

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ АГРОТЕХНОЛОГІЙ ТА ЕКОЛОГІЇ
КАФЕДРА ЕКОЛОГІЇ**

Допускається до захисту
«_____» _____ 2021 р.

Зав. кафедри _____
(підпис)

к.б.н., доцент П.Р. Хірівський
наук. ступ., вч. зв. (ініціали та прізвище)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Бакалавр
(рівень вищої освіти)

на тему: «Особливості міграції хлороорганічних пестицидів у довкіллі»

Виконала: студентка групи Еко-41

спеціальності 101 «Екологія»

Лоїк Ярина Василівна

Керівник: Іванків М.Я. _____

Консультант: Ковальчук Ю.О. _____

Дубляни 2021

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний аграрний університет
Факультет агротехнологій та екології
Кафедра екології
Рівень вищої освіти «Бакалавр»
Спеціальність 101 «Екологія»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Завідувач кафедри _____
доцент, к.б.н. Хірівський П.Р.
« _____ » _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на кваліфікаційну роботу
студентки Лоїк Ярини Василівни

1. Тема роботи: «Особливості міграції хлорорганічних пестицидів у довкіллі»
Затверджена наказом по університету № _____ від « _____ » 20__ р.

2. Строк подання студентом закінченої дипломної роботи 14 травня 2021 року

3. Вихідні дані для кваліфікаційної роботи

Літературні джерела, фізико-географічна та кліматична характеристика району проведення досліджень, методики виконання досліджень

4. Перелік питань, які необхідно розробити (наводиться зміст, який містить пункти і підпункти усіх розділів)

Вступ

Розділ 1 Огляд літератури

1.1. Міграція пестицидів в ґрунті як найбільша загроза екологічної безпеки

1.2. Формування ксенобіотичного профілю біоценозу

1.3. Персистування і деструкція токсикантів у довкіллі

1.4. Стійкі хлорорганічні пестициди – пріоритетні забруднювачі агроecosystem

Розділ 2 Умови, об'єкти та методика досліджень

2.1. Ґрунтово-кліматичні та географічні умови території досліджень

2.2. Об'єкти, умови та методика проведення польових досліджень

Розділ 3 Результати дослідження

3.1. Екотоксикологічне обстеження ґрунтового покриву едафотопу недіючого складу мінеральних добрив та пестицидів

3.2. Міграція та акумуляція хлорорганічних забруднень за профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту

3.3. Характер розподілу стійких органічних ксенобіотиків у ґрунтах та їх трансформація

Розділ 4 Охорона праці

4.1. Аналіз небезпечних і шкідливих факторів при роботі з отрутохімікатами

4.2. Безпека в надзвичайних ситуаціях. Хімічне отруєння

Зробити висновки за результатами проведених досліджень

Сформуувати список використаних джерел

5. Перелік графічного матеріалу (подається конкретний перерахунок аркушів з вказуванням їх кількості)

6. Консультанти з розділів:

Роз-діл	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата		Відмітка про виконання
		завдання видав	завдання прийняв	
1,2,3	Іванків М.Я., доцент кафедри екології			
4	Ковальчук Ю.О., доцент кафедри управління проектами та безпеки виробництва АПК			

7. Дата видачі завдання 01 вересня 2020 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту	Строк виконання етапів проекту	При-мітка
1	Написання вступу та розділу “Огляд літератури”	01.09.20– 29.11.20	
2	Написання розділу “Умови, об’єкти та методика досліджень”	30.11.20– 15.01.21	
3	Написання розділу “Результати досліджень”	16.01.21– 15.04.21	
4	Написання розділу “Охорона праці”, формулювання висновків, оформлення списку використаних джерел	16.04.21– 14.05.21	

Студент _____
(підпис)

Керівник кваліфікаційної
роботи _____ Іванків М.Я.
(підпис)

УДК 631.95:631.45:632.95

Особливості міграції хлорорганічних пестицидів у довкіллі. Кваліфікаційна робота. Лоїк Я.В. Кафедра екології. Дубляни, Львівський НАУ, 2021.

48 ст. текст. част., 6 табл., 14 рис., 40 джерел

На основі проаналізованих літературних джерел, зокрема дисертаційних робіт, охарактеризовано проблему накопичення залишкових кількостей пестицидів у ґрунтах на території санітарно-захисної зони агрохімікатів. У результаті тривалого та безгосподарського поводження з пестицидами навколо цих складів утворились забруднені токсичними речовинами, у тому числі і стійкими органічними забруднювачами, зони. Вміст пестицидів у ґрунтах таких ділянок в десятки, а іноді сотні раз перевищує гігієнічні нормативи. За рахунок вертикальної та горизонтальної міграції у ґрунті, водного та повітряного переносу токсиканти здатні надходити до сільськогосподарської продукції та організму людини.

Проведення локального кризового моніторингу зон, забруднених стійкими органічними забруднювачами є надзвичайно важливим та актуальним. Основним завданням екотоксикологічного моніторингу агроєкосистем є дослідження ступеня забруднення сільськогосподарських земель та продуктів рослинництва і тваринництва залишками пестицидів та їх метаболітів, особливо найнебезпечніших для людського організму; вивчення процесів детоксикації й міграції токсикантів у компонентах агроєкосистем (у ґрунті та рослинах); визначення зон підвищеного ризику за забрудненням високими концентраціями персистентних пестицидів; прогнозування ступеня забруднення екосистем з урахуванням багаторічних спостережень та запобігання погіршення їхньої якості. В результаті проведення такого моніторингу отримана інформація дасть можливість прийняти необхідні важливі рішення, спрямовані на зменшення негативного впливу органічних ксенобіотиків на живі організми та розроблення методів ремедіації забруднених пестицидами ґрунтів і одержання високої якості сільськогосподарської продукції.

ЗМІСТ

	ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1	ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1	Міграція пестицидів в ґрунті як найбільша загроза екологічної безпеки	8
1.2	Формування ксенобіотичного профілю біоценозу	10
1.3	Персистування і деструкція токсикантів у довкіллі	12
1.4	Стійкі хлорорганічні пестициди – пріоритетні забруднювачі агроecosystem	14
РОЗДІЛ 2	УМОВИ, ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	17
2.1	Ґрунтово-кліматичні та географічні умови території досліджень	17
2.2	Об’єкти, умови та методика проведення польових досліджень	19
РОЗДІЛ 3	РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ	24
3.1	Екотоксикологічне обстеження ґрунтового покриву едафотопу недіючого складу мінеральних добрив та пестицидів	24
3.2	Міграція та акумуляція хлорорганічних забруднень за профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту	30
3.3	Характер розподілу стійких органічних ксенобіотиків у ґрунтах та їх трансформація	33
РОЗДІЛ 4	ОХОРОНА ПРАЦІ	40
4.1	Аналіз небезпечних і шкідливих факторів при роботі з пестицидами	40
4.2	Безпека в надзвичайних ситуаціях. Хімічне отруєння	41
	ВИСНОВКИ	43
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	44

ВСТУП

Актуальність теми. На даний час однією з глобальних проблем людства є забезпечення населення нашої планети екологічно чистими і якісними продуктами харчування. Забруднення навколишнього середовища (повітря, води, ґрунтів) токсикантами різного походження стало на заваді вирощування і заготівлі продовольчої сировини рослинного і тваринного походження для виготовлення високоякісної продукції. Це пов'язано з тим, що токсиканти в понаднормовій кількості акумулюються в ґрунті, а особливо у кореневмісному горизонті. Екологічну загрозу спричинює поширення і накопичення стійких хлорорганічних пестицидів у загрозованих кількостях в окремих ланках трофічного ланцюга ґрунт-рослина-тварина-продукція-людина [5, 25, 5].

