

МІГРАЦІЯ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У ГРУНТОВИХ ВОДАХ ПІВДНЯ БАХМУТСЬКОЇ УЛОГОВИНИ

Розглянуто міграцію хлорорганічних пестицидів у ґрунтових водах, що здійснюється в процесі загального масоперенесення в зоні гіпергенезу Бахмутської улоговини. Визначено деякі з основних параметрів розповсюдження пестицидів у системі «ґрунт – вода» (хімічний склад води, гранулометричний та мінеральний склад ґрунтів і т. ін.) та накопичення їх на геохімічних бар'єрах.

У процесі польових досліджень процесів міграції пестицидів у суглинисто-супісчаних ґрунтах встановлено стійку закономірність збільшення їх концентрацій з підвищенням температури ґрунтових вод.

Встановлено, що інтенсивність молекулярної дифузії пестицидів збільшується зі збільшенням пористості ґрунтової системи, вологості ґрунтів, підвищенням температури.

Виявлено циклічність міграції хлорорганічних пестицидів у ґрунтових водах, що обумовлюється фізико-хімічними властивостями ґрунту, самих хлорорганічних пестицидів та сорбційно-десорбційними процесами, які відбуваються в системі «ґрунт-вода».

Ключові слова: пестициди, ґрунти, ґрунтові води, сорбційно-десорбційні процеси, молекулярна дифузія.

А. Е. Потапенко. МИГРАЦИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ ЮГА БАХМУТСКОЙ КОТЛОВИНЫ. Рассмотрена миграция хлорорганических пестицидов в грунтовых водах, происходящая в процессе общего массопереноса в зоне гипергенеза Бахмутской котловины. Определены некоторые из основных параметров распространения пестицидов в системе «грунт-вода» (химический состав воды, гранулометрический и минеральный состав ґрунтов и т. д.) и накопление их на геохимических барьерах.

В процессе полевых исследований процессов миграции пестицидов в суглинисто-супесчаных ґрунтах установлена устойчивая закономерность увеличения их концентрации с повышением температуры ґрунтовых вод.

Установлено, что интенсивность молекулярной диффузии пестицидов увеличивается с увеличением пористости ґрунтовой системы, влажности ґрунтов, повышением температуры.

Выявлена цикличность миграции хлорорганических пестицидов в грунтовых водах, обуславливаемая физико-химическими свойствами ґрунтов, самих хлорорганических пестицидов и сорбционно-десорбционными процессами, которые происходят в системе «грунт-вода».

Ключевые слова: пестициды, ґрунты, ґрунтовые воды, сорбционно-десорбционные процессы, молекулярная диффузия.

Актуальність. Хлорорганічні пестициди (інсектициди, акарициди і фунгіциди) широко застосовують для боротьби зі шкідниками зернових, зернобобових, технічних і овочевих культур, лісонасаджень, плодкових дерев і виноградників, а також використовують у медичній і ветеринарній санітарії для знищення зоопаразитів і переносників різних хвороб.

Хлорорганічні пестициди є галоїдними формами багатоядерних циклічних вуглеводнів (ДДТ і його аналоги), циклопарафінів (ГХЦГ та його аналоги), сполук дієнового ряду (альдрин, дильдрин, гексахлорбутадиєн, гептахлор, ділор), терпенів (ПХП і ПХК), бензолу та інших. Інтенсивність розчинності пестицидів у воді є зворотньою до ступеня її мінералізації (рис. 1).

Основним середовищем міграції хлорорганічних сполук у літосфері є ґрунтові води, швидкість і векторальні показники руху яких визначаються будовою і структурою фільтраційних полів, що утворилися на території застосування пестицидів [2, 3, 6, 13, 14]. Концентрація пестицидів у процесі міграції в основному відбувається на сорбційних геохімічних бар'єрах, де сорбентами є позитивно заряджені колоїди ґрунтів, катіони природних вод та коренева система рослин (дерев, кущів, трави і т. ін.).

