

Введение Будучи средством производства продуктов питания, почва превратилась в объект интенсивной эксплуатации. Виды антропогенных воздействий на почвы обширней, чем на другие компоненты биосферы. Наряду с минеральными и органическими удобрениями, способствующими интенсификации сельскохозяйственного производства, для защиты сельскохозяйственных растений от сорняков и вредителей широко используются различного рода пестициды. Фактически применение пестицидов представляет собой намеренное загрязнение почвенных экосистем и пищевых продуктов. Накапливаясь в почвах, растениях, животных, пестициды и продукты их трансформации вызывают необратимые нарушения нормальных циклов биологического круговорота веществ. Прежде всего гибнут почвенные микроорганизмы. Химическое связывание пестицидов с гуминовыми кислотами приводит к дегумификации и деградации почв. В результате снижается продуктивность почвенных экосистем. Отдельные виды вредителей адаптируются к пестицидам, что приводит к необходимости увеличения их дозы или периодической замены применяемых препаратов. Пестициды и токсичные продукты их трансформации с продуктами питания поступают в организм человека и являются причиной многих из известных сегодня тяжелейших заболеваний. На территории Орловской области зарегистрировано свыше 60 объектов, где размещено более 200 т ядохимикатов и пестицидов с просроченным сроком хранения или запрещенных к применению [1]. Наличие в объектах окружающей среды значительного количества загрязняющих веществ техногенного характера создаёт условия для совместного их действия и возникновения новых более токсичных соединений. Кроме того, вследствие аварии на ЧАЭС в 1986 г. Орловская область подверглась радиоактивному загрязнению с максимальной плотностью по ^{137}Cs до 200 кБк/м² [2]. Однако, первоначальные оценки степени радиоактивного загрязнения центральной России, в результате аварии на ЧАЭС, не в полной мере отражали реальное положение в Орловской области. Не были проведены углублённые исследования экологического состояния объектов окружающей среды, в частности, почвы. Возможно, по этой причине в отношении Орловской области существует несоответствие между устоявшимся мнением о региональном экологическом благополучии и отклонениями от нормы, наблюдаемыми при обследовании населения. За прошедшие годы радиационная обстановка в пострадавших регионах существенно изменилась. Однако, по-прежнему она вызывает значительный научный и практический интерес. Цель настоящей работы состоит в качественном и количественном определении пестицидов и стойких органических загрязнителей в почвах на территории Орловской области. Экспериментальная часть Девять проб почв были отобраны в 9 пунктах 6 районов Орловской области в период 12-15 мая 2010 года. Координаты мест отбора проб почвы приведены в [3]. Критерием при выборе мест для отбора проб

почв служили различные начальные (по состоянию на лето 1986 года) уровни радиоактивного загрязнения. Для отбора проб почв выбирали как можно более плоский участок целинной – ранее не паханной земли на пологом склоне. Как правило, с уклоном местности к реке, дороге или пруду. Угол наклона колебался от 5 до 10 градусов. Пробы почв отбирали «конвертом», со стороны 100 м. Все 5 уколов производили пробоотборником диаметром 0,10 м на глубину 0 – 0,10 м. В лаборатории отобранные на каждой площадке в полевых условиях пробы почв смешивали в объединённую пробу. Объединённую пробу тщательно перебирали с целью удаления посторонних включений и органического материала. Очищенную пробу хорошо перемешивали методом квартования на пластиковой поверхности и растирали в соответствии с методикой, описанной в [4]. Качественный и количественный анализ проб почв выполняли, согласно методикам [5]. Количественное