Надзвичайно гострою екологічною проблемою є напівзруйновані склади та сховища агрохімікатів, що містять залишки непридатних пестицидів та інших токсикантів, які під впливом зовнішніх факторів трансформувались у невпізнані токсичні суміші. Території та ґрунти навколо сховищ отрутохімікатів вкрай забруднені просяклими пестицидними препаратами. Це, як правило, прилегла до складу отрутохімікатів територія в радіусі аж до 500 метрів, яка ніким не доглядалась і донедавна практично у більшості випадків була безхозною. При цьому прилеглі території разом із сховищем хімікатів можуть складати від 0,5 до 8-10 гектарів родючої землі. Якщо враховувати, що таких складів в Україні декілька тисяч, то можна приблизно оцінити масштаби екологічного лиха, а це понад 10 000 гектарів, тобто близько 0,02 % від загальної площі держави [24, 35].

Без вирішення зазначених проблем неможливо очікувати на формування у майбутньому сталих агроєкосистем. В основі важливих стратегічних напрямів досягнення сталого розвитку агросфери повинен бути комплекс заходів, спрямованих на зниження забруднення біосфери токсичними речовинами, зокрема органічними ксенобіотиками. Тому дослідження міграції та акумуляції залишкових кількостей стійких хлорорганічних пестицидів у навколишньому природному середовищі та пошук шляхів зниження їх негативного впливу на довкілля є актуальними і становлять значний науковий та практичний інтерес.

Мета і завдання дослідження. Основною метою проведення нашого дослідження було вивчення особливостей вертикальної та горизонтальної міграції хлорорганічних пестицидів в ґрунті.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі завдання:

– провести екотоксикологічне обстеження ґрунтів санітарних зон недіючих складів агрохімікатів, встановити межі забруднених хлорорганічними пестицидами зон та оцінити ступінь хімічної деградації ґрунтів у контексті сталого розвитку агроєкосистем;

– з'ясувати особливості вертикальної міграції залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у профілі генетичних горизонтів темно-сірого опідзоленого ґрунту та визначити його акумулятивні властивості щодо досліджуваних токсикантів;

– дослідити процес трансформації та здатність до біонакопичення стійких органічних ксенобіотиків у ґрунтовому профілі в умовах тривалого полікомпонентного забруднення ґрунту.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Міграція пестицидів в ґрунті як найбільша загроза екологічної безпеки

Зараз багато дискусій ведеться з проблем забруднення навколишнього середовища, і це доводить, що зростає усвідомлення відповідальності за збереження природи та раціонального використання. Внаслідок нераціональної господарської діяльності людини, інтенсифікації видобутку та використання природних ресурсів відбувається істотне забруднення довкілля.

Діяльність людини найбільше впливає на стан літосфери, і основне навантаження відчуває її поверхневий шар – ґрунтовий покрив, один з головних природних компонентів, який визначає багато процесів, що відбуваються в біосфері, підтримує необхідний для збереження здоров'я людини стан навколишнього середовища.

Міграція або перенесення атомів елементів і природних сполук, на думку В.І. Вернадського, є однією з геохімічних закономірностей біосфери. В цей загальнопланетарний процес останнім часом залучаються також різноманітні ксенобіотичні речовини, штучно внесені в ландшафт, це відноситься і до пестицидів, продуктів їх перетворення та деструкції. Вважається, що саме процес міграції визначає різні наслідки для біосфери біоцидів та інших токсикантів (ландшафтної, регіональної і глобальної післядії). Міграцію можна охарактеризувати як комплекс процесів перерозподілу ксенобіотиків (і продуктів їх трансформації) в просторі і в часі. У процесі такого перерозподілу пестицид може трансформуватися в різноманітні продукти. Постійна вихідна сполука в сукупності з продуктами його трансформації зазвичай називають залишками пестицидів. В лабораторних дослідженнях поведінки пестицидів у навколишньому середовищі зазвичай окремо розглядають такі процеси, як метаболізм мікроорганізмами, переміщення в ґрунті, фоторозпаду на поверхні і в

пароподібному стані, випаровування з поверхонь рослин або ґрунту, поглинання рослинами. Але в навколишньому середовищі ці процеси можуть проходити на молекулярному рівні, так що на кожній стадії процесу розсіювання пестицидів головну роль може відігравати один або декілька процесів. Не можна не враховувати біологічну активність продуктів розпаду пестицидів і різних домішок, присутніх в їх препаративних формах.

Серед загальноекологічних проблем, що виникають в зв'язку з використанням хімічних засобів захисту рослин, можна виділити глобальну міграцію пестицидів, в тому числі по трофічних ланцюгах, вплив на людину безпосередньо та через продукти харчування, розвиток резистентності у шкідливих організмів та ряд інших.

Впливу пестицидів піддаються насамперед агрофітоценози та їх основні компоненти: ґрунт сільськогосподарських угідь, рослинний покрив, наземна і ґрунтова біота, водні об'єкти, в тому числі ґрунтова вода.

Пестициди, що надійшли в агрофітоценози, накопичуються в окремих об'єктах і довкілля й включаються в різні міграційні ланцюги. Це особливо притаманно для стійких пестицидів, здатних зберігатися в навколишньому природньому середовищі тривалий час. При розкладанні пестицидів багатьох класів утворюються стабільні метаболіти, які також можуть становити небезпеку для агроландшафтів і біоти.

Важливим інструментом в запобіганні негативних наслідків застосування і глобальної міграції пестицидів є моніторинг їх токсичних залишків в об'єктах довкілля, рослинницької продукції, кормах і продуктах харчування. Моніторинг пестицидів відповідає загальній методологічній структурі екологічного моніторингу [10] і включає систему спостереження, оцінку та прогноз рівня забруднення полутантами з подальшою розробкою заходів щодо оздоровлення навколишнього середовища.

1.2 Формування ксенобіотичного профілю біоценозу

Хімічні речовини здатні поширюватися на значні відстані від локального джерела забруднення. Сукупність біодоступних ксенобіотиків, що містяться в навколишньому середовищі у визначених кількостях, називається ксенобіотичним профілем середовища. Важливим елементом якого є чужорідні речовини, що містяться в організмах живих істот, оскільки рано чи пізно всі вони споживаються іншими організмами, тобто є біодоступними. Господарська діяльність людини істотно змінює природний ксенобіотичний профіль [15].

Аналіз літературних джерел щодо застосування пестицидів, а також дані наукових досліджень підтверджують те, що в більшості випадків лише незначна частина застосовуваних препаратів досягає цільових об'єктів. Інша ж частина потрапляє в навколишнє середовище вже як антропогенний забруднювач та створює серйозні екологічні проблеми.

На даний час накопичений великий фактичний матеріал по вивченню поведінки різних пестицидів в об'єктах навколишнього середовища, в природних і штучних екосистемах, в організмі людини і тварин. При здійсненні своїх функцій пестициди проходять великий шлях в екосистемі (рис. 1).

