

УДК 504.4.054

ЗАГРЯЗНЕНИЕ МОРСКОЙ СРЕДЫ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИМИ ПЕСТИЦИДАМИ И МЕТОДЫ ЕЕ ЗАЩИТЫ

Борисова Е.А., Заморёнова Д.В., Клименко Н.П.

Рассматриваются пути поступления хлорорганических пестицидов в Черное море. Приведена балансовая модель как один из показательных способов оценки состояния экосистемы морей. Предлагаются методы защиты гидросферы от загрязнения пестицидами.

В настоящее время в сельском хозяйстве в борьбе с болезнями и вредителями растений используется комплекс мероприятий: агротехнические приёмы, создание устойчивых к вредителям и болезням сортов, использование биологических, химических и других методов, прямо или опосредованно влияющих на вредителей культурных растений. В борьбе с болезнями наиболее эффективен химический метод, обеспечивающий надёжную защиту урожая и высокую экономичность. Ассортимент применяемых в сельском хозяйстве пестицидов очень велик. Пестициды играют большую роль в цветоводстве, оранжерейном хозяйстве и животноводстве. Они позволили в значительной мере искоренить малярию и другие опасные болезни, передающиеся насекомыми. Однако, обладая биологической активностью, пестициды вызывают гибель не только вредных, но и полезных организмов. Кроме того, все пестициды являются токсичными веществами, участвуют в круговороте веществ и достигают в конечных пищевых цепях человека; поступая в организм человека, они могут вызывать отравления.

Пестициды применяются в различных формах: растворы, суспензии, аэрозоли, пены, газы, пыль, порошки, пасты, гранулы и капсулы. Наиболее удобным и сравнительно безопасным является внесение их в почву в виде гранул и капсул, растворяющихся при определённой влажности и реакции среды почвенного раствора. Чаще пестициды применяются в виде дустов, суспензий, эмульсий, аэрозолей и фумигантов.

В почву пестициды поступают с протравленными семенами, при обработке растений пестицидами с отмирающими частями растений, с поверхностным стоком с вышерасположенных участков, с осадками, с частичками почвы, приносимыми ветром, с органическими удобрениями и экскрементами животных. Из почвы пестициды могут попадать в водоёмы

в результате смывания с обработанных полей и лесов с грунтовыми, дождевыми и талыми водами. Водоёмы могут загрязняться сточными водами предприятий, производящих пестициды, при непосредственном внесении препаратов для уничтожения сорных рыб, водорослей, моллюсков, переносчиков возбудителей заболеваний человека и животных. Пестициды, распылённые в воздухе при использовании самолётов, переносятся на огромные расстояния и с осадками выпадают как на поверхность земли, так и на водную поверхность, нанося огромный вред всему живому.

Распределение пестицидов в толще воды зависит от многих факторов: от физико-химических свойств препарата (растворимость, плотность), формы применения (масляные и водные эмульсии, суспензии, растворы, дусты) и другие. На скорость разложения пестицидов в воде оказывают влияние температура, pH воды, уровень общего загрязнения. В зависимости от перечисленных факторов продолжительность пребывания пестицидов в воде может колебаться от нескольких дней до нескольких лет. Кроме того, пестициды могут адсорбироваться донными отложениями водоёмов и в таком виде сохраняться довольно длительное время.

По продолжительности сохранения в гидросфере пестициды можно разделить на шесть групп препаратов с периодом полного разложения: более 18 месяцев; до 18 месяцев; до 12 месяцев; не более 6 месяцев; 3 месяца; до 3-х месяцев.

Период разложения одного и того же пестицида сильно зависит от метеорологических условий, типа экосистемы, населённости водоёма, состава и свойств донных отложений. Большое влияние оказывает также температура окружающей среды и интенсивность солнечного излучения. Чем они выше, тем быстрее протекает процесс разложения большинства пестицидов в водных экосистемах. Ниже приведены данные, характеризующие скорость разложения некоторых хлорорганических пестицидов (ХОП) в воде (остаток в % от первоначального количества):

	через 2 недели	через 4 недели
ГХЦГ	100	100
(ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАН)		
Дильдрин	100	100
ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан)	100	100
Эндрин	100	100
Гептахлорэпоксид	100	100

С водами рек пестициды заносятся в моря и океаны, о чём свидетельствует большое накопление ДДТ в жире морских рыб и

животных [1].

Наряду с нефтяными углеводородами (НУ) и тяжелыми металлами хлорорганические пестициды относятся к числу наиболее опасных загрязняющих веществ для морского биоценоза. По масштабам производства и применения ХОП по сравнению с другими пестицидами занимали первое место в мире.

