-59. – 0,30/0,10 п.л.