Поведінка пестицидів в ґрунті є комплексом хімічних, фізичних і біологічних процесів: хімічна та біологічна деградація, сорбція-десорбція, поверхневий стік, вилуговування, поглинання рослинами і випаровування та ін.

Деградація пестицидів в ґрунті відбувається за рахунок мікробіологічних і фізико-хімічних реакцій: гідроліз, фотоліз, окислення, відновлення. Біодеградація пов'язана з активністю грибів, бактерій та інших мікроорганізмів, що використовує пестицид як субстрат. Тому такі фактори як вологість, температура, доступ кисню, рН, органічні речовини та поживні елементи будуть сильно впливати на процес мікробіологічної трансформації пестициду. Гідроліз являється рН залежною реакцією і протікає у водному

середовищі, тому пестициди, що володіють хорошою розчинністю сильно схильні до цього процесу [21].

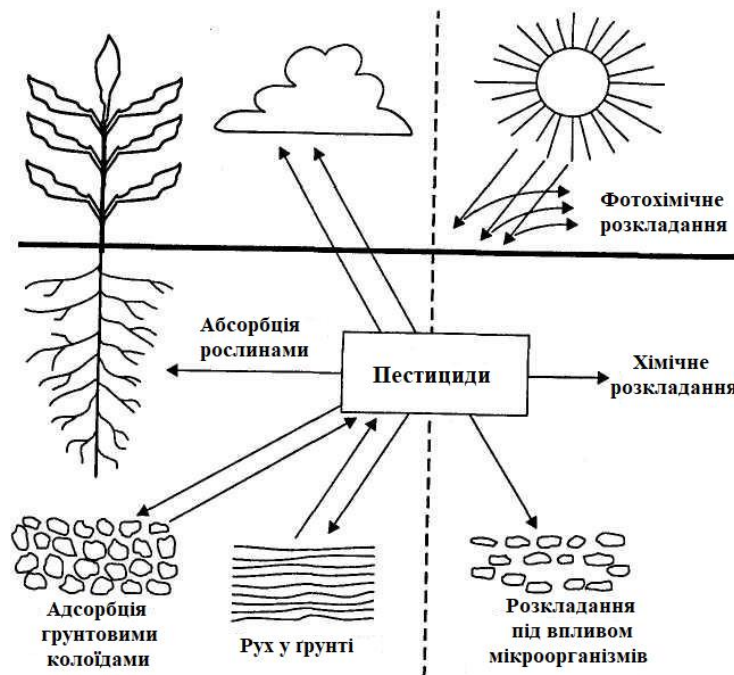


Рис. 1.1 – Схема циркуляції пестицидів

Органічні ксенобіотики – речовини небіологічного походження, які є хроноконцентраційними кумулятивними отрутами, тобто їх токсична дія обумовлюється не тільки концентрацією, але і тривалістю впливу. При цьому токсична дія пестицидів володіє матеріальною і функціональною кумуляцією (сумування), може призвести до функціональних змін окремих органів і систем [7].

Видимим проявам забруднення можуть передувати приховані, внаслідок чого екосистема руйнується або знижує свою продуктивність, необхідна своєчасна непряма індикація забруднення в початкові моменти його пливу. Крім процесу біоаккумуляції пестицидів можливий процес їх біотрансформації. Розкладання пестицидів може супроводжуватися як детоксикацією пестицидів – втратою вихідною речовиною токсичних властивостей, так і токсифікацією – утворенням більш отруйних речовин, причому непередбачувано і за участю двох або більше пестицидів. На характер дії пестицидів в природному середовищі впливають температура,

вологість, освітленість та інші абіотичні фактори, а також фізіологічний стан організмів, які зазнали впливу пестицидів або продуктів їх розкладу.

Самоочищення ґрунту, в порівнянні з самоочищенням атмосфери та гідросфери, відбувається дуже повільно, тому в результаті тривалого застосування стійких органічних екоотоксикантів, їх дія стала проявлятися в глобальних масштабах.

З їх накопиченням в рослинах, деякі пестициди зберігають стійкість в ґрунті тривалий час, можливе їх накопичення в харчових ланцюгах. Незважаючи на те, що кількість застосовуваних отрутохімікатів становить всього близько 1% від загальної маси всіх інших забруднювачів потрапляють в природне середовище, вони мають величезний вплив на біоту в зв'язку з деякими своїми властивостями. Більшість отрутохімікатів є високотоксичним і мутагенну сполуками, здатними не тільки накопичуватися в ґрунті, тканинах живих організмів в біосфері за рахунок як абіотичних, так і біотичних процесів.

1.3 Персистування і деструкція токсикантів у довкіллі

Чисельні абіотичні і біотичні процеси у навколишньому середовищі, спрямовані на елімінацію екополлютантів. Більшість ксенобіотиків, потрапивши в повітря, ґрунт, воду наносять мінімальну шкоду екосистемам, оскільки час їхнього впливу мізерно малий. Речовини, що виявляються резистентними до процесів руйнування, і, внаслідок цього, довгостроково персистують в навколишньому середовищі, як правило, є потенційно небезпечними екоотоксикантами.

Накопичення ґрунтом токсичних сполук, різко зросла за останній час, і являє собою серйозну екологічну проблему. Крім того, що ґрунт є середовищем проживання для різних живих організмів, шкідливі токсиканти акумульовані в ґрунтового покриві, можуть, передаючись по ланцюжках

харчування, потрапляти в організм людини. Забруднення ґрунту негативно впливає на стан водних ресурсів, як поверхневих, так і підземних.

Пестициди, потрапляючи в ґрунтовий покрив і нагромаджуючись там у значних кількостях, по-перше, впливають на біологічні властивості ґрунту: знижується чисельність мікробіоти, гинуть безхребетні тварини сапротрофного ярусу, в якому відбувається споживання і розкладання органічних залишків. Відомо, що хлорорганічні пестициди мігрують по ґрунтовому профілю, як в горизонтальному, так і у вертикальному напрямку.

Пестициди та їх метаболіти перебувають у ґрунті в лабільному стані з усіма трьома його фазами. Будучи складовою частиною так званої “рухомої” фази ґрунту, ці сполуки підлягають просторовому перерозподілу у горизонтальному та вертикальному напрямках. Латеральна та вертикальна міграція біоцидів відбувається під дією молекулярної дифузії з капілярною вологою, низхідної течії гравітаційної води, ексудації кореневою системою рослин, у результаті дифузії з ґрунтовим повітрям, у процесах сорбції та десорбції, переміщенні розчинів, емульсій, суспензій [9, 22]. Десорбція пестициду із ґрунтового-вбирного комплексу визначається іонно-обмінними реакціями, температурним фактором, вологістю ґрунту і суттєво залежить від природи препарату. На значні відстані пестициди переміщуються під дією виникаючого після дощу або зрошення потоку гравітаційної води [23].