Важливо відзначити, що при переході пестицидів з водного розчину в різні ланки біологічного ланцюга їх концентрація через постійне на-

копичення може збільшуватися в сотні і тисячі разів.

Оскільки фільтраційні поля на сільськогосподарських зрошувальних територіях є основними накопичувачами цих небезпечних для організму людини сполук, вивчення геохімічних особливостей міграції і акумуляції пестицидів у ґрунтових мінерально-водяних системах є дуже актуальною проблемою.

Історія досліджень проблеми. У різні роки проблемі міграції та концентрації пестицидів у ґрунтових водах присвячено роботи багатьох дослідників з різних країн світу: S. R. Skott, R. E. Phillips (США, 1972), S. U. Khan, A. Gustafson, P. Boochs (Європа, 1970-1980), S. L. Chipra, B. V. Goel (Індія, 1971). У колишньому СРСР цій проблемі було присвячено наукові праці С. Аріпова (1970-1980), Ц. Бобовнікова (1980), Н. Виру (1977), Г. Головкина (1976), В. Самойленка (1970-1980), Є. Моложанової Є. (1976), С. Найштейн (1973) та багатьох інших.

В Україні проблему міграції пестицидів вивчали Осокіна Н. П. (1990-2006), Митропольський А. І. (2006), Наседкін Є. І. (2006) та інші.

Геохімічні бар'єри, що сприяють накопиченню пестицидів у геохімічній системі «ґрунт - вода» описано у наукових працях Г. Головкина, Л. Воловніка (1976) та ін. Проте, з'явилися нові дані про особливості міграції та накопичення пести-

цидів у приповерхневій зоні літосфери, що і обумовило написання цієї статті.

Методика досліджень. Методика досліджень пестицидів у геохімічній системі «грунт - вода» ґрунтується на відомих рекомендаціях, що розробили О. Івахненко, Є. Спину, Л. Іванова, О. Моложанова, Р. Сова, К. Врочинський, С. Найштейн та ін. Вони стосуються відбору та хімічного аналізу ґрунтових вод з подальшою інтерпретацією отриманих результатів. Існуючі методики передбачають польовий відбір проб та їх аналіз у лабораторії. Найчастіше визначення пестицидів проводиться методом газової хроматографії. Метод заснований на вилученні пестицидів з досліджуваної проби органічними розчинниками з подальшим очищенням на хроматографічній колонці із силікагелем АСК і визначенням їх вмісту на газовому хроматографі з детектором із захоплення електронів [9].

Виклад основного матеріалу. Міграція хлороорганічних пестицидів у ґрунтових водах здійснюється в процесі загального масоперенесення в зоні гіпергенезу. Основними факторами при цьому є конвекція інфільтраційних вод та дифузійно-дисперсійне розсіювання. Окрім того, значення мають такі механізми, як термо- і біодифузія та осмотичні явища [12].

Перенесення хлороорганічних пестицидів фільтраційними потоками здійснюється за відомим законом Дарсі, а дифузійно-дисперсне розсіювання цієї речовини обумовлюється тепловим рухом молекул, іонів та атомів і регулюється в системі «грунт-вода» величинами початкових і кінцевих концентрацій [12]. У підземній гідросфері цей гідродинамічний процес має назву молекулярної дифузії, яка принципово відрізняється від конвективного дифузійно-дисперсійного розсіювання. Цей процес є спонтанним і відбувається лише в одному напрямку [5].

У гетерогенних системах, до яких належать ґрунти, молекулярна дифузія може відбуватися у рідинній, газовій та твердій фазах як самостійно, так і супроводжуючи конвективне перенесення речовини. Молекулярна дифузія пестицидів інтенсифікується зі збільшенням вологості ґрунтів, що є дуже важливим фактором даного процесу. Особливо це стосується її пароподібної форми [16].

