

УДК 504.054:551.463.8:632.95.028)(262.5)

© Є.І. Наседкін<sup>1</sup>, Н.П. Осокіна<sup>1</sup>, Г.М. Іванова<sup>1</sup>, О.С. Кузнєцов<sup>2</sup>, 2009

<sup>1</sup>Інститут геологічних наук НАН України, Київ

<sup>2</sup>Експериментальне відділення Морського гідрофізичного інституту НАН України, с.м.т. Кацівелі

## СЕЗОННИЙ РОЗПОДІЛ ПЕСТИЦИДІВ У ЗАВИСЛІЙ РЕЧОВИНІ ЧОРНОГО МОРЯ

*В статті представлено результати режимних спостережень за вмістом хлор- та фторорганічних пестицидів у морській завислій речовині на різних глибинах, а також ґрунтах узбережжя. Дослідження проводились на протязі 2006–2007 років в районі Експериментального відділення МГІ НАН України (с.м.т. Кацівелі, південний берег Криму).*

### Вступ

Інститутом геологічних наук НАН України за підтримки Експериментального відділення Морського гідрофізичного інституту НАН України тривалий час проводяться режимні спостереження за розподілом морської завислої речовини в районі с.м.т. Кацівелі (станція геоекологічного моніторингу, Океанографічна платформа ЕВ МГІ НАН України) (рис. 1).

Моніторинг має на меті вирішення ряду завдань, головними з яких є:

– загальне визначення особливостей седиментаційних процесів у певних геолого-географічних умовах, з'ясування впливу комплексу факторів на надходження, розподіл та депонування завислої речовини, її якісний та кількісний склад;



Рис. 1. Район досліджень, станція геоекологічного моніторингу

– детальне визначення фонові складові вмісту небезпечних компонентів у складі завислої речовини і характеру сезонних змін.

#### Методика досліджень

Відбір проб морської зависі проводиться на океанографічній платформі, у 650 м від берега з двох рівнів в шарі води – придонного (26 м) та на глибині 15 м за допомогою седиментаційних пасток. Конструкція пасток, головним чином, відповідає існуючим методикам [1, 3], підйом пасток на поверхню та відбір речовини відбувається з дискретністю один раз на місяць.

Традиційний комплекс досліджень включає:

- щомісячні спостереження за кількістю речовини, що осаджується (фактично щомісячна фіксація швидкості осадконагромадження);
- мінералогічний та гранулометричний аналіз відібраних проб завислої речовини, виявлення змін у співвідношенні мінеральних компонентів на протязі року [2];
- дослідження мікроелементного складу відібраної завислої речовини і верхнього шару донних відкладів методами емісійного наближено-спектрального і рентген-флуорисцентного аналізу;
- визначення сезонного розподілу органічної складові в завислій речовині.

У 2006 р. до комплексу досліджень було додатково включено визначення в зразках завислої речовини вмісту ряду хлорорганічних та фторорганічних пестицидів. Це пов'язано з тим, що вибрану ділянку спостережень, зважаючи на віддаленість її від суттєвих джерел забруднення (гирла річок, акваторії портів, зони дампінгу, промислові осередки) визначено нами апріорі як умовно чисту – “фонову”. Але на ділянці досліджень у складі таких компонентів, як важкі метали, ряд мікроелементів, вуглеводні, неможливо визначити природну або антропогенну частку. На відміну від них пестициди – виключно штучні, антропогенні сполуки. Більшість видів пестицидів, що досліджуються, тривалий час не використовуються в народному господарстві, але завдяки стійкості до розкладання існують в залишкових кількостях у складі майже усіх компонентів навколишнього природного середовища. Зміни вмісту пестицидів в завислій речовині на протязі року мають бути обумовлені виключно посиленням чи послабленням сезонного впливу природних факторів, що контролюють їх надходження на ділянку досліджень.

