

УДК 631.4: 632.95

ЗАЛИШКИ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТАХ ГЕМЕРОБНИХ ЕКОСИСТЕМ ЯК ІНДИКАТОР ЇХНЬОЇ ЕКОЛОГІЧНОЇ ЯКОСТІ

З. Гамкало

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. П. Дорошенка, 41, м. Львів, 79000, Україна*

Для оцінки екологічної якості ґрунту необхідно визначити вміст у ньому пестицидів, які негативно впливають на едафічний комфорт, а також якість сільськогосподарської продукції. З використанням методу газово-рідинної хроматографії визначено залишковий вміст симтріазинових і хлорорганічних пестицидів в ґрунтах гемеробних (окультурених) екосистем західного Лісостепу України, в яких широко застосовували ці препарати. Понад 35-річне застосування пестицидів в гемеробних екосистемах не зумовило суттєвого забруднення ґрунтів цими засобами, незважаючи на їхню високу персистентність. З'ясовано вплив засобів агро-менеджменту і вмісту поверхнево-активних речовин у ґрунті на деструкцію ДДТ.

Ключові слова: залишки пестицидів, ґрунт, гемеробні екосистеми, екологічна якість ґрунту, поверхнево-активні речовини.

У сучасному сільськогосподарському виробництві, яке належить до еугемеробних (високоокультурених) екосистем, переважно застосовують пестициди – хімічні препарати для боротьби зі шкідниками і збудниками хворіб рослин, бур'янами тощо.

Окрім безпосереднього цільового призначення, пестициди чинять багатосторонній побічний вплив на біосферу, масштаб якого порівнюють з глобальними екологічними чинниками [6]. Головна небезпека пестицидів полягає у входженні їх у біологічний колообіг, у процесі якого вони надходять в організм тварин і людини. В. Ейхлер [7] вважає, що вплив пестицидів, оскільки нема знань про механізм їхньої дії, становить для людини значно більшу небезпеку, ніж радіоактивність [10].

Токсичність пестицидів визначена для всіх живих організмів, що пояснюють подібністю їхніх головних біохімічних процесів і молекулярно-біологічною організацією живого [3]. Найвираженішу токсичну дію на людину і теплокровних тварин мають пестициди хлорорганічної і фосфорорганічної груп.

Особливий екологічний інтерес до пестицидів виник у зв'язку з хронічною токсичністю і високою персистентністю галогенпохідних фенолів – ДДТ, ДДЕ і ТДЕ, які надзвичайно широко застосовували у 40–50-х роках ХХ ст. ДДТ, маючи широкий спектр дії і значну стійкість до розкладу, нагромаджувався в окремих ланках трофічних ланцюгів у значних кількостях, що призводило до загальновідомих згубних наслідків.

Токсикологічними дослідженнями виявлено мікротоксичність їжі, яка містить ДДТ, у разі її постійного споживання, а також токсичність продуктів трансформації цього препарату. З урахуванням значної екологічної небезпеки препарату ДДТ з початку 70-х років його застосування заборонено [7].

Висока стійкість хлорорганічних і триазинових пестицидів до розпаду є важливою передумовою їхньої міграції за профілем ґрунту, а також у суміжні середовища (росли-

ни, повітря, воду), що становить небезпеку для природних біогеоценозів і, відповідно, існування людини. Тому екологічно важливо оцінити сучасний стан забруднення ґрунту гемеробних екосистем залишками пестицидів.

Необхідність дослідження вмісту пестицидів у ґрунті пов'язана також з їхнім впливом на ґрунтові мікроорганізми і, відповідно, інтенсивність мікробіологічних процесів. Без урахування такого сильнодійного чинника на мікрофлору ґрунту, як пестициди, не можливо об'єктивно оцінити стан мікробіологічної активності ґрунту в разі вивчення впливу мінеральних добрив чи інших агрохімічних і агротехнічних заходів. З'ясовано, що гербіциди пригнічують дихання ґрунту і процес нитрифікації [4, 9], а найчутливішими до дії пестицидів є фермент фосфатаза, процеси нитрифікації і розкладу органічної речовини. Відомо, що пестициди інгібують дегідрогенази, а уреазу чутлива до дії атразину.