определение выполняли методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов на хроматографе «Кристалл 2000М», производства СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола, Российская Федерация. Нижний предел определения 0,005-0,07 мг/кг. Степень определения пестицидов в пробах почв составляла 65-80 %. Количественное определение проводили методом соотношения со стандартом по высоте пиков, содержание пестицидов (мг/кг) рассчитывали с помощью прибора «Кристалл 2000». Для определения 2,4-Д (2,4-дихлорфенолуксусная кислота), из предварительно гидролизованной пробы производили его экстракцию растворителем (метиловым спиртом) в форме метилового эфира 2,4-Д. Определение производили с помощью газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов. Нижний предел определения в почве составляет 0,01 мг/кг. Газовый хроматомасс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ проводили на хроматомасс-спектрометре «TurboMass Gold» фирмы «Perkin Elmer», США. Ионизация электронным ударом. Капиллярная силиконовая колонка PE-XLB длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Идентификация органических соединений проводилась с использованием библиотек масс-спектров NIST и Nbs. Для определения загрязняющих веществ в отобранных пробах почв, навеску воздушно-сухой почвы (5 г), подготовленную к анализу, помещали в коническую колбу вместимостью 100 мл, приливали 25 см³ гексана и встряхивали в течение 15 минут. Далее экстракт фильтровали в бюкс через фильтр «красная лента». Полученный фильтрат упаривали в бюксе до 1 см³ при температуре 40°C. Исследовали экстракт объёмом 2 мкл. Результаты и обсуждение В таблице 1 представлены результаты измерения содержания пестицидов в отобранных образцах почв. Такой пестицид, как δ-ГХЦГ обнаружен только в одной пробе № 4 (Куракино), причём в концентрации на два порядка ниже ПДК. Наличие пестицида 2,4-Д установлено в двух пробах № 8 (Ёлочка) – близко к ПДК и № 3 (Домнино) – более чем в 10 раз выше ПДК. ГХБ идентифицирован в половине проб, ДДД, ДДЭ, ДДТ и γ-ГХЦГ – абсолютно во всех

почвах. ГХБ, ДДТ и продукты его превращения (ДДЕ, ДДД) и ГХЦГ (γ -ГХЦГ называется гербицидом Линданом) являются ароматическими соединениями. К ароматическим соединениям относятся диоксины/фураны, ГХБ и ПХБ, которые запрещены к применению Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях (СОЗ, - persistent organic pollutants - POPs). Существует мнение, что ДДТ является не более опасным, чем другие пестициды, которые продолжают использоваться. ДДТ просто не «повезло» - он оказался первым пестицидом, вред которого оказался хорошо изучен. Например, некоторые полициклические неароматические соединения, такие, как гептахлор и нанохлор, α -эндосульфат и токсафен даже токсичнее, чем ДДТ. Другими словами, все гидрофобные пестициды являются токсичными веществами, проявляющими коммунитивные, токсические, мутагенные и канцерогенные свойства [6]. Для диоксинов есть методика расчета токсического действия при их совместном присутствии в объектах окружающей среды, для пестицидов такой методики - нет. Поэтому, сравнивали исследованные образцы почв исходя из суммарного количества установленных пестицидов и СОЗ. Как видно из Таблицы 1, максимальное количество пестицидов обнаружено в образце почвы № 3 (с. Домнино = 1,725 мг/кг). Состояние почвы на этой площадке отбора проб оказалось наиболее неблагоприятным. За ним следуют в порядке убывания суммарной концентрации пестицидов: № 3 Домнино > № 1 Дросково > № 4 Куракино > № 6 Кр. Слободка (пашня) > № 7 Лубянки (целина) = № 8 Ёлочка > № 2 Коровник > № 5 Кр. Слободка (целина) > № 9 Репнино > № 7а Лубянки (пашня). В образце почвы из с. Кр. Слободка (№ 6), взятом с пашни, содержание пестицидов составило 0,362 мг/кг. В почве целины (образец № 5), т.