#### Результати досліджень

Вміст пестицидів визначався в завислій речовині, відібраній за 2006-2007 роки. В зв'язку з рядом причин виникла необхідність об'єднання матеріалів досліджень в певні «сезонні» групи. Головним чином, це пов'язано з тим, що моніторингові спостереження показали вкрай нерівномірне щомісячне накопичення речовини в пастках, і маса ряду проб була недостатньою для лабораторних досліджень. В першу чергу це стосується літніх місяців, на протязі яких інтенсивність накопичення зависі в пастках була в декілька разів менша, ніж середньорічна. Узагальнення результатів було проведено за такими проміжками часу: «серпень-вересень», «жовтень-листопад», «грудень-лютий», «березень-квітень».

Аналізувалися такі хлорорганічні сполуки:

- 1) DDT та його метаболіти (n,n'-DDT, n,n'-DDE, o,n'-DDD);
- 2) ГХЦГ та його ізомери ( $\alpha$ -ГХЦГ,  $\beta$ -ГХЦГ,  $\gamma$ -ГХЦГ);

- 3) альдрін;
- 4) гептахлор.

Головним критерієм вибору досліджуваних видів пестицидів були особливості існування в навколишньому середовищі. По-перше, це стійкі забруднювачі, що містять хлор як активну речовину, розкладаються під дією природних факторів досить повільно (ДДТ — до десятків років). По-друге, це заборонені до використання речовини чи такі, що майже не використовуються – тобто, для них відсутні безпосередні джерела надходження, і вміст в компонентах середовища обумовлюється залишковими кількостями.

Також, для порівняння, було досліджено розподіл трефлану – фторорганічного гербіциду, який на сьогодні використовується в сільському господарстві і має незначний термін розкладання.

Головними факторами, що обумовлюють привнесення як залишкових, так і нових об'ємів пестицидів у Чорне море, є значна кількість орних площ на півдні України та в Криму і великі масиви штучного зрошення, які межують з акваторією. При цьому найбільші рівні забруднення пестицидами донних відкладів спостерігаються в районах, віддалених від ділянки досліджень – місцях скидів стічних вод Одеси, бухтах Севастополя, Придунайському районі, ділянках дампіну [1, 2].

Такі види пестицидів, як ДДТ та ГХЦГ, відносяться до категорії стійких органічних забруднювачів, з повільним фотолізімом, біологічним та хімічним розкладанням. Це леткі речовини, що переносяться на великі відстані повітряними масами. Завдяки стійкості в навколишньому середовищі їм властиві біоаккумуляція та прогресивне накопичення в ланках трофічного ланцюга. При міграції по трофічних ланцюгах – вода – зоофітопланктон – донні відклади – риби, концентрації пестицидів збільшуються на порядок у випадку ДДТ, та на 0,5 порядку для ГХЦГ. Вміст пестицидів спостерігається в усіх складових біосфери: донних відкладах, воді, гідробіонтах [2].

Лабораторні дослідження, проведені за допомогою газохроматографічного аналізу отриманих зразків (морська завись двох рівнів відбору та ґрунти берегового схилу в межах геоекологічного полігону), дозволили отримати наведені нижче результати.

**Розподіл ДДТ.** Характеризуючи розподіл ДДТ, по-перше, необхідно зазначити, що забруднювач у пробах представлений повсюдно, але його пересічні концентрації мають несуттєві значення, а саме:

– в **завислій речовині**  $\Sigma DDT$  – в 100% проб на рівні  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  мг/кг, що на 1–2 порядки нижче ГДК,

– в пробах **придонної зависі**  $\Sigma DDT$  – в 100% проб на рівні  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  мг/кг, що на 1–2 порядки нижче ГДК,

– у **ґрунтах берегових схилів** пересічний вміст  $\Sigma DDT$  – на рівні  $10^{-1}$  мг/кг, що на 1 порядок нижче ГДК.