За результатами дослідження К. Домша [9], пестициди зменшують кількість мікроорганізмів, а інколи приводять до повного їх зникнення. Високу чутливість мікроорганізмів ґрунту до дії пестицидів використовують як показник екологічного моніторингу [5].

Отже, наявність певних кількостей пестицидів у ґрунті може бути сильним чинником впливу на активність мікроорганізмів, що теж необхідно враховувати в разі оцінки стану ґрунтової біоти і, відповідно, екологічної якості ґрунту загалом.

Об'єктами досліджень були ґрунти, на яких закладені агроекологічні полігони (АЕП). Перший полігон – старосіяні травостої, створені шляхом перезалуження 1980 р. Ґрунт темно-сірий опідзолений легкосуглинковий. Вибрані найбільш агроекологічно інформативні чотири варіанти: перший (0) – без удобрення, другий (PK) – $P_{90}K_{120}$, третій (N_1PK) – $P_{90}K_{120} N_{240}$ ($60+60+60+60$), четвертий (N_2PK) – $P_{90}K_{120} N_{240}$ ($0+30+90+120$). Мінеральні добрива вносили у формі суперфосфату, калійної солі й амонійної селітри (нітрату амонію). Зразки ґрунту відбирали із верстви 0–20, 20–40, 40–60, 60–80 і 80–100 см.

Другий полігон закладений 1965 р. на ясно-сірому лісовому легкосуглинковому ґрунті. Агрохімічні показники орного шару ґрунту до закладки дослідів: вміст гумусу – 1,44%; pH_{KCl} – 4,2; N_T – 4,5 мМоль (+)/100 г; $N_{об}$ – 0,5 мМоль(+)/100 г. Особливості агроменеджменту родючості ґрунту наведені в табл. 1.

Залишковий вміст пестицидів у ґрунті визначали методом газово-рідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ-80 із застосуванням іонізаційно-резонансного детектора. Режим розділення: носій CHROMATON N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм), рідка фаза – 5% SE-30, температура термостата колонок –238 °С, детектора – 270 °С, випарувача – 240 °С, газ-носій – азот особливої чистоти (99,8%). Об'єм зразка – 2 мкл. Концентрація стандартів, мкг·л⁻¹: α -ГХЦГ і β -ГХЦГ – 0,1; γ -ГХЦГ – 0,2, 4,4 ДДТ – 2, 4,4 ДДЕ – 1.

Симетричні триазинові пестициди (симазин, атразин, пропазин) визначали на газово-рідинному хроматографі CROM-5 із застосуванням термоіонного детектора. Об'єм зразка – 4 мкл, концентрація стандартів – 10 мкг·л⁻¹, температура термостата колонок – 215 °С.

Результати досліджень залишкових кількостей пестицидів у ґрунті старосіяних травостоїв наведені у табл. 1. Як видно з даних табл. 1, у профілі ґрунту 0–60 см не виявлено залишків пестицидів симтриазинової групи (пропазину, симазину й атразину), хоча деякі триазинові пестициди, зокрема симазин, є дуже стійкими до мікробіологічно-

го розкладу [8]. Їхня відсутність у ґрунті травостою свідчить, що за 30-річний період не відбулося акумуляції цього гербіциду внаслідок його транзитного перенесення водним чи аеральним шляхом з навколишніх територій сільськогосподарських виробничих систем, де його застосовували. Відсутність залишків триазинових пестицидів також може бути пов'язана із часом напіврозпаду, який становить один–два роки.

Таблиця 1
Варіанти агрохемогенного навантаження агроекологічного полігона АЕП-1

Номер варіанта	Норма CaCO ₃ за г.к.	Добрива на 1 га сівозміної площі	
		гній, т	мінеральні добрива, кг
1	-	-	-
2	1,0	-	-
3	-	10	-
6	0,5	10	N ₄₁ P ₇₇ K ₉₀
7	1,0	10	N ₄₁ P ₇₇ K ₉₀
13	1,5	20	N ₁₂₂ P ₁₁₆ K ₁₃₅
15	-	-	N ₁₆₃ P ₁₅₄ K ₁₈₀
16	1,0	-	N ₁₆₃ P ₁₅₄ K ₁₈₀
18	1,5	-	N ₁₂₂ P ₁₁₆ K ₁₃₅

Як і варто було очікувати, у ґрунті старосіяного травостою виявлено залишкові кількості хлорорганічних пестицидів (табл. 2).