е. не используемой под с/х посевы из этого же села - на порядок меньше. Такая разница вполне понятна, поскольку известно, что до момента забора образцов почвы, на это поле пестициды ещё не были внесены. В образце почвы с пашни (№ 7а) в с. Лубянки, наоборот, содержание пестицидов в 20 раз меньше, чем в целинной почве (№ 7 = 0,206 мг/кг) в этом же селе. Объяснить такое различие трудно, даже при условии, что в поле не используют химические средства защиты растений. Известно, так же что в поле с. Репнино пестицид Дикамба был внесён до отбора пробы почвы. (Справка: Дикамба, ПДК в почве = 0,25 мг/кг; рекомендован для обработки зерновых, кукурузы, проса [7]). Интересно, что из с. Коровник (образец № 2) население было отселено за 30-ти км зону в 1986 году после аварии на ЧАЭС. С тех пор внесение пестицидов в почвы не производилась. Содержание пестицидов в образце почвы № 2 в 4 раза меньше, чем на территории пионерского лагеря «Ёлочка» (образец № 8). Вероятно, п/лагерь «Ёлочка» находится вблизи с/х угодий, и оказывается под воздействием обработок в форме опылений. Таблица 1 - Содержание пестицидов в почвах Орловской области № Место отбора Пестициды, мг/кг 2,4-Д метил. эфир ГХБ ДДД ДДЭ ДДТ γ -ГХЦГ δ -ГХЦГ Σ 1 Дросково Покровский р-н - 0,001 0,14 0,045 0,50 0,007 - 0,693 2

Коровник Залегощенский - - 0,02 0,001 0,03 0,004 - 0,055 4 Куракино
Свердловский р-н - 0,001 0,092 0,096 0,28 0,012 0,001 0,482 5 Кр. Слободка
(целина) Глазуново - 0,0004 0,01 0,003 0,006 0,006 - 0,0254 6 Кр. Слободка
(пашня) - - 0,072 0,016 0,27 0,004 - 0,362 7а Лубянки (пашня) Дмитровский р-н -
0,001 0,001 0,002 0,003 0,003 - 0,01 7 Лубянки (целина) - - 0,04 0,01 0,15 0,006 -
0,206 3 Домнино Свердловский р-н 1,71 0,004 0,007 0,001 0,002 0,001 - 1,725 8 п/л
«Елочка» Болховский р-н 0,099 0,0005 0,003 0,002 0,099 0,002 - 0,2055 9 Репнино
Болховский р-н - 0,002 0,007 0,001 0,002 0,004 - 0,016 ПДК, мг/кг 0,15 0,03 0,1 0,1
0,1 0,1 0,1 Поскольку данные, представленные в таблице 1, не отражают в
полной мере картину загрязнения почв органическими загрязняющими
веществами, как пестицидами, так и продуктами их разложения, был выполнен
ГХ-МС анализ отобранных образцов почв. В экстрактах проб почвы № 8 (Ёлочка) и
№ 3 (Домнино) не обнаружено каких-либо СОЗ, кроме отдельных углеводородов
(УВ), которые могут иметь как искусственное, так и естественное почвенное
происхождение. Поэтому, установленные количества УВ в дальнейшем в расчёт
не принимались. На рис. 1 приведён ГХ-МС спектр экстракта образца почвы № 7
(Лубянки, целина), в которой идентифицированы следы бензопирена в
количестве менее 0,05 мкг/кг. В таблице 2 собраны основные результаты по всем
исследованным образцам почв и указаны концентрации идентифицированных
СОЗ. В пробах почв из п/л Ёлочка и с. Домнино наличия СОЗ не установлено. Во
всех остальных почвах СОЗ идентифицированы в разных концентрациях.
Минимальное количество пестицидов и СОЗ установлено в образцах почв из сёл
Коровник и Репнино. Максимальные концентрации пестицидов и СОЗ
зарегистрированы на пахотных участках площадок Куракино (10,0-2,48 мг/кг),
Красная Слободка (16,0-3,36 мг/кг), Лубянки (11,1-1,11 мг/кг) и Домнино (1,73
мг/кг). Безусловно, пахотные земли подвержены воздействию пестицидов в
максимальных дозах. Обращает на себя внимание отличие более чем в 4 раза
содержания СОЗ в целинных и пахотных землях в сёлах Красная Слободка и
Лубянки. В составе исследованных образцов почв обнаружены, в основном,
соединения с непредельными ароматическими структурами, много дифенилов и
дibenзо- соединений. Рис. 1 - Хромато-масс спектр экстракта образца почвы № 7
Лубянки (целина) Сходные химические структуры имеют фураны и
полихлорированные бифенилы, являющиеся предшественниками диоксинов.