Некоторым ученым удавалось наблюдать разложение ДДТ под воздействием микробов, однако имеющиеся на этот счет данные противоречивы. При участии микроорганизмов разложение ДДТ происходит и в океане с превращением его в ДДЦ (дихлордифенилдихлорэтан). Однако ДДЦ по своей активности мало отличается от ДДТ. В состав ХОП также входят различного рода ПАВ (поверхностноактивные вещества), что среди многих причин определяет распространение их на поверхности водоемов.

Большинство ХОП плохо растворимы в воде (не более 1 мкг/л). Повидимому, не совсем верно ожидать, что ДДТ будет однородно распределен в смешанном поверхностном слое океана. Пестицид ДДТ хорошо растворим в углеводородах, а поскольку часто на поверхности океана имеется тонкий слой НУ, то можно предполагать, что большая часть ДДТ окажется растворенной в них. Если исходить из мирового производства ДДТ, то при равном распределении его в океане концентрация будет равна 3 нг/л.

Данные о росте концентрации ДДТ в окружающей среде и о неблагоприятном воздействии его на животных и человека привели к запрещению использования этого вещества во многих странах мира. Однако в ряде стран продолжается ограниченное (в США) или даже интенсивное применение ДДТ (Индия, Пакистан, Израиль, некоторые страны Африки). В настоящее время установлено, что приток ДДТ в океан осуществляется из атмосферы и с материковым стоком, тогда как единственным значительным процессом, удаляющим ДДТ из океана, является разложение, которое длится, очевидно, несколько лет и даже десятилетий [2].

В частности, загрязнение Чёрного моря химическими веществами

техногенного происхождения происходит в результате их выноса из рек

со стоком воды, при непосредственном сбросе неочищенных или

недостаточно очищенных вод из населенных пунктов, предприятий

промышленности и сельского хозяйства, за счет поступления с сухими и

влажными выпадениями из атмосферы, при водообмене через проливы

Керченский Босфор, притока из донных отложений а также в результате прямого сброса с судов

Воды Черного моря, прилегающие к районам интенсивного земледелия, находятся под влиянием химических ядов — хлорированных углеводов гексахлорциклогексана, гептахлора, алдрина, дихлордифенилтрихлорэтана. Плохо растворяясь в воде, они могут переноситься в грунты и испаряться в атмосферу.

Анализ результатов газохроматографического метода показывает также, что содержание данных пестицидов определяется в значительной мере сезонной периодичностью применения ядохимикатов. Поэтому к летне-осеннему сезону увеличивается концентрация этих веществ в море. Так, в летний период (июль) было обнаружено в атмосферных осадках 0,26 мкг/л α - и γ -ГХЦГ, в то время как в осадках, отобранных в декабре того же года, концентрация α - и γ -ГХЦГ составила только 0,003 мкг/л. В то же время анализировались донные отложения, в которых было найдено ГХЦГ 0,03 мкг/г в летний период и 0,02 мкг/г в зимний период.

Использование балансовых моделей является одним из показательных способов оценки состояния экосистемы морей. Баланс загрязняющих веществ в море позволяет определить вклад отдельных его составляющих, проанализировать источники их формирования, рассчитать уровни допустимого антропогенного воздействия, прогноз состояния загрязнения на перспективу и, как следствие, разработать рекомендации для оздоровления экологической ситуации в море.

Наиболее изученными являются следующие статьи баланса: поступление загрязняющих веществ с речным стоком, массообмен через Керченский пролив, химическая и биохимическая деструкция, вынос в атмосферу. При расчете содержания γ -ГХЦГ в атмосферных осадках использовались результаты анализа проб атмосферных осадков, выпавших на территорию г. Севастополя.

В отложениях, отобранных в прибрежном районе моря, находили токсикант в количестве $25 \cdot 10^{-9}$ т/г. Исходя из этих ориентировочных данных, можно считать, что все взвешенное вещество, поступившее в море, в конечном итоге поступает в донные отложения. В воды моря ежегодно поступает 92980 тыс.т взвешенного вещества с речным стоком и 62900 тыс.т с абразионным сносом (суммарное количество $15588 \cdot 10^4$ т). Тогда вынос γ -ГХЦГ в донные отложения оценивается примерно в 4 т. Как видно, это значение, относящееся к грунтам песчаного характера, можно ориентировочно увеличить из-за присутствия илистых отложений, которые являются более активными сорбентами γ -ГХЦГ, однако эту составляющую нельзя считать доминирующей в расходной части баланса.