Наприклад, ізомери гексахлорциклогексану (ГХЦГ) наявні у ґрунті всіх варіантів травостою, особливо у верхніх шарах 0–20 і 20–40 см. Зокрема, α-ГХЦГ є у ґрунті верстви 20–40 см варіантів РК і N₁РК у кількостях, які у 20–80 разів менші від ГДК. У тих варіантах (контроль і N₂РК), де нема ізомеру α-ГХЦГ, виявлено інший ізомер – β-ГХЦГ. Цікаво, що його вміст є більшим у ґрунті удобрюваних травостоїв, але в цілому ці значення менші від ГДК у 30–116 разів. Лише на варіанті N₁РК виявлено обидва ізомери ГХЦГ. Ізомера γ-ГХЦГ за профілем ґрунту травостоїв нема.

Інсектицид ДДТ у ґрунті старосіяних травостоїв виявлено у дещо більших кількостях. Проте його нема у верхній (0–20 см) верстві ґрунту, що свідчить про низхідну міграцію цього препарату.

Відомо, що через два–три роки у верхньому горизонті (0–15 см) ґрунту зберігається до 40–80% ДДТ і 6–20% гексахлорану. У ґрунтах плодових садів є до 50% від загальної кількості ДДТ, який застосовували з 1945 по 1970 рр. [2], незважаючи на те, що період напіврозпаду препарату – два–чотири роки [1].

Якщо зважити на те, що залишки ДДТ у ґрунті травостою містяться на глибині від 20 до 60 см, то швидкість їхньої низхідної міграції є незначною, що підтверджує погану розчинність хлорорганічних пестицидів у водному середовищі. Необхідно врахувати й можливість сорбції пестицидів твердою фазою ґрунту. Пестициди сорбовані ґрунтовими частинками мають більшу стійкість до розкладу і менш токсичні, ніж у ґрунтовому розчині.

Загалом вміст цих хлорорганічних екологонебезпечних пестицидів є набагато меншим від ГДК, що дає підстави не враховувати їхнього впливу на ензиматичну активність ґрунту старосіяних травостоїв та інші біотичні процеси.

У другому досліді серед досліджуваних дев'яти варіантів польової сівозміни (табл. 3), по-різному насичених засобами хімізації і пестицидним навантаженням, не

виявлено залишкових кількостей симазину, пропазину й атразину в орній та підорній верствах ґрунту.

Таблиця 2

Вміст залишкових кількостей пестицидів у темно-сірому опідзоленому ґрунті агроєкологічного полігона – старосіяного травостою (0 – не виявлено)

Варіанти	Глибина, см	Пестициди, мкг/кг							
		симтриазинові				хлорорганічні			
		пропазин	атразин	симазин	α -ГХЦГ	β -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	4,4-ДДТ	4,4-ДДЕ
Контроль (без добрив)	0–20	0	0	0	0	3,34	0	0	0
	20–40	0	0	0	0	0	0	0	0
	40–60	0	0	0	0	0	0	13,5	0
P ₉₀ K ₁₂₀	0–20	0	0	0	0	0	0	0	0
	20–40	0	0	0	1,23	0	0	0	0
	40–60	0	0	0	0	0	0	3,14	0
N ₂₄₀₍₆₀₊₆₀₊₆₀₊₆₀₎ P ₉₀ K ₁₂₀	0–20	0	0	0	0	1,56	0	0	0
	20–40	0	0	0	4,75	0	0	3,54	0
	40–60	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂₄₀₍₀₊₃₀₊₉₀₊₁₂₀₎ P ₉₀ K ₁₂₀	0–20	0	0	0	0	0,86	0	0	0
	20–40	0	0	0	0	0	0	0	0
	40–60	0	0	0	0	0	0	7,24	0
ГДК (мкг/кг)		200	500	200	100	100	100	100	100

Не виявлено також стійких ізомерів ГХЦГ в орному ґрунті, тоді як у ґрунті травостоїв простежувалися їхні слідові кількості (див. табл. 2).