В процесі польових дослідно-методичних робіт автором встановлено, що інтенсивність молекулярної дифузії пестицидів збільшується зі збільшенням пористості ґрунтової системи, вологості ґрунтів, а також з підвищенням температури середовища [10], на що вказують і інші автори [17-19]. Проте, значущість молекулярної дифузії для міграції агрохімікатів, включно з пестицидами у підземній гідросфері і, як наслідок –

забруднення ними ґрунтових вод - слід враховувати лише на невеликих відстанях від джерела забруднення [2]. У той же час роль молекулярної дифузії може виявитися досить суттєвою при розрахунках переміщення фронту забруднення на великі відстані, які обчислюються кілометрами [8]. При цьому передбачається, що дифузійними механізмами забезпечується масообмін між наскрізними і тупіковими порами у ґрунтах, а також між проникними і слабкопроникними шарами мінеральної речовини. При цьому у перших дифузія гальмує розповсюдження пестицидного забруднення, а у других – навпаки – прискорює їх. Така модель є універсальною для гетерогенних (тріщинно-порових та шаруватих) ґрунтів [11].

У приблизно однорідних за структурою і текстурою ґрунтах водна міграція пестицидів відбувається у відповідності до відомої схеми конвективно-дифузійного масоперенесення, де роль молекулярних механізмів є суттєвою лише за малих швидкостей фільтрації. Натомість, у випадку великих фільтраційних швидкостей, пріоритетними є процеси гідродисперсії, які за зовнішніми ознаками нагадують дифузійне розсіювання [2,8].

Полігон з моніторингових досліджень автора розташований на території Донецької дослідної станції садівництва, яка геологічно приурочена до південного крила Бахмутської улоговини Донецької складчастої структури. Він знаходиться на лівому терасованому заплавному схилі р. Бахмутка, що є правою притокою р. Сіверський Донець. Відклади четвертинного віку представлені елювієм, делювієм і алювієм від нижнього до сучасного відділів (Q_I-Q_{IV}) потужністю від перших до 15-20 метрів.

Аналіз проб четвертинних ґрунтів, проведений у лабораторії станції садівництва, дозволив визначити склад самих верхніх горизонтів четвертинних осадів. Усі проби характеризуються як «чорнозем звичайний», що залягає на лесоподібному суглинку, склад компонентів якого наведено у таблиці 1.

Механічний склад ґрунтів відзначається стійкою перевагою пилуватих часток, вміст яких складає 10,3-76,5%. Вміст глинистих часток - 5,3-58,2 %, а піщаних-від 1,45 до 73,1 %. Пористість суглинків – 38 %.

У четвертинних відкладеннях сформувався витриманий за площею і постійний у часі горизонт ґрунтових вод, що залягає на червоно-бурих глинах і щільних суглинках. На деяких молодих терасах глини відсутні і лесоподібні водоносні породи підстилаються алювіальними пісками, у яких відбувається вільна фільтрація інфільтраційних вод, основну роль у формуванні режиму яких на території досліджень відіграють атмос-

Середній вміст складових ґрунту на території досліджень
(за даними Донецької дослідної станції садівництва, 2006 р.)

Горизонт, см	pH	NO ₃ мг/кг	N лужно-гідролізований, мг/кг	P ₂ O ₅ мг/100г ґрунту	K ₂ O мг/100г ґрунту	Гумус, %	CaCO ₃ %
0 - 20	7,2	103,6	211,4	0,79	25,5	6,22	-
20 - 40	7,45	77,9	116,2	0,66	24,0	5,47	-
40 - 60	7,75	47,3	112,0	0,46	18,9	3,92	1,98
60 - 80	7,90	40,5	96,6	0,39	17,5	2,49	5,19
80 - 100	7,95	35,6	81,2	0,33	17,0	1,74	14,89

ферні опади.