Стоит однажды попасть диоксину в организм человека, и он остается там
навсегда и начинает свое долговременное вредное воздействие. Таблица 2 -
Содержание СОЗ в почвах Орловской области по результатам ГХ-МС анализа №№
точек отбора проб Согласно [8] Содержание СОЗ Сумма (пестициды +СОЗ), мг\кг
γ-излуч., мкР/ч 137Cs УВ, мкг наименование мкг\кг 1 14,08 97,5 1.флуорантен,
2.бензопирен 0,05 0,74 2 20,12 627 УВ инденопирен 0,10 0,155 3 19,76 609 УВ =
следы 1,725 4 15,36 91 УВ 1. фенантрен, 2. флуорантен, 3. пирен, 4.
бензафенантрен, 5. хризен 0,5-2 - "-" - "-" - "-" - 10,0-2,48 5 12,32 104 1. пирен, 2.

бензопирен 0,1 - “-”- 0,20-0,125 6 12,44 110,8 УВ 1. фенантрен, 2. флуорантен, 3. пирен, 4. бензопирен 5. хризен, 6. антрацен, 7. тиенобензотиофен, 8. бензонафтоотиофен 0,1-3 - “-”- - “-”- - “-”- - “-”- - “-”- 16,0-3,362 7а 14,68 378,4 1.флуорантен, 2.пирен, 3.бензопирен 4. Cl-цикл -разл. линдана (ГХЦГ) 0,1-1,0 1-10 11,01-1,11 7 14,68 378,4 бензопирен 0,05 0,256 8 17,84 250 нет 0,2055 9 19,16 317 УВ =0,1-0,5 диметилфталат 0,1-0,5 0,116 В зоне умеренного климата основное количество токсикантов в большинстве случаев локализуется в слое 0-30 см. Проникновение пестицидов на большую глубину до 50-120 см, осуществляется за счет диффузии в жидкой и газовой фазах, капиллярного и гравитационного перемещения воды, поглощения и экссудации корневой системой растений. Наблюдается, как правило, в почвах, характеризующихся легким гранулометрическим составом и низким содержанием гумуса, в условиях избыточного увлажнения, а также при увеличении доз или при многократном применении пестицидов [9]. Можно ожидать, что неконтролируемые микроколичества химикатов, достигнув уровня грунтовых вод, могут накопиться там и превысить принятые ПДК в питьевой воде. За счёт миграции с потоками воздуха – при опылении пашни; за счёт птиц, животных и человека и пр. причин – происходит интенсивная миграция пестицидов и других СОЗ в объектах окружающей среды, «перемешивание», «выравнивание» степени загрязнения. На площадках Красная Слободка и Лубянки процессы взаимного влияния произошли в малой степени. Из анализа данных, полученных методом ГХ-МС, с учётом концентраций пестицидов (табл. 1) и СОЗ (табл. 2), следует такая последовательность наиболее загрязнённых почв: № 7а Лубянки (пашня) 11,01-1,11 мг/кг > № 6 Кр. Слободка (пашня) 16,0-3,362 мг/кг > № 4 Куракино 10,0-2,48 мг/кг > № 3 Домнино 1,725 мг/кг > № 1 Дросково 0,74 мг/кг > № 7 с. Лубянки (целина) 0,256 мг/кг > № 8 Елочка 0,2055 мг/кг > № 5 Кр. Слободка (целина) 0,20-0,125 мг/кг > № 2 Коровник 0,155 мг/кг > № 9 Репнино 0,116 мг/кг. В табл. 2 приведены, полученные ранее [2] данные об уровне гамма-излучения и содержании радиоактивного цезия на данных площадках. Сопоставление этих значений с наличием пестицидов и СОЗ в почвах, показывает что: сёла Коровник и Репнино содержат минимальное количество пестицидов и СОЗ, но максимальное количество радионуклидов и γ -излучение выше нормы, т.е. токсичность почвы с этих площадок в большей мере может быть обусловлена радионуклидами; в сёлах Дросково и Куракино – максимальное количество СОЗ, но минимум радионуклидов. Экологическую обстановку, видимо, следует оценить, как неблагоприятную; токсичность почв на этих площадках в большей мере должна определяться наличием СОЗ; в селе Домнино – обнаружено максимальное количество СОЗ, и максимальное количество радионуклидов. Пожалуй, экологическая обстановка на этой площадке отбора проб почв – существенно хуже других, её можно назвать самой тяжёлой. Не удивительно, что в пробе воды из озера в этом селе нами установлено наличие острой