Стійких закономірностей в розподілі політанта в морській зависі з двох горизонтів не виявлено (рис. 2). Спостерігаються значні сезонні перепади концентрацій ДДТ та його метаболітів в речовині пасток обох рівнів, максимумами властиві зависі верхнього рівня. В придонній зависі розподіл ДДТ та його метаболітів більш рівномірний, максимумами зсуваються до теплого періоду (серпень-вересень).

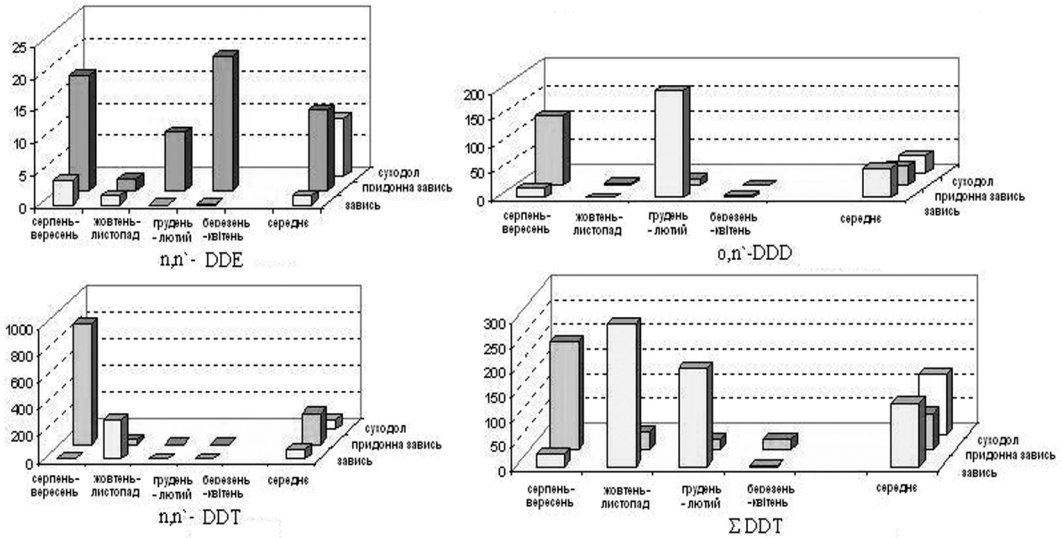


Рис. 2. Розподіл ДДТ та його метаболітів в різні сезони в складі завислої речовини,  $\text{н} \cdot 10^{-3}$  мг/кг

Для  $\Sigma\text{DDT}$ ,  $\text{o},\text{n}'\text{-DDD}$ ,  $\text{n},\text{n}'\text{-DDT}$  пересічні річні концентрації в зависі і ґрунтах берегових схилів подібні.

**Розподіл ГХЦГ.**  $\gamma\text{-ГХЦГ}$  – погано розчинний,  $\text{ГХЦГ}$  – практично не розчинний у воді інсектицид комплексної дії, який спостерігається в усіх компонентах навколишнього середовища. Тривалий час міститься в ґрунтах після внесення, активно мігрує по біологічних ланцюгах.

Згідно з нашими даними, в завислій речовині  $\Sigma\text{ГХЦГ}$  перебуває в 75% проб на рівні  $10^{-4}\text{--}10^{-3}$  мг/кг, що на 2–3 порядки нижче ГДК, в придонній зависі – в 75% проб на рівні  $10^{-4}\text{--}10^{-2}$  мг/кг, що також на 1–3 порядки нижче ГДК. Вміст сполуки в прибережних ґрунтах визначається на рівні  $10^{-4}$  мг/кг, що на 3 порядки нижче ГДК.

В розподілі  $\text{ГХЦГ}$  та його ізомерів (рис. 3) простежуються деякі непевні закономірності, зокрема, всі максимальні концентрації в завислій речовині обох рівнів спостерігались в зимовий період, особливо це властиво придонній речовині.