У результаті розкладання пестицидів у ґрунті з'являються продукти їх часткової трансформації, які, як і вихідні сполуки, можуть бути закріплені в ґрунті з різним ступенем міцності зв'язку [9, 31]. Токсиканти, зв'язані по типу хемосорбції з органічною речовиною, гідроксидами і деякими мінеральними компонентами ґрунту, здатні тривалий час зберігатися у ґрунті у незмінному стані [23]. При зв'язуванні пестицидів з органічною речовиною ґрунту відбувається зниження їх токсичного впливу на рослини, ґрунтові організми і водночас гальмування деградації токсикантів за рахунок зменшення їх доступності рослинам та мікроорганізмам.

1.2 Стійкі хлорорганічні пестициди – пріоритетні забруднювачі агроєкосистем

Проблема забруднення ґрунту залишковими кількостями екоотоксикантів пов'язана в основному із застосуванням хлорорганічних препаратів (ХОП) і окремих класів гербіцидів, залишкові концентрації яких, внаслідок їх високою персистентності, зберігаються в ґрунті тривалий час, циркулюючи в навколишньому середовищі і поширюючись на великі відстані. Це відноситься, в першу чергу, до хлорорганічних інсектицидів ДДТ і ГХЦГ. ХОП дуже стійкі, витримують вплив високої температури, дії сильних кислот і лугів, сонячної радіації, так як характеризуються міцними хімічними зв'язками і слабкою розчинністю у воді.

Більшість дослідників стверджують, що хлорорганічні пестициди стійкі в кислому середовищі, але піддаються розкладанню при дії лужних агентів [7]. На основі узагальнення літературних джерел застосування хімічних меліорантів на сільськогосподарських угіддях протягом багатьох років нормою в середньому 6 т/га (2 кг/т ґрунту) забезпечує вирощування екологічно безпечної продукції [29].

ДДТ [1,1,1-трихлор-2,2-біс-(4-хлорфеніл)етан] [10, 18, 30] є пестицидом, що найбільш широко використовували у різних країнах. Так з 1950 до 1972 року у світі було використано більш ніж 4,5 млн т. З 1972 року застосування ДДТ заборонено в США, СРСР, також заборонено та обмежено його застосування у ряді інших країн, внесено до переліків небезпечних відходів відповідно до додатку VIII до Базельської конвенції.

Хімічно чистий ДДТ – безбарвна кристалічна малолетка речовина з молекулярною масою 354,5, практично не розчинна у воді, температура плавлення 108,5 – 109°C. Технічний препарат є складною сумішшю ізомерів, у якому домішки складають 24 – 25%. Основною його складовою є 4,4'-ДДТ, що володіє вираженою інсектицидною активністю. Температура плавлення технічного ДДТ – 74,5 – 93°C [31]. Надзвичайно низькі леткість та водорозчин-

ність ДДТ (0,001 мг/л) є причиною його високої стійкості у ґрунтах та донних відкладеннях [3, 26].

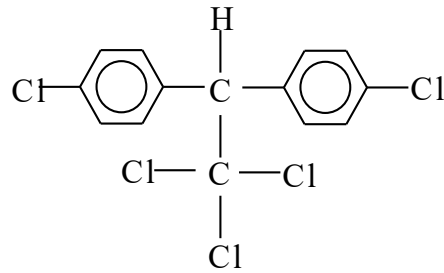


Рис.1.2. Структурна формула дихлордифенілтрихлоретану (ДДТ)

Технічний ДДТ складається з 4,4'-дихлорфенілтрихлоретану (4,4'-ізомер, 70–75%), а також з 2,4'-дихлорфенілтрихлоретану (2,4'-ізомер \approx 20%) і невеликої кількості інших сполук [6, 16] (рис. 1.2). У воді практично не розчиняється (1,2–5,5 мкг/л при 25°C; нелеткий – тиск насиченої пари $0,2 \times 10^{-6}$ мм.рт.ст. 20°C) [10, 17, 18].

У об'єктах довкілля та живих організмах відбувається метаболізм ДДТ з утворенням стійких метаболітів ДДЕ (4,4'-дихлордифенілдихлоретилен) та ДДД (4,4'-дихлордифенілдихлоретан) [12, 24]: ДДТ в анаеробних умовах швидше піддаються процесам перетворення, ніж в аеробних, що обумовлено різним механізмом розкладення. У процесі анаеробного розкладання утворюється нестійкий метаболіт ДДД, який поступово перетворюється в нешкідливі речовини; в літературних джерелах зазначається, що аеробна деградація сприяє утворенню надзвичайно стійкого метаболіту ДДЕ, період напіврозпаду якого деякі вчені визначають як 150 років [2, 17].

Нині ДДТ визнаний виключно токсичним препаратом. Токсична доза ВООЗ для живих організмів складає 10 – 15 мг/кг, а для найбільш чутливих – 6 мг/кг [27]. ДДТ викликає подразнення при контакті та добре всмоктується через покриви організмів (у т.ч. шкіра людини). Смертельна доза для людини при надходженні в організм – 70–85 мг/кг [12]. ГДК_{ддт} у ґрунті – 100 мкг/кг, у воді побутового призначення – 0,002 мг/л. У зерні хлібних злаків – 0,02, у ягідних соках для дитячого харчування – 0,005 мг/кг [4]. На прикладі рослин,

Нуржанова А. А. показала, що наявність у ґрунті 4,4-ДДЕ навіть у межах ГДК викликає високий рівень хромосомних мутацій у соматичних клітинах [18].

Раніше вважали, що ДДТ не здатний рухатися у глибокі шари ґрунту через його низьку розчинність у воді. Проте, результати досліджень останніх років свідчать про значний рух ДДТ профілем ґрунту [12], пояснюючи це комплексоутворенням у ґрунтових розчинах [6]. Завдяки високій персистентності ДДТ такий значний фон у об'єктах довкілля зберігатиметься ще не одне десятиріччя [34].

Гексахлорциклогексан (ГХЦГ) – є сумішшю чотирьох оптичних ізомерів (α , β , γ та δ), які відрізняються між собою своїми фізико-хімічними властивостями [8, 17, 37] та володіє широким спектром інсектицидної дії. У зв'язку з цим він є найпоширенішим серед препаратів свого класу. Молекула ГХЦГ існує у вигляді 8 стереоізомерів у залежності від просторової орієнтації атомів хлору [8, 17]. Найбільш стійким є β -ізомер, що обумовлено розміщенням атомів хлору в екваторіальній конформації. Проте залишки ізомерів ГХЦГ забруднюють довкілля донині, свідченням чого є численні публікації науковців.

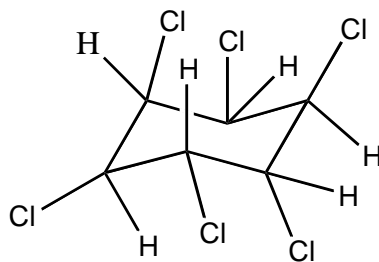


Рис. 1.3. Структурна формула гексахлорциклогексану (ГХЦГ)

За даними літературних джерел процес деструкції ізомерів ГХЦГ може відбуватися в аеробних і в анаеробних умовах. Вчені відзначають, що завдяки різній просторовій орієнтації атомів хлору у молекулах (аксіальній і екваторіальній) ізомери ГХЦГ відрізняються за фізичними властивостями та персистентністю, тому по різному піддаються мікробній деградації. Розкладанню ГХЦГ сприяє лужна реакція ґрунтового розчину [17, 37], діяльність мікроорганізмів.