Ґрунтові води приурочені до еолово-делювіальних, а місцями й до алювіальних відкладів четвертинного віку, які представлені неоднорідними, переважно середніми та легкими лесоподібними суглинками з прошарками супісків. Коефіцієнти фільтрації - від 0,008 до 0,069 м/добу. Загальний хімічний склад цих вод – гідрокарбонатний сульфатний, сульфатно-гідрокарбонатний (магнієвий, натрієвий, кальцієвий). Мінералізація їх коливається у межах 0,7-3,6 г/дм³ за середньої 0,8-1,5 г/дм³. За концентрацією вод-

невих іонів ґрунтові води характеризуються як нейтральні або слабколужні (pH 6,6 - 8,25).

У процесі польових досліджень нами виявлено стійку залежність збільшення їх концентрацій з підвищенням температури ґрунтових вод, що є свідченням інтенсифікації їхньої міграції (рис. 1). Цікавою особливістю є також коливання концентрацій пестицидів (*C*, мг/дм³) у ґрунтових водах в залежності від інтенсивності інфільтраційного живлення ґрунтів (*I*) у різні пори року (рис. 2).

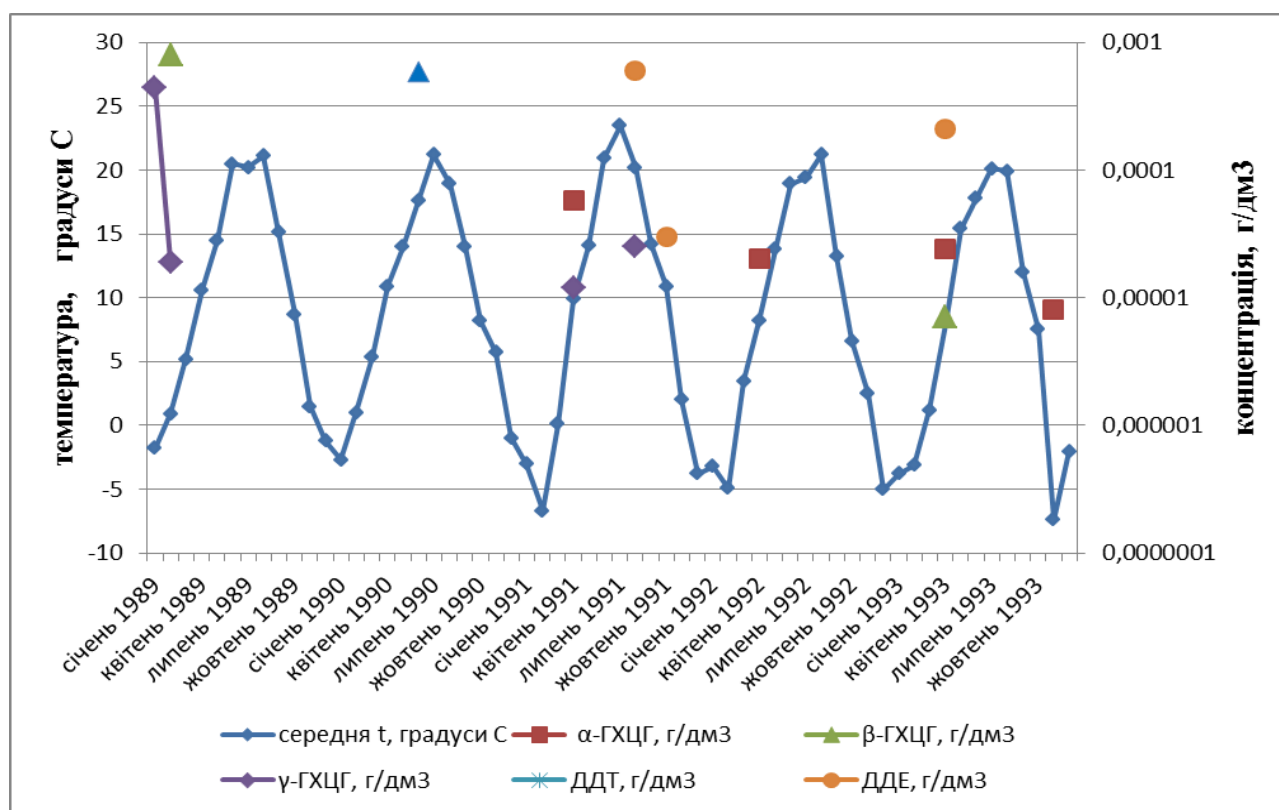


Рис. 1. Концентрації пестицидів у ґрунтових водах в залежності від температури

Простежується також циклічність міграції хлорорганічних пестицидів у ґрунтових водах, яка обумовлена не лише режимом їх застосування, властивостями ґрунту і самих хлорорганічних пестицидів (для яких характерна висока персистентність та кумулятивність), а й сорбційно-