**Розподіл альдрину, гептахлору, трефлану.** Концентрація становить:  
в завислій речовині:

- альдрин – у 25% зразків на рівні  $10^{-5}$  мг/кг, що на 4 порядки нижче ГДК;
- гептахлор – у 25% проб на рівні  $10^{-4}$  мг/кг, що на 2 порядки нижче ПДК;
- трефлан – у 50% зразків, на рівні  $10^{-4}$  мг/кг, що на 3 порядки нижче ГДК.

В складі придонної зависі:

- альдрин – у 25% зразків на рівні  $10^{-4}$  мг/кг, що на 3 порядки нижче ГДК;
- гептахлор – у 75% проб на рівні  $10^{-4}\text{--}10^{-2}$  мг/кг, що на 2 порядки нижче ГДК і на рівні ГДК. Також у 25% проб вміст гептахлору перевищує ГДК на 0,038 мкг/кг;

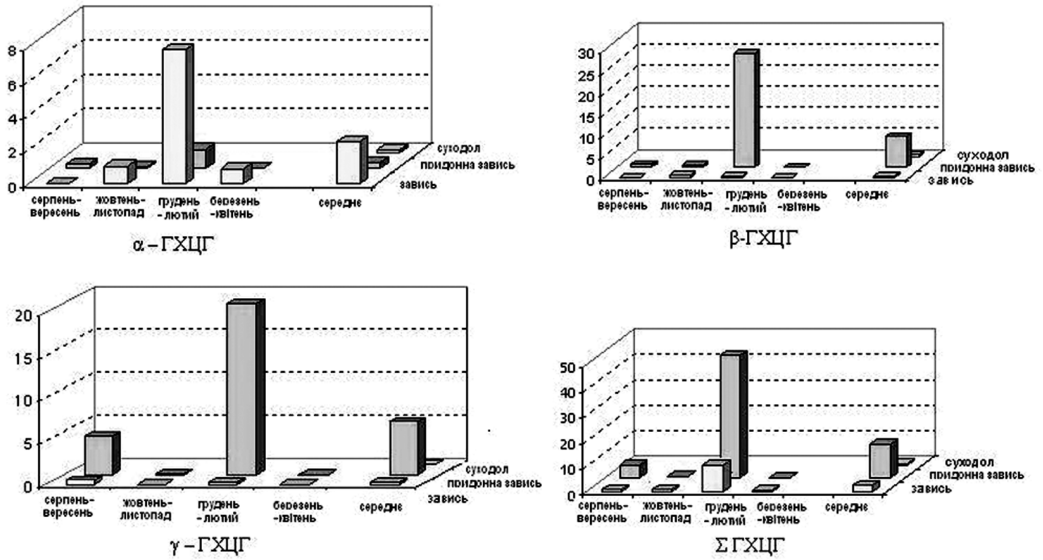


Рис. 3. Розподіл ГХЦГ та його ізомерів у складі завислої речовини в різні сезони,  $n \cdot 10^{-3}$  мг/кг

– трєфлан виявлено у 100% зразків, на рівні  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  мг/кг, що на 3–4 порядки нижче ГДК.

В ґрунтах прибережних схилів:

- альдрин – на рівні  $10^{-5}$  мг/кг, що на 4 порядки нижче ГДК;
- гептахлор – на рівні  $10^{-3}$  мг/кг, що на 1 порядок нижче ГДК;
- трєфлан – на рівні  $10^{-3}$  мг/кг, що на 2 порядки нижче ГДК.

Суттєві підвищення концентрацій сполук спостерігаються тільки для зависі придонного рівня, де на фоні низьких концентрацій за весь період досліджень виявлено різке збільшення вмісту за окремий сезон. Треба також відмітити