2 УМОВИ, ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Ґрунтово-кліматичні та географічні умови території досліджень

З метою визначення залишкових концентрацій і характеру розподілу стійких органічних ксенобіотиків в природних середовищах дослідження проводили на території навколо складів колишнього стаціонарного і польового зберігання пестицидних препаратів в межах санітарно-захисної зони, що розташовані у с. В'язова (7 км на північ від Жовкви – рис. 2.1) та у селі Глинсько (5,5 км на захід від Жовкви, над річками Деревенькою і Бзинкою – рис. 2.2) Жовківського району Львівської області.

Рельєф Львівської області має складну тектонічну будову, яка сформувалася протягом розвитку в різних палеокліматичних епохах та впливає на формування ґрунтових комбінацій.

Відповідно до геоморфологічного районування чорноземної території України, рівнинна досліджувана територія належить до вологої помірно теплої агрокліматичної зони, що являє собою підзони достатнього забезпечення ґрунту вологою зі значенням гідротермічного коефіцієнта 2,0–1,3 та загальною сумою температур за період активної вегетації від 1800 до 2500 °С. Отже, клімат даної території визначає не лише напрям ґрунтоутворення, а й властивості природної рослинності. На території характерною особливістю є панування західних вологих повітряних мас, що сприяють м'якому переходу температур упродовж року та помірна кількість опадів.

В зоні розташування території санітарно-захисної зони складів агрохімікатів характерні наступні основні біокліматичні показники: середня температура повітря за рік коливається +7,1 до +7,5 °С. Найхолодніший місяць року – січень, із середньомісячною температурою до –4,6°С, а найтепліший місяць – липень, коли температура повітря (середня багаторічна) в різних районах коливається в межах 18,7 – 20°С. Річна амплітуда середньомісячних

температур становить близько $24,0^{\circ}\text{C}$, тоді як різниця між абсолютним максимум й мінімум є значно вищою.

На формування фізичного складу ґрунту у даному випадку впливають безліч чинників. Найважливішими у диференціації ґрунтового покриву стали ґрунтоутворюючі породи та особливості рельєфу, які вплинули на перерозподіл гідротермічних умов ґрунтоутворення та рослинного покриву. У межиріччі Західного Бугу і Свині (між м. Кам'янка-Бузька і с. Туринка) найбільше поширений гідроморфний комплексний ґрунтовий покрив.

Діагностичні риси темно-сірих опідзолених ґрунтів визначаються ґрунтоутворювальними процесами та є найбільш поширеними ґрунтами Пасмового Побужжя, які знаходяться на нижчих гіпсометричних рівнях з меншими абсолютними висотами.

Для характеристики фізико-хімічних властивостей ґрунту відбір зразків проводили за загальноприйнятними методиками (ДСТУ ISO 11464-02001) [9, 12, 14, 15]. Як показав аналіз вміст гумусу в темно-сірих опідзолених ґрунтах даного регіону коливається в межах 2,5–4,0%, поступово знижується з глибиною, сума ввібраних основ углиб ґрунтових горизонтів від 22 до 12 ммоль/100 г, гідролітична кислотність цього ґрунту коливається у межах 1–3,7 ммоль/100 г, рН (сольової витяжки) 5,8–6,0, а ступінь насичення основами 80–95% [4, 12, 13]. Характеристику основного типу ґрунту темно-сірих опідзолених ґрунтів наведено в табл. 2.1. Усі аналітичні роботи виконано згідно із валідованими методиками.

Таблиця 2.1. – Агрохімічна характеристика ґрунту дослідної ділянки

Тип ґрунту	Вміст гумусу, %	рН сольової витяжки	Вміст поживних речовин, мг на 1 кг ґрунту		
			азот легко-гідролізова-ний (N)	рухомий фосфор (P_2O_5)	обмінний калій (K_2O)
темно-сірий опідзолений ґрунт	3,8	5,9	140	121	134

За агрохімічною характеристикою вміст гумусу у ґрунті підвищений. Реакція ґрунтового розчину – слабо кисла, близька до нейтральної (5,9). Вміст легкогідролізованого азоту – високий, рухомого фосфору – підвищений, калію – високий. Отже, дані ґрунти придатні для вирощування як основних зернових так і технічних культур.

Агроекологічна оцінка ґрунтів має важливе значення для їхнього раціонального використання та охорони, оскільки Львівська область характеризується неоднорідністю природних, агрокліматичних і ґрунтових умов і значним ступенем сільськогосподарської освоєності.

2.2 Об'єкти, умови та методика проведення польових досліджень

Місце проведення моніторингових досліджень – територія навколо недіючого на сьогоднішній день, але тривало експлуатованого в минулому складів масового зберігання отрутохімікатів. Склад агрохімікатів с. В'язова (власник складу – ТзОВ «Пролісок» (ЄДРПОУ/ПІН 20801044)) розташовано на відстані 400 м до житлових будинків, за 300 м від складу знаходиться тваринницький комплекс, на відстані – 395,84 м до річки Свиня, що при зазначеній ємності складів є значним порушенням гігієнічних нормативів експлуатації (рис. 2.1). Будівля складається із трьох приміщень: приміщення для зберігання для зберігання стійких органічних забруднювачів, приміщення для мінеральних добрив та приміщення для зберігання пестицидів. Значним порушенням в експлуатації даного складу є піщана, а не забетонувана підлога, що може викликати забруднення ґрунту, а, можливо, і підземних вод агрохімікатами. Територія розташування складу рівнинна. Ще значним порушенням при будівництві складських приміщень є неврахування близького залягання ґрунтових вод (безпосередньо біля складу отрутохімікатів – менше 4 м), що може бути причиною забруднення їх токсикантами різного роду.



Рисунок 2.1 – Сучасний стан досліджуваної території у с. В'язова

На рис. 2.2 показано сучасний стан досліджуваної території складу колишнього стаціонарного і польового зберігання отрутохімікатів у с. Глинсько, який розташований на території (КОАТУУ 4622782101) (власник складу – ТзОВ "Гомін") і має 2 під'їзди: із півночі – до місця відділення складування мінеральних добрив, зі сходу – під'їзну залізничну колію до пестицидів. Заправка машин агрохімікатами відбувалась біля входу (де проходить залізнична колія). Частина складу для пестицидів розрахована на ємність до 35 т, що передбачає наявність санітарно-захисної смуги шириною 300 м. Натомість санітарно-захисна зона, яка повинна бути згідно вимог є відсутня, а розташовані орні угіддя на відстані 25 м (південному напрямку) та на віддалі 50 м (західному напрямку) від зруйнованого складу. Отже, не враховуючи на існуючі вимоги щодо експлуатації санітарно-захисних зон

складів отрутохімікатів ґрунти досліджуваних територій перебувають у сільськогосподарському використанні.



Рисунок 2.2 – Недіючий склад агрохімікатів у с. Глинсько

Виходячи з вищевикладеного, необхідно ретельно проаналізувати стан ґрунтів навколо складів та земель сільськогосподарського призначення, розташованих поблизу місць складування отрутохімікатів, для визначення рівнів забрудненості пестицидами ґрунтів, а також привести аналіз фітоценозу та пристосування рослин до забруднених територій навколо складів.

Визначення вмісту залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів проводять фізико-хімічними методами за методиками та нормативно-методичними документами ДСТУ ISO 10382:2004 [13, 14, 15, 28].