Содержание токсикантов в рыбах Черного моря достигает значений 10^{-4} - 10^{-5} млн⁻¹. Если принять улов рыбы и морепродуктов из Черного моря равным $2 \cdot 10^5$ т/год, то величина оттока в морепродукты будет составлять 0,18 кг при максимальном содержании $0,9 \cdot 10^{-3}$ млн⁻¹, если принять, что содержание токсиканта и в других, кроме рыбы, морепродуктах соответствует $0,9 \cdot 10^{-3}$ млн⁻¹. Из этих расчетных данных следует, что эта составляющая ничтожно мала по сравнению с другими составляющими баланса, даже при учете добычи морепродуктов Турцией, Болгарией и Румынией.

Согласно исследованиям МО УкрНИГМИ период полуиспарения γ -ГХЦГ со слоя воды толщиной 0,5 см в лабораторных условиях составил значение 4 сут. Учитывая среднюю площадь поверхности зеркала Черного моря (420000 км^2) и значение средней концентрации пестицида в поверхностном микрослое (ПМС) 8,1 нг/л, среднегодовое испарение γ -ГХЦГ не превышает 210 кг. Таким образом, величина оттока в атмосферу является пренебрежительно малой в сравнении с общим запасом токсиканта.

Поступление γ -ГХЦГ из Азовского моря играло заметную роль в период 1978–1985 гг., а к 2000 году приток токсиканта через Керченский пролив снизился до значения 25...30 кг/год.

Величина оттока пестицида через пролив Босфор колеблется в очень широких пределах, однако, результирующая потоки, несмотря на колебания, имеет тенденцию к уменьшению, и с 1991 года среднегодовое поступление токсиканта через пролив начинает превышать его отток в Мраморное море.

Расчеты показали, что при изъятии 20, 30, 40% речного стока наибольших изменений среди основных статей водного баланса Черного моря претерпевает водообмен через пролив Босфор.

В современных условиях на долю притока γ -ГХЦГ из Мраморного моря

приходится 46% от их общего поступления, а на долю оттока в

Мраморное море – 14% от суммарного расхода. Предположение о

снижении величины речного стока на 40% от наблюдаемой в

современных условиях показывает, что величина притока γ -ГХЦГ из

пролива Босфор увеличится до 54%, а величина оттока – уменьшится до

12%.

Изъятие речного стока до 40% окажет существенное влияние на массообмен, в результате чего величина аккумуляции γ -ГХЦГ в Черном море изменит знак на противоположный

Расчеты выполнены на основании регулярных наблюдений в прибрежных районах г. Севастополя и эпизодических наблюдений в открытой части моря. Среднее количество γ -ГХЦГ, поступающее с атмосферными осадками, составляет 1875 кг и является, таким образом, одной из основных приходных статей баланса [3].

Приток с реками в Черное море рассчитан по материалам, полученным в лаборатории устьев рек Украинским научно-исследовательским гидрометеорологическим институтом на примере выноса хлорорганических пестицидов в устьевую область р. Дунай. Анализ результатов расчетов показал, что вынос в море составляет 1,3% от общего выноса пестицидов в устьевую область. Эту величину использовали для оценки выноса γ -ГХЦГ в море реками Днепр, Южный Буг, Днестр, Кавказа, Турции, Болгарии и Румынии. Речной вынос γ -ГХЦГ в море составил около 68 кг в год. Для сравнения отметим, что вынос хлорорганических пестицидов этими реками составляет более 2000 кг в год.

Доминирующими приходными статьями ориентировочного баланса γ -ГХЦГ является приток из Мраморного моря через пролив Босфор и его поступление из атмосферы, а расходной – биохимическая деструкция.

Таблица 1 – Баланс γ -ГХЦГ (1993-1999 гг.) в Черном море

Приход	γ -ГХЦГ, кг	Расход	γ -ГХЦГ, кг
С берега	2060	В Азовское море	200
С морских судов	–	В Мраморное море	2300
С атмосферными осадками	225000	В атмосферу	210
Из Азовского моря	500	Самоочищение	4000
Из Мраморного моря	1500	В глубинные слои	166000
		В морепродукты	0,4
ВСЕГО	229060	ВСЕГО	100710

Относительно баланса γ -ГХЦГ необходимо отметить следующее. Отчетливо доминирующей приходной статьей является его поступление из атмосферы.

Человек пока ещё не может отказаться от использования пестицидов –

наиболее эффективного средства борьбы с вредителями и болезнями

растений.

Поскольку хлорсодержащие пестициды попадают в морскую среду через различные объекты окружающей среды, то во избежание вредного влияния пестицидов на морскую среду и на здоровье человека, необходимо обеспечить строгий контроль за их использованием и накоплением в различных объектах внешней среды.