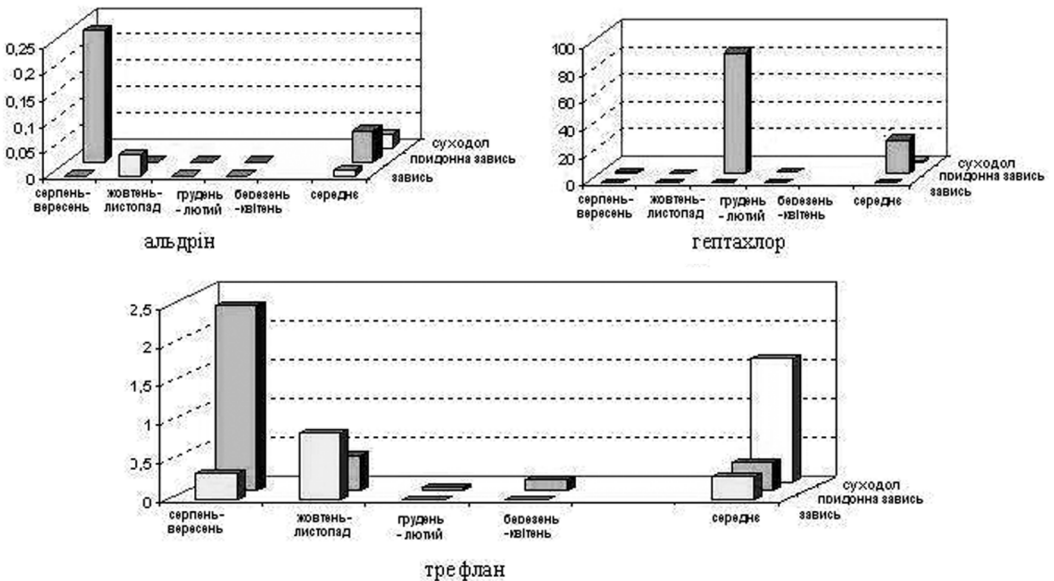


Рис. 4. Розподіл альдрину, гептахлору, трєфлану у складі завислої речовини в різні сезони,  $n \cdot 10^{-3}$  мг/кг

відсутність зв'язку в динаміці розподілу сполук в завислій речовині двох рівнів. Тільки для трефлану спостерігається зв'язок між змінами вмісту на різних рівнях відбору – максимальні концентрації притаманні осінньому періоду. Трефлан є єдиним пестицидом, вміст якого в ґрунтах берегових схилів значно перевищує концентрації в морській зависі.

Загалом, результати спостережень за вмістом пестицидів не дозволяють визначати будь-які виражені спільні риси їх розподілу чи сезонні залежності. З особливостей вмісту елементів можна виділити такі:

- часовий розподіл всіх пестицидів, головним чином, характеризується різким, 5–10-кратним зростанням концентрацій в окремі сезони при незначному вмісті в речовині за період спостережень;

- вміст ΣГХЦГ в ґрунтах берегового схилу співвідноситься з вмістом в завислій речовині;

- відносно виражені сезонні залежності можна виявити у пестицидів групи ГХЦГ. Для ΣГХЦГ і всіх ізомерів спостерігаються різкі підвищення концентрації у зимовий період, причому 75% їх властиві придонній зависі.

Також слід звернути увагу на розподіл трефлану. Головна його особливість – те, що він має практичне застосування і продовжує використовуватись – відображена на діаграмі його розподілу. По-перше, це високий його вміст в ґрунтах берегових схилів, а по-друге – одночасні зміни концентрацій у складі завислої речовини обох рівнів.

### Висновки

Загалом, результати спостережень 2006–2007 рр. за вмістом пестицидів не виявили достатньо виражених спільних рис їх розподілу чи сезонних залежностей. Також не простежено зв'язок між концентраціями пестицидів у завислій речовині та такими факторами, як інтенсивність осадконагромадження чи вміст органічної складової.