десорбційними процесами що відбуваються в системі «ґрунт-вода».

Сорбція, що є характерною для неполярних пестицидів хлорорганічної групи, обумовлюється електростатичною взаємодією їх молекул з іонами водню – протонуванням [4, 20, 21]. Великі

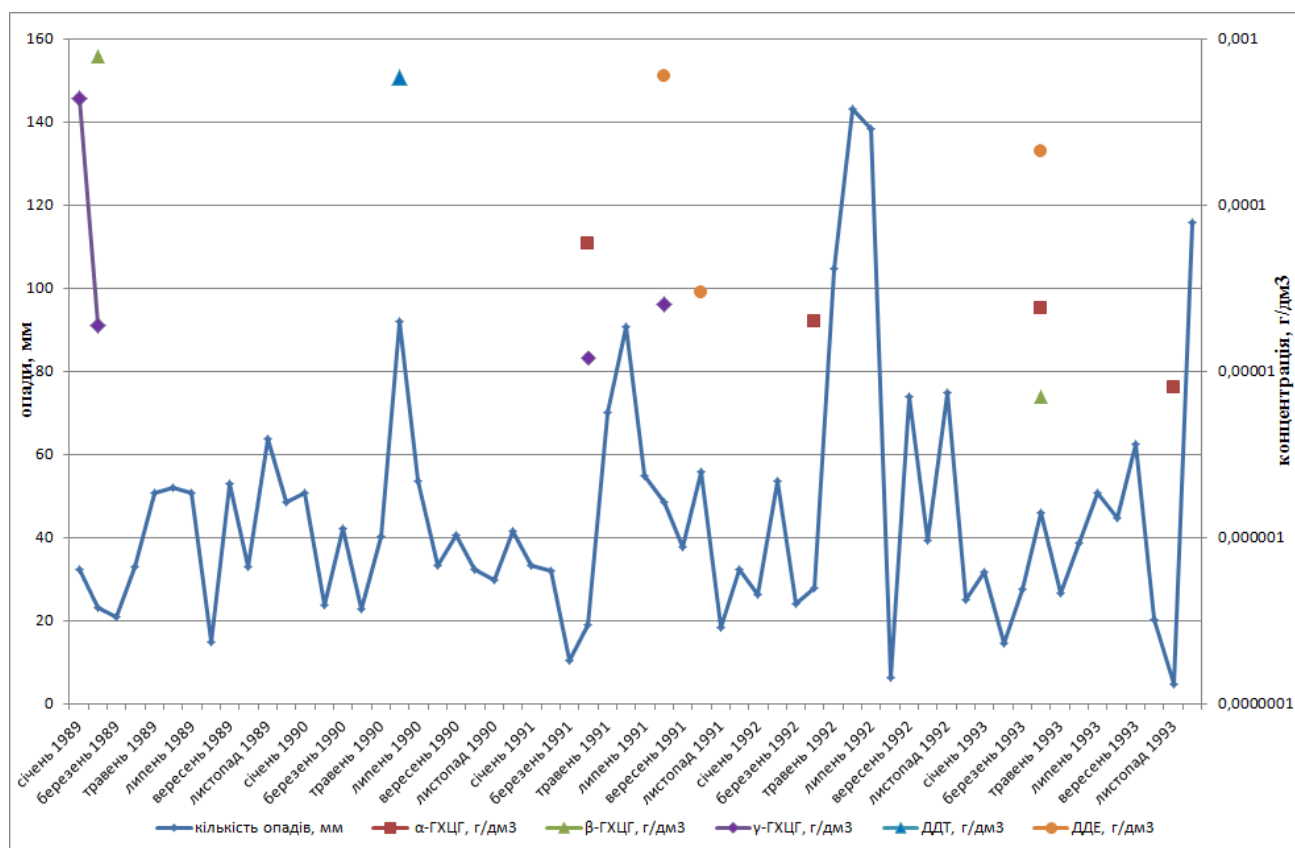


Рис. 2. Коливання концентрацій пестицидів у ґрунтових водах території дослідження в залежності від кількості опадів

розміри гідратованих молекул хлорорганічних пестицидів потребують високих витрат енергії для міжпакетної сорбції (абсорбції), тому адсорбцією, що здійснюється переважно на поверхні глинистих мінералів, обумовлюється конкуренція сорбційних зв'язків (за місце на поверхні мінералів) з водою. Саме тому зі збільшенням вологості ґрунтів об'єми сорбційних процесів зменшуються і відбувається часткова десорбція та міграція хлорорганічних пестицидів [4].

Експериментально доведено, що найсильнішими конкурентами пестицидів у змаганні за сорбційні зв'язки з ґрунтом є навіть не молекули води, а дисоційовані в ній катіони, конкурентноздатність яких зростає у ряді $H < Ca = Mg < Na$ [4, 12, 22]. Це може бути основою для обґрунтування припущення автора, що хлорорганічні пестициди найбільше сорбуються відкладами, які вміщують прісні води.