Інсектицид ДДТ в незначних кількостях (10–51 мкг/кг) виявлений у ґрунті контрольного варіанта і варіанта, де застосовували тільки вапнування, а також в орній верстві варіанта 1,5 NPK+20 т/га гною+1,5 н. CaCO₃. Причини збереження залишкових кількостей екоотоксиканта не пов'язані із застосуванням тих чи інших засобів хімізації, оскільки на подібних за хімізацією варіантах дослідів залишків пестициду не виявлено. У дещо більших кількостях (6,8–25,0 мкг/кг) в ґрунті орної верстви трапляється галогенпохідна фенолів – ДДЕ, яка не виявлена у ґрунті травостоїв. У контролі і в разі застосування менших доз мінеральних добрив і меліорантів (варіанти 1–7) вміст її залишків у підорному шарі у 1,8–21,6 рази більший, ніж в орній. Особливо багато ДДЕ у ґрунті підорної верстви варіанта, де довготривало застосовували тільки гній – 70 т/га за ротацію сівозміни. Зі збільшенням норм мінеральних добрив і вапна вміст залишкових кількостей ДДЕ у підорній верстві ґрунту зменшувався і не відрізнявся від значень в орній верстві. Тільки у ґрунті варіанта 18, де застосовували 1,5 NPK+1,5 н. CaCO₃, у ґрунті підорної верстви вміст ДДЕ був вищим, а хроматографічний пік гострим, як і в контролі. За окремими винятками (варіанти 1 і 18), всі хроматографічні піки ДДЕ були широкими з незначним коливанням часу виходу (*R_f*). Це дає змогу припустити, що пестициди були у комплексах із якимись речовинами або в певних хімічних модифікаціях, що змінювали їхню адсорбційну здатність у системі газ–рідина.

Таблиця 3

Вміст залишкових кількостей пестицидів у ясно-сірому лісовому ґрунті орної і підорної верств агроекологічного полігона – довготривалого стаціонарного досліді Географічної мережі (після закінчення четвертої ротації сівозміни)

Варіанти	Верства, см	Вміст пестицидів, мкг/кг					Варіанти	Верства, см	Вміст пестицидів, мкг/кг				
		α -ГХЦГ	β -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	4,4-ДДЕ	4,4-ДДТ			α -ГХЦГ	β -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	4,4-ДДЕ	4,4-ДДТ
1	0–20	0	0	0	22,7	17,2	13	0–20	0	0	0	25,0	0
	20–40	0	0	0	56,8	10,3		20–40	0	0	0	20,4	0
2	0–20	0	0	0	13,6	11,3	15	0–20	0	0	0	15,9	13,7
	20–40	0	0	0	295,4	51,7		20–40	0	0	0	12,5	0
3	0–20	0	0	0	6,9	0	16	0–20	0	0	0	20,4	0
	20–40	0	0	0	27,2	0		20–40	0	0	0	20,4	0
6	0–20	0	0	0	6,8	0	18	0–20	0	0	0,65	18,1	0
	20–40	0	0	0	12,5	0		20–40	0	0	0	42,1	0
7	0–20	0	0	0	8,0	0	ГДК	100		100		100	
	20–40	0	0	0	13,6	0							

Зазначимо, що лише в одному випадку (варіант 2) вміст ДДЕ у ґрунті перевищував показник ГДК у 2,9 рази. На наш погляд, різниця у залишкових кількостях пестицидів у ґрунті пов'язана з різною інтенсивністю функціонування системи ґрунт-рослина і відповідним винесенням їх із рослинницькою продукцією, а також з фізико-хімічними умовами ґрунтового середовища, зміненими засобами агроменеджменту.

З'ясовано також, що відновлення втраченої екологічної якості ґрунту, внаслідок забруднення 4,4-ДДЕ найефективніше відбувається за вмісту гумусу 1,7–2,0%, але на фоні застосування 40 т/га підстилкового гною і мінеральних добрив у нормі $N_{70}P_{90}K_{90}$. Підвищення вмісту органічної речовини у ґрунті шляхом внесення підстилкового гною збільшує вміст аніонних поверхнево-активних речовин у 1,5 рази, що є важливим чинником регулювання процесу деструкції ксенобіотиків. У разі збільшення норми мінеральних добрив до $N_{135}P_{90}K_{90}$ ефективність рекультивациі зменшується, що свідчить про збільшення вмісту 4,4-ДДЕ від 6,8–6,9 до 15–20 мкг/кг ґрунту. Високий поживний мінеральний фон сповільнює деструкцію ДДТ і його метаболітів. Процес рекультивациі забруднених ДДТ ґрунтів також уповільнюється за низького вмісту гумусу <1,5%. У разі низького і середнього рівня забезпечення мінеральним азотом, коли не вносили азотних добрив або вносили 70 кг/га, простежується добре виражена обернена залежність між вмістом органічної речовини і вмістом 4,4 – ДДЕ (коефіцієнт кореляції становить $r = -0,91$). Важливо, що за низького мінерального фону поживних речовин навіть незначне збільшення вмісту органічної речовини від 1,4 до 1,7 % зумовило зменшення вмісту 4,4-ДДЕ у 3,3 рази.