Для виконання поставлених завдань було відібрано зразки ґрунту навколо джерела забруднення способом румбичної сітки (рис. 2.3) [4]. У кожному секторі відбирають зразки ґрунту по радіальним смугам способом конверта з глибини, що відповідає основному кореневмісному шару для більшості трав'янистих видів рослин. Для вивчення процесів вертикальної міграції профілем досліджуваного ґрунту, зразки за допомогою ґрунтового бура відбирали на глибину до 1 м пошарово через кожні 20 см. Контрольним варіантом слугував ґрунт перелугу на віддалі 150 м від складу.

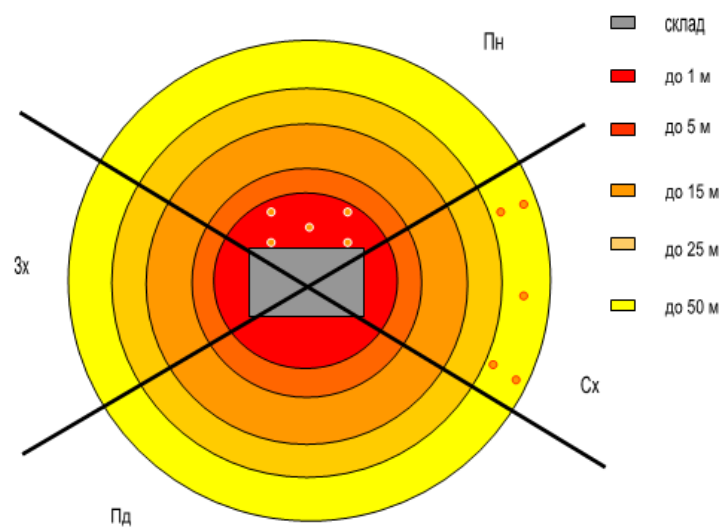


Рисунок – 2.3 Спосіб відбору проб ґрунту за румбичною сіткою

Оцінку допустимих нормативних значень за фітотоксичним показником для ґрунту проводять у відповідності до стандартів ДСТУ ISO 11269-1,2:2004 [1, 5].

Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у ґрунтових зразках визначали у Львівському обласному державному проектно-технологічному центрі охорони родючості ґрунтів і якості продукції «Облдержродючість» за затвердженими методиками Міністерства охорони здоров'я (ДСТУ ISO 10382:2004, IDT) методом газорідинної хроматографії (ГРХ) на хроматографі «Кристал-2000» з детектором із захоплення електронів [28].

До сучасних методик визначення рівні забрудненості ґрунтового покриву та рослинної фітомаси залишковими концентраціями пестицидів загальною вимогою є порівняння фактичного вмісту токсикантів у ґрунті або у сільськогосподарській продукції з гранично допустимою концентрацією. Визначення ступеня хімічної деградації ґрунтів [12] здійснюється на основі отриманих даних хімічного аналізу (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Агроекологічні нормативні показники хімічної деградації сільськогосподарських ґрунтів

Компоненти забруднення (ГДК)	Основні діагностичні критерії, одиниці вимірювання	Агроекологічні нормативні параметри хімічної деградації ґрунтів				
		0 Недеградовані (нормальний стан)	1 Слабодеградовані (задовільний стан)	2 Середньодеградовані (передкризовий стан)	3 Сильнодеградовані (кризовий стан)	4 Дуже сильно деградовані (катастрофічний стан)
ДДТ та метаболіти (0,1 мг/кг)	Вміст, мг/кг (ГДК)	<0,002 (<0,02)	<0,05 (<0,5)	0,06-0,10 (0,6-1)	0,11-0,15 (1-1,5)	0,16-1,00 (1,6-10)
Ізомери ГХЦГ (0,1 мг/кг)	Вміст, мг/кг (ГДК)	<0,002 (<0,02)	<0,05 (<0,5)	0,06-0,10 (0,6-1)	0,11-0,15 (1-1,5)	0,16-1,00 (1,6-10)

*ГДК за транслокаційним показником 0,5 мг/кг

**ГДК за показником фітотоксичності 0,02 мг/кг

Статистичне оцінювання вірогідності отриманих результатів проводили методом дисперсійного аналізу з додатковим використанням програми Microsoft Office Excel.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Екотоксикологічне обстеження ґрунтового покриву едафотопу недіючого складу мінеральних добрив та пестицидів

Для стійких органічних забруднювачів ґрунти виступають в якості реципієнта, де вони під впливом ряду абіотичних і біотичних факторів частково розкладаються і переходять в інші природні середовища, а також в якості сховища протягом багатьох років після їх внесення.

Найбільш негативним чинником, який впливає на якість ґрунтів, є забруднення персистентними пестицидами та їхніми метаболітами. З метою уточнення їх залишкових концентрацій та характеру розподілу в природних середовищах, об'єктами вивчення були склади колишнього стаціонарного і польового зберігання агрохімікатів. За характером прояву ці вогнища чітко представлені локальними еліпсоїдними ареолами.

Хлорорганічні пестициди характеризуються високим ступенем персистентності при відносно низькій рухливості в довкіллі. Стабільність політантів в природних умовах залежить від ряду факторів – кліматичних умов, типу ґрунтів і їх рН, вологості, вмісту гумусу, механічного складу і ін. Тип і швидкість перетворень органічних ксенобіотиків залежить також від їх хімічної структури і стійкості.

Слід зазначити, що частота випадків виявлення залишкових кількостей пестицидів не завжди свідчить про тенденції до накопичення токсикантів в продукції, тому що не відображає масштабу проведених досліджень (кількості проаналізованих зразків), фактичних витрат пестицидів на гектар ріллі, терміну очікування від останньої обробки пестицидом до збирання врожаю, кількості обробок, погодних умов і ін.

Розподіл хлорорганічних пестицидів в осередках відноситься в основному до висококонтрастного типу, для якого характерно зменшення залишкових концентрацій пестициду від центру до периферії джерела.

Встановлено, що при віддалені від основного джерела забруднення на відстань кратне 20 м, концентрації ДДТ в ґрунтах зменшуються в середньому в 10 разів, а його частка – на 25-43%.

Відомо, що стійкі токсиканти мігрують по ґрунтовому профілю, як в горизонтальному, так і в вертикальному напрямку. При цьому пересування персистентних пестицидів відбувається з ґрунтовим розчином або одночасно з переміщенням колоїдних частинок, на яких вони адсорбовані. Це залежить як від процесів дифузії, так і масового струму води (розрідження), які представляють собою звичайний спосіб вимивання.

Вимивання хлорорганічних пестицидів по ґрунтовому профілю полягає в їх пересуванні разом з циркулюючою в ґрунті водою, що обумовлено, в основному, фізико-хімічними властивостями ґрунтів, напрямком руху води, а також процесами адсорбції і десорбції пестицидів колоїдними частинками ґрунту.

Розглянемо тенденції до накопичення в ґрунтах залишкових кількостей пестицидів в залежності від їх хімічної природи. Отримані результати щодо вмісту залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів 4,4'-ДДТ та його метаболітів 4,4'-ДДД і 4,4'-ДДЕ у ґрунті санітарної зони недіючого складу отрутохімікатів у с. В'язова Жовківського району Львівської області наведені у таблицях 3.1 – 3.4.