токсичности и генотоксичности [1]. Следует особо отметить площадки, на которых большие концентрации СОЗ сочетаются с высоким остаточным содержанием радиоактивного цезия (^{137}Cs). Как видно из табл. 5, это площадки Домнино, Лубянки, Красная Слобода, и м.б. Ёлочка. На этих площадках создается реальная опасность совместного действия на организм человека пестицидов и радионуклидов. В работе [10] в опытах на белых крысах показан синергизм действия гербицида ТМТД (тетраметилурам-дисульфид) и ^{226}Ra . Показана гибель крысят дочернего поколения в лактационном периоде до 3-его помёта, который увеличивался от помета к помету. Основным радионуклидом, выпавшим на территории Орловской области, считается ^{137}Cs . Однако, в пробах почв на исследованных площадках было установлено наличие ^{90}Sr [2]. В данной работе показано наличие хлор-содержащих СОЗ в образцах почв. Комбинированное действие пестицидов хлорофоса, линдана (ГХЦГ) и ^{90}Sr на лимфоидную ткань и количество лимфоцитов в тимусе, селезенке, брыжеечных лимфоузлах лабораторных крыс исследовано в работе [13]. Результаты указывают на синергическое взаимодействие, и суммацию поражающего действия факторов при совместном радиационно-химическом воздействии. Заключение Впервые проведено исследование одновременного присутствия в почвах на 10 площадках Орловской области, как пестицидов, так и СОЗ. Выполнена качественная и количественная оценка их содержания в образцах почв. Во всех без исключения обследованных пробах почв установлено наличие пестицидов. На площадках п/л Ёлочка и с. Домнино СОЗ не обнаружено. Концентрации пестицидов и СОЗ сильно отличаются на разных площадках отбора. Почвы из сёл Коровник и Репнино содержат минимальное количество пестицидов и СОЗ. В почвах из сёл Дросково, Домнино и Куракино установлено максимальное количество пестицидов и СОЗ. Экологическую обстановку, видимо, следует оценить, как неблагоприятную в большинстве исследованных площадок, в связи с сочетанным действием на население высоких концентраций пестицидов и СОЗ с одновременным облучением остаточными количествами радиоактивного ^{137}Cs . Существует мнение о безусловной необходимости применения пестицидов [11]. И, якобы, связанной с ним повышения урожайности. В то же время, известны данные [12], что ингибирование фотосинтеза – осуществляемое в растении приводит к снижению продуктивности растений, уменьшению и загниванию корневой системы пшеницы. Особенно опасны системные пестициды, проникающие во все ткани животных и растений. Но самое главное, что помимо селекции более устойчивых видов вредителей, пестициды являются причиной многих заболеваний населения [8,14]. В проведённом исследовании установлено наличие сочетанного действия высоких концентраций пестицидов, СОЗ и радиоактивного цезия. Это должно вызывать особую тревогу о состоянии здоровья населения Орловской области, стремление к снижению применения (возможно, запрете на

использование) пестицидов – заменой их на современные экологически чистые способы обработки полей, проведение мероприятий по удалению остаточных количеств радионуклидов, и созданию условий для экологически чистого сельскохозяйственного производства.