На міграцію пестицидів впливає гранулометричний склад сорбентів, що обумовлений, головним чином, їх питомою адсорбційною поверхнею [1, 19, 20, 22, 23]. Ряд активності сорбентів характеризується відносними (до фіксованого в пісках) значеннями коефіцієнта розподілу

($\beta=C/N$). Він може бути представлений у такій послідовності: пісок ($\beta=1$) < супісок (0,4-0,5) < пилуватий суглинок (0,35-0,45) < суглинок (0,25-0,3) < глина (0,1- 0,15) < донні мули (0,1-0,15) < органічні ґрунти (0,05-0,15) < перегній (0,01-0,03). При цьому у більшості випадків фіксується більш ніж трьохразове перевищення сорбційної здатності ДДТ та γ -ГХЦГ суглинками в порівнянні з супісками та майже в 10 разів – у порівнянні з пісками [12].

Висновки

1. Встановлено, що міграція хлорорганічних пестицидів у ґрунтових водах визначається фізико-хімічними параметрами у системі «ґрунт – вода» (хімічний склад води, гранулометричний та мінеральний склад ґрунтів та ін.).

2. Виявлено, що концентрація хлорорганічних пестицидів відбувається на сорбційно - десорбційних геохімічних бар'єрах, які утворюються у системі «ґрунт–вода».

3. Експериментально доведено, що концентрації пестицидів у ґрунтових водах знаходяться у прямій залежності від їх температури та кількості атмосферних опадів.

Література

1. Арипов, С. А. О миграции пестицидов в зоне аэрации и влиянии их на загрязнение грунтовых вод [Текст] / С. А. Арипов // В кн. Гидрогеология ноосферы, вып. 1. – Ташкент: САИГИМС, 1976. – С. 42–48.