Отже, більш ніж 35-річне застосування пестицидів в еугемеробних екосистемах не зумовило суттєвого забруднення ґрунтів цими засобами хімічного захисту рослин, незважаючи на їхню високу персистентність. У разі екологічної оцінки пестицидного забруднення ґрунтів передусім необхідно визначати 4,4 ДДЕ й обов'язково його вміст за профілем ґрунту. З'ясовано, що вплив засобів агроменеджменту на інтенсивність деструкції ДДТ, зокрема вапнування кислого ясно-сірого лісового ґрунту із розрахунку однієї норми за гідролітичною кислотністю, сприяє зменшенню пестицидного забруднення ґрунту, але вдвічі менший порівняно з застосуванням 40 т/га підстилкового гною. Отримані дані свідчать про важливу роль органічних добрив у рекультивациі забруднених персистентними хлорорганічними пестицидами ґрунтів агроекосистем.

Роботу виконано за проектом УНТЦ № 3200.

1. Беккер А.А., Агаєв Т.Б. Охрана и контроль загрязнения природной среды. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 286 с.
2. Добровольский Г.В., Гришина Л.А. Охрана почв. – М., 1985. – 224 с.
3. Емнова Е.Е., Кодрян В.А. Механизм антимикробного действия пестицидов // Взаимодействие пестицидов с микроорганизмами. – Кишинев, 1984. – С. 31–48.
4. Зубец Т.П. Микробиологическая и биохимическая активность почвы как показатель наличия в ней гербицидов и метаболитов // Превращение пестицидов и их метаболитов в почве. – Пущино, 1973. – С. 82–87.
5. Звягинцев Д.Г. Почва и микроорганизмы. – М., 1987. – 256 с.
6. Круглов Ю.В. Микробиологические аспекты применения гербицидов в сельском хозяйстве: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – М., 1984. – 28 с.
7. Эйхлер В. Яды в нашей пище. – М., 1986. – 214 с.
8. Alexander M. Biodegradation of chemicals of environmental concern // Science. – 1981. – Vol. 11. – N 4478. – P. 132–138.

9. *Domsch K.H.* Principles of pesticide-microbe interactions in soil // *Soil Biol. and Conserv. Biosphere.* –1984. – Vol. 1. – P. 179–184.
10. *Voets J.P., Meerschman P., Kerstraete W.* Soil microbiological and biochemical effects of long term atrasine application // *Soil Biol. Biochem.* –1974. – Vol. 4. – P. 42–47.

RESIDUAL QUANTITIES OF PESTICIDES IN SOILS OF HEMEROBIC ECOSYSTEMS AS THE INDICATOR OF THEIR ECOLOGICAL QUALITY

Z. Hamkalo

*Ivan Franko National University of Lviv,
P. Doroshenko Str., 41, UA – 79000 Lviv, Ukraine*

For an estimation of ecological soil quality to determine the content in her of pesticides it is necessary, which one negatively influence on of edaphic comfort and also quality of agricultural production. In work, with usage of gas-liquid chromatography, the residual contents of simtriazin and clororganic pesticides in light grey and dark grey soils of ecosystems of a different degree hemerobic is determined, in which one these drugs were widely used. More than 35-th years usage of pesticides in euhemerobic ecosystems has not resulted to essential pollution by these drugs, despite of their high persistently.

Key words: residual quantities of pesticides, soil, hemerobic ecosystems, ecological soil quality.

Стаття надійшла до редколегії 06.09.2006
Прийнята до друку 27.09.2006