Для профилактики возможного вредного влияния пестицидов при их массовом применении большое значение имеет чередование использования препаратов против тех или других объектов с различным механизмом действия. Чередование препаратов позволяет не только избегать накопления пестицидов в окружающей среде, но предотвращать возможность появления резистентных видов вредных организмов.

При обработке пестицидами различных объектов должны предусматриваться также меры по охране атмосферного воздуха, источников водоснабжения и почвы.

В целях охраны водоемных объектов от пестицидов обработку лесов, парков и так далее допускают только при наличии 300-метровой санитарно-защитной зоны между обрабатываемым объектом и водоемами. В зависимости от рельефа местности (например, большие уклоны полей), характера и интенсивности травянистого и древовидно-кустарникового покрова эта зона, по требованию санитарного надзора, может быть увеличена.

Охрана источников водоснабжения от загрязнения ядохимикатами является весьма важной и одной из первоочередных задач руководителей хозяйств и органов санитарного надзора. Загрязнение водоемов сильнодействующими и высокотоксичными химическими веществами может привести к острому отравлению одновременно большого количества людей. Длительное поступление и накапливание в воде источников водоснабжения средне- и малотоксичных ядохимикатов при определенных условиях может послужить причиной возникновения хронических отравлений и заболеваний. Загрязнение воды пестицидами наносит большой ущерб рыбному хозяйству, водоплавающей птице т.п.

При необходимости обработки растений в самой зоне следует применять нестойкие мало- и среднетоксичные препараты, используя при этом наземную аппаратуру (кроме аэрозольных генераторов). Недопустимо применение каких-либо пестицидов в первом поясе зоны санитарной охраны хозяйственно-питьевых водопроводов. На всей территории второго пояса зоны разрешается применять малостойкие, средне- и малотоксичные вещества, не обладающие кумулятивными свойствами.

Для уничтожения вредной растительности, а также личинок и гусениц насекомых в воде водоемов разрешается использовать малостойкие в воде и малотоксичные вещества, рекомендованные соответствующими инструкциями, согласованными с Министерством здравоохранения Украины. Для этих целей запрещается применять стойкие

хлорорганические препараты. Обработка водоемов, являющихся источниками хозяйственно-питьевого назначения, проводится с разрешения местной санэпидемстанции и под ее контролем.

Не допускается мытье тары из-под пестицидов в водоемах, предназначенных для хозяйственно-питьевых целей и водопоя скота, а также сбрасывание загрязненных пестицидами вод и остатков неиспользованных химикатов в эти водоемы [4].

Одним из основных условий охраны морской среды от загрязнения пестицидами является использование менее токсичных и менее стойких препаратов и уменьшение доз их использования.

Экологические последствия применения пестицидов оцениваются неоднозначно. С одной стороны, при правильном применении пестициды не только не повреждают биосферу, но и существенно её улучшают. С другой стороны, объёмы вносимых в настоящее время пестицидов настолько велики, что вызывают значительные экологические сдвиги. Выявлены такие негативные аспекты воздействия пестицидов на живые организмы, как мутагенный, канцерогенный, аллергенный. Поэтому современная стратегия охраны окружающей среды ориентируется на постоянное снижение остаточных количеств пестицидов.

Библиографический список

1. Метлѐв В.В. Водная токсикология / В.В. Метлѐв, А.И. Канаев, Н.Г. Дзасохова — М.: Мир, 1974. — 247 с.

2. Михайлов В.И. Поверхностный микрослой Мирового океана (гидрохимические и физические особенности) / В.И. Михайлов. — СПб: Гидрометиздат, 1992. — 360 с.

3. Разработка методики и выполнение комплексного анализа выноса терригенного стока с реками в Чѐрное и Азовское моря. Оценка баланса загрязняющих веществ в Чѐрном море на основе многолетних наблюдений и модельных исследований массообмена: Отчет о научно-исследовательской работе (заключительный) / Украинский научно-исследовательский гидрометеорологический институт Морское отделение (МО УкрНИГМИ); Руководитель НИР В. Симов.; №ГР0196U021960; Гос. учѐт № 0200U004104. — Севастополь, 1998 — 224 с.: ил. — Отв. испол. — к.г.н. Симов В.Г.; Соисполн.: Чубанов В.И., Клименко Н.П., Миньковская Р.Я. — Библиогр.: С. 102–123.

4. Черкунов Н.Е. Охрана труда при применении удобрений и ядохимикатов / Н.Е. Черкунов. — М.: Россельхозиздат, 1976. — 141 с.

Поступила в редакцию 10.07.2001 г.