2. Бочевер, Ф. М. Защита подземных вод от загрязнения [Текст] / Ф. М. Бочевер, Н. Н. Лапишин, А. Е. Орадовская. – М.: Недра, 1979. – 254 с.
3. Веригин, Н. Н. Нагнетание вяжущих растворов в горные породы [Текст] / Н. Н. Веригин // Известия АН СССР, отд. тех. наук, 1952. – № 5. – С. 174–187
4. Головкин, Г. В. Сорбция пестицидов компонентами почв [Текст] / Г. В. Головкин, Л. Л. Воловник // Химия в сельском хозяйстве. – 1976. – № 9. – С. 48–57.
5. Голубев, В. С. Гетерогенные процессы геохимической миграции [Текст] / В. С. Голубев, А. А. Гарибянц. – М.: Недра. – 1968. – 192 с.
6. Корсунская, Л. П. Влияние плотности и скорости фильтрации на параметры массопереноса в почвах [Текст] / Л. П. Корсунская, Е.В. Шейн // Весник МГУ, сер. 17. Почвоведение. – 2001. – №2. – С. 37-43.
7. Левич, В. Г. Физико-химическая гидродинамика [Текст] / В. Г. Левич. – М.: АН СССР. – 1952. – 538 с.
8. Мироненко, В. А. Охрана подземных вод в горнодобывающих районах [Текст] / В. А. Мироненко, В. Г. Румынин, В. К. Учаев. – Л.: Недра. – 1980. – 320 с.
9. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде [Текст]: Справочное издание / под ред. М. А. Клисенко. – М.: Колос. – 1983. – 304 с.
10. Потапенко, Г. Є. Вміст пестицидів у підземних водах та ґрунтах Донеччини [Текст] / Г. Є. Потапенко // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. – № 1084. – 2013. – С. 233–236.
11. Рошаль, А. А. О миграции подземных вод в слоистых пластах [Текст] / А. А. Рошаль, В. М. Шестаков. – Труды ВСЕГИНГЕО. – Вып. 14. – М., 1969. – С. 43–56.
12. Самойленко, В. Г. К прогнозированию загрязнения грунтовых вод сельскохозяйственными химикатами [Текст] / В. Г. Самойленко. – В кн. Труды X симпозиума международной ассоциации гидрогеологов. Вильнюс, 10-15 июля 1979. – М.: Недра. – С. 294-296.
13. Фрид, Ж. Загрязнение подземных вод [Текст] / Ж. Фрид. – М.: Недра, 1981. – 304 с.
14. Anderson, M. P. Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems [Text] / M. P. Anderson // CRS Critical Reviews in Environmental Control. – 1979. – № 11. – 156 p.
15. Boochs, P. W. Einflu der Sorption suf Transportvorgange im Grundwasser [Text] / P. W. Boochs // Dentasche Cowaserkandliche Mitteilugen. – 1977. – Vol. 21, № 3. – P. 60–65.
16. Phillips, R. E. Diffusion of herbicides in the adsoerbed phase [Text] / R. E. Phillips, H. D. Skott, R. F. Paetzold // Soil Science Societi of America Proceedings. – 1974. – V. 38, № 4. – P. 558–562.
17. Gustafson, A. Lackage av kvave fran aker till grundvatter [Text] / A Gustafson // Nord Jordbrugsforks. – 1978. – № 1. – P. 133–154.
18. Skott, S. R. Diffusion of selective herbicides in soil [Text] / S. R. Skott, R. E. Phillips // Soil Science Society of America Proceedings. – 1972. – V. 36, № 5. – P. 714–719.
19. Rao, P. S. Adsorption and movement of selected pesticides at nigh consentrations in soils [Text] / P. S. Rao, J. M. Davidson // Natur. Res. – 1979. – № 4. – P. 375–380.
20. Khan, S. U. The interaction of organic matter with pesticide [Text] / S. U. Khan // Soil Organic Matter. – Amsterdam. – 1978. – P. 135–171.
21. Pierce, P. H. Pesticide adsorption in soils and sediments [Text] / P. H Pierce, C. E. Olney, C.T. Felbeck // Environmental Letters. – 1971. – № 2. – P. 157–172.
22. Chipra, S. L. Studies in the adsorption and leaching of lindane on soils [Text] / S. L. Chipra, B. B. Goel // Indian Journal of Applied Chemistry. – 1971. – V. XXXIV, № 6. – P. 265–272.
23. Spenser, W. F. Movement of DDT and its derivatives into the atmosphere [Text] / W.F. Spenser // Residue Reviews. – 1975. – № 91. – P. 117–123.