Відповідно до проведених досліджень встановлено, що максимальний сумарний вміст ДДТ і його метаболітів у шарі ґрунту 20–40 см, який перевищує ГДК у 11,3 рази виявлено у південному напрямку на віддалі від складу 10 м та на відстані 2 м – 10,7 ГДК. У решті відібраних зразків не було відмічено перевищень ГДК за вмістом метаболітів хлорорганічних токсикантів.

Слід зазначити, що значущі кореляційні зв'язки з фізико-хімічними властивостями ґрунту чітко збільшуються в ряду ДДТ - ДДД - ДДЕ, що імовірно вказує на більш стабільні взаємозв'язки кінцевого метаболіту з акумуляцією у ґрунтовому профілі.

Таблиця 3.1 – Вміст залишкових кількостей ДДТ та його метаболітів у ґрунті на глибині 20-40 см (с. В'язова), мкг/кг

Відстань від джерела забруднення	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	Σ ДДТ + ДДД + ДДЕ
Північний напрямок				
2 м	0,4±0,1	н.в.	2,7±0,3	3,1±0,3
5 м	0,7±0,3	н.в.	н.в.	0,7±0,3
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Східний напрямок				
2 м	5,9±0,3	н.в.	1,7±0,3	7,6±0,3
5 м	3,7±0,3	н.в.	н.в.	3,7±0,3
10 м	н.в.	н.в.	1,5±0,3	1,5±0,3
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Південний напрямок				
2 м	90,1±0,3	0,2±0,1	3,1±0,1	107,4±0,3
5 м	8,4±0,2	н.в.	1,5±0,3	8,9±0,3
10 м	85,0±0,3	н.в.	27,4±0,3	113,2±0,3
50 м	0,3±0,1	н.в.	н.в.	0,3±0,1
Західний напрямок				
2 м	8,7±0,1	н.в.	0,1±0,3	8,8±0,3
5 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
10 м	1,3±0,1	н.в.	н.в.	1,3±0,1
50 м	4,6±0,3	н.в.	н.в.	4,6±0,3
ГДК, мкг/кг	100			

Примітка: н.в. – не виявлено на рівні чутливості методу.

В цілому по моніторинговим дослідженням залишкові кількості ксенобіотиків залишилися на фоновому рівні, спостерігається тенденція до подальшого зниження вмісту ДДТ у ґрунті. На відстані 2 м від складу у західному напрямку забрудненість – 8,8 мкг/кг, а східному – 7,6 мкг/кг. Між концентраціями ДДТ і його метаболітами існує тісна пряма залежність. На глибині ДДТ розкладається більш інтенсивно, ніж на поверхні.

Таблиця 3.2 – Вміст залишкових кількостей ДДТ та його метаболітів у ґрунті на глибині 20-40 см (с. Глинсько), мкг/кг

Відстань від джерела забруднення	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	Σ ДДТ + ДДД + ДДЕ
Північний напрямок				
2 м	2,4±0,1	н.в.	0,2±0,3	2,6±0,3
5 м	0,7±0,3	н.в.	н.в.	0,7±0,3
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Західний напрямок				
2 м	17,0±0,3	3,2±0,2	9,6±0,3	29,8±0,3
5 м	4,2±0,3	0,9±0,1	21,5±0,3	31,7±0,3
10 м	70,4±0,3	9,7±0,1	14,2±0,3	98,3±0,3
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Південний напрямок				
2 м	5,6±0,3	0,2±0,1	н.в.	5,8±0,3
5 м	0,4±0,3	н.в.	1,5±0,3	1,9±0,3
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	0,2±0,1	н.в.	н.в.	0,2±0,1
Східний напрямок				
2 м	0,4±0,1	н.в.	0,1±0,3	0,5±0,3
5 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
ГДК, мкг/кг	100			

Примітка: н.в. – не виявлено на рівні чутливості методу.

Сумарний вміст ДДТ та його метаболітів був виявлений у зразках ґрунту в західному напрямку на відстані 2 м від джерела забруднення – 29,8 мкг/кг, на віддалі 5 м – 31,7 мкг/кг, на відстані 10 м – 98,3 мкг/кг. Розподіл залишкових концентрацій ДДТ та їх трансформаторів в ґрунтовому профілі від основного джерела забруднення обумовлено, головним чином, властивостями ґрунтів і пестициду, а також його вертикальної низхідної та, в меншій мірі, висхідної міграцією.

Таблиця 3.3 – Вміст залишкових кількостей ДДТ та його метаболітів у ґрунті на глибині 40-60 см (с. В'язова), мкг/кг

Відстань від джерела забруднення	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	Σ ДДТ + ДДД + ДДЕ
Північний напрямок				
2 м	5,7±0,3	н.в.	0,3±0,3	6,0±0,3
5 м	0,1±0,3	н.в.	н.в.	0,1±0,3
10 м	1,1±0,3	н.в.	н.в.	1,1±0,3
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Східний напрямок				
2 м	7,9±0,3	0,5±0,2	2,1±0,2	10,5±0,3
5 м	9,1±0,3	1,8±0,2	6,4±0,2	17,3±0,3
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Південний напрямок				
2 м	9,8±0,3	0,7±0,2	6,4±0,2	16,9±0,3
5 м	109,2±0,3	1,1±0,2	9,1±0,2	147,4±0,3
10 м	70,0±0,3	0,6±0,3	30,1±0,3	101,7±0,3
50 м	8,6±0,2	н.в.	н.в.	8,6±0,2
Західний напрямок				
2 м	7,5±0,3	н.в.	5,3±0,3	12,8±0,3
5 м	1,0±0,3	н.в.	0,4±0,3	1,4±0,3
10 м	0,5±0,3	н.в.	н.в.	0,5±0,3
50 м	2,6±0,3	н.в.	1,9±0,3	4,5±0,3
ГДК, мкг/кг	100			

Примітка: н.в. – не виявлено на рівні чутливості методу.

За результатами аналізу виявлено незначне перевищення забруднення ґрунту залишками ДДТ у шарі ґрунту 40-60 см до 147,4 мкг/кг (14,7 ГДК) на відстані 5 м, до 101,7 мкг/кг (10,1 ГДК) на відстані 10 м у південному напрямку від джерела забруднення (табл. 3.3). Основну частину в досліджуваних зразках ґрунту складають метаболіти ДДТ: 4,4'-ДДЕ та 4,4'-ДДД, що підтверджує процес розкладу пестициду та давність забруднення ґрунту хлорорганічними пестицидами.