Разом з тим, із загальних особливостей вмісту сполук у морській зависі на різних глибинах та поверхні ґрунтів берегового схилу можна виділити такі:

- досліджувані пестициди містяться у всіх компонентах середовища, що фіксувалося нами в процесі натурних спостережень (завись, придонна завись, ґрунти берегового схилу);

- в більшій частині проб вміст пестицидів не досягає ГДК, за винятком поодинокого факту перевищення концентрації гептахлору в придонній зависі в зимовий період;

- всі пестициди головним чином відзначаються незначними концентраціями з різким, 5–10-кратним їх зростанням в окремі сезони;

- майже для всіх забруднювачів вміст в ґрунтах берегового схилу нижче, ніж у завислій речовині;

- відносно виражені сезонні залежності можна виявити у пестицидів групи ГХЦГ. Для ΣГХЦГ і всіх ізомерів спостерігаються різкі підвищення концентрації у зимовий період, причому ця залежність, головним чином, властива придонній зависі.

Узагальнення результатів свідчить, що суттєві підвищення концентрацій досліджуваних сполук спостерігаються, в більшості випадків, для завислої речовини придонного рівня (різке збільшення показників за окремий сезон на фоні

низьких концентрацій в інші періоди досліджень). Треба також відмітити відсутність зв'язку в динаміці розподілу сполук в завислій речовині двох рівнів у різні сезони.

За розподілом у компонентах середовища дещо вирізняється пестицид трефлан, для якого спостерігається синхронне коливання вмісту на різних рівнях відбору – максимальні концентрації притаманні осінньому періоду. Також трефлан є єдиним пестицидом, кількість якого в ґрунтах берегових схилів значно перевищує концентрації в морській зависі. Вірогідно, це пов'язано з тим, що він, на відміну від інших досліджуваних сполук, на сьогодні ще має практичне застосування.

Об'єм та тривалість робіт по вивченню розподілу пестицидів в морській зависі на сьогодні не достатні для обґрунтованих висновків щодо змін закономірностей коливань концентрацій на протязі року. Але подальші режимні спостереження із залученням досліджень комплексу хлор- та фторорганічних сполук у складі компонентів морського середовища можуть бути корисними не тільки в плані визначення геоекологічного стану водної товщі, але й дослідженні природних факторів впливу на розподіл антропогенних сполук в навколишньому середовищі.

1. Емельянов В.А., Митропольский А.Ю., Наседкин Е.И. и др. Геозкология черноморского шельфа Украины. К., Академперіодика, 2004. – 296 с.
2. Митропольський О.Ю., Наседкін Є.І., Осокіна Н.П. Екогеохімія Чорного моря. К., Академперіодика, 2006. -279 с.
3. Мороз С.А., Митропольский А.Ю., Демедюк Ю.Н. и др. Геохимический мониторинг Черного моря (Методические вопросы постановки и проведения режимных исследований приоритетных характеристик геохимической структуры бассейна Черного моря). - Киев, 1990, 45 с. - (Препр./ АН УССР. Ин-т геол. наук; 90-3).
4. Наседкин Е.И., Кузнецов А.С., Цихоцкая Н.Н., Ключина А.В. Мониторинг сезонных изменений минерального состава взвешенного вещества // Екологічна безпека прибережної та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу: Зб. наук. праць. Вип. 12 / НАН України, МГІ, ІГН, ОФ ІнБПМ. Редкол.: Іванов В.О. (гол. ред.) та інші. – Севастополь, 2005. – С. 236–241.
5. Справочник по пестицидам /Н.Н.Мельников, К.Н.Новожилов, С.П.Белан, Т.Н. Пылова.– М.: Химия, 1985.-352с.

*В статье представлены результаты режимных наблюдений за содержанием хлор- и фторорганических пестицидов в морском взвешенном веществе на разных глубинах, а также ґрунтах побережья. Исследования проводились на протяжении 2006–2007 гг. в районе Экспериментального отделения МГИ НАН Украины (п.г.т. Кацивели, южное побережье Крыма).*

*In the article the results of regime observations for chlorine- and fluorineorganic pesticide maintains composition in marine suspended matter on different depths and in coast soils are presented. Investigations were carried out on the base of Experimental Branch of MHI of NAS of Ukraine (Kacively, the south coast of Crimea) during 2006–2007.*