Таблиця 3.4 – Вміст залишкових кількостей ДДТ та його метаболітів у ґрунті на глибині 60-80 см (с. Глинсько), мкг/кг

Відстань від джерела забруднення	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	Σ ДДТ + ДДД + ДДЕ
Північний напрямок				
2 м	0,6±0,3	1,9±0,6	н.в.	2,5
5 м	2,6±0,3	н.в.	6,7±0,3	9,3
10 м	5,4±0,1	н.в.	н.в.	5,4
50 м	2,9±0,3	н.в.	н.в.	2,9
Західний напрямок				
2 м	117,0±0,3	0,9±0,3	7,5±0,3	125,4±0,3
5 м	120,1±0,3	5,7±0,1	97,4±0,3	321,2±0,3
10 м	104,0±0,3	1,3±0,3	11,0±0,3	119,3±0,3
50 м	н.в.	н.в.	2,4±0,3	2,4±0,3
Південний напрямок				
2 м	7,1±0,1	н.в.	2,4±0,3	9,5±0,3
5 м	1,2±0,1	н.в.	н.в.	1,2±0,1
10 м	н.в.	н.в.	0,6±0,3	0,6±0,3
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Східний напрямок				
2 м	2,7±0,3	0,6±0,1	н.в.	2,9±0,3
5 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
10 м	3,4±0,1	н.в.	н.в.	3,4±0,1
50 м	н.в.	н.в.	0,9±0,3	0,9±0,3
ГДК, мкг/кг	100			

Примітка: н.в. – не виявлено на рівні чутливості методу.

Характерним є значне накопичення залишків ДДТ у шарі ґрунту 60–80 см (табл. 3.4). Найбільша концентрація ДДТ та його метаболітів була виявлена у зразках ґрунту в південному – 321,2 мкг/кг (32,1 ГДК) на віддалі 5 м, 119,3 мкг/кг (11,9 ГДК) на відстані 10 м, а найменша у східному напрямку – 2,9 мкг/кг на відстані 2 м від джерела забруднення. На відстані

2 м від складу теж у південному напрямку найбільша забрудненість – 125,4 мкг/кг (12,5 ГДК), а найменша на півночі – 2,5 мкг/кг.

Між ДДТ і його проміжним (ДДД) і кінцевим (ДДЕ) метаболітами існує тісна пряма залежність, тобто чим вищі залишкові концентрації ДДТ, тим більший уміст його метаболітів. Для їх часткової присутності проявлена зворотна залежність, що виражається в збільшенні частки метаболітів при зменшенні ролі ДДТ. У вивчених забруднених ділянках частка залишкових концентрацій ДДТ варіюється в межах 54,2-62,9% від суми метаболітів і збільшується з глибиною, що говорить про більш інтенсивне його розкладання в приповерхневих аеробних умовах. На збільшення стабільності ДДТ з глибиною вказує і зменшення до 2,5-16,5% частки його кінцевого метаболіту ДДЕ.

Згідно агроекологічних показників хімічної деградації ґрунтів за вмістом суми ізомерів та метаболітів ДДТ у південному напрямку на відстані 50 та 10 м ґрунти – середньо деградовані (передкризовий стан), в інших випадках – не деградовані та слабо деградовані ґрунти (до 0,5 ГДК).

Особливістю розподілу персистентних токсикантів є приуроченість їх максимальних концентрацій на глибині до епіцентру джерела забруднення, тобто глибина проникнення пестициду прямо залежить від рівня його присутності в поверхневому шарі ґрунтового покриву, що вказує на наявність вертикальної та горизонтальної міграції.

3.2 Міграція та акумуляція хлорорганічних забруднень за профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту

Досліджено процеси міграції хлорорганічних пестицидів (суми метаболітів ДДТ) профілем досліджуваного ґрунту у зразках, відібраних на відстані від 2 м до 50 м від складу на глибину до 1 м у с. Глинсько (рис. 3.1).

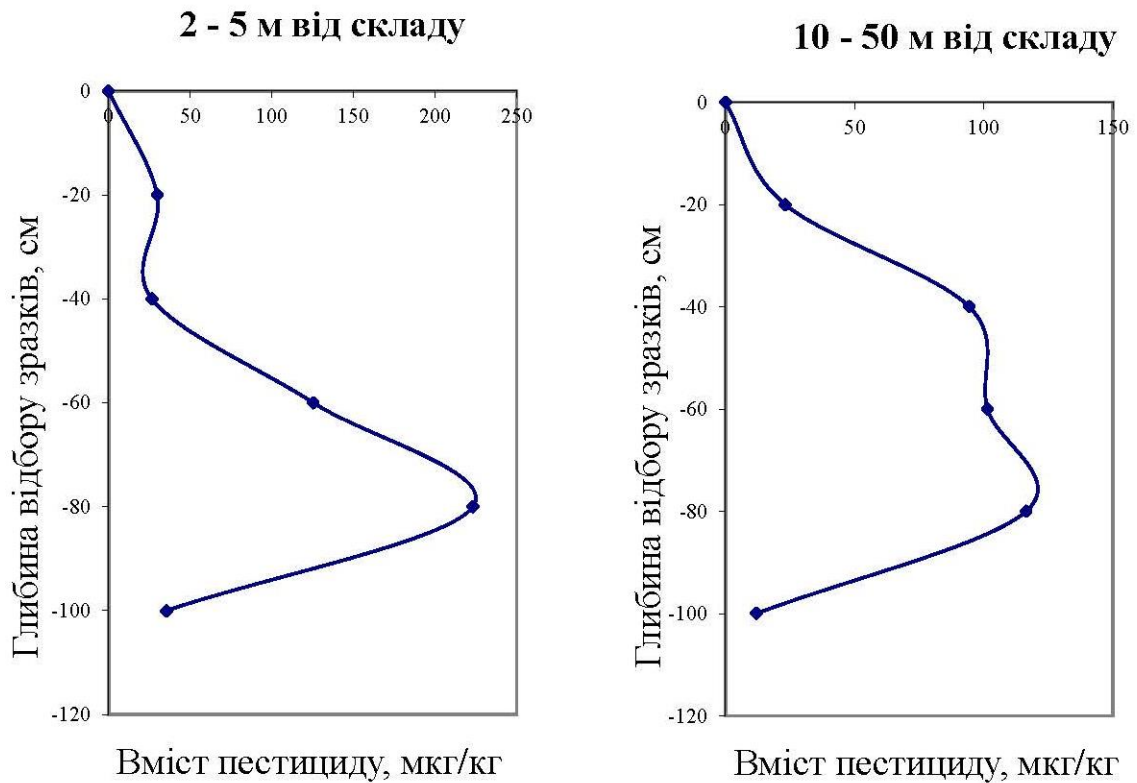


Рис. 3.1 – Міграція метаболітів ДДТ профілем досліджуваного ґрунту на різних відстанях від джерела забруднення (с. Глинсько)

Виявлено, що незначна концентрація ДДТ та його метаболітів на відстані до 2 м від складу спостерігається в орному шарі ґрунту. Такий розподіл за профілем очевидно можна пояснити неоднаковою вихідною кількістю забруднювача, що надійшов до ґрунту. Крім того, це може бути свідченням антропогенного порушення ґрунтового покриву. Метаболіти ДДТ виявлені навіть на глибині до 80 см, що підтверджує міграцію даного ксенобіотику, незважаючи на його низьку розчинність у воді. На відстані 5 – 50 м від складу вміст залишків метаболітів ДДТ було виявлено практично у всіх досліджуваних зразках відібраних пошарово (через кожні 20 см) за профілем ґрунту. При цьому, найбільша концентрація спостерігалася на глибині 60 – 80 см (рис. 3.1). Тобто можна стверджувати, що відбувається процес міграції ХОП профілем ґрунту, що може спричинити забруднення ґрунтових вод.

Виявлено, що в зразках, відібраних на відстані 2 і 5 м від складу, спостерігається значна концентрація ХОП на глибині 20-40см, а на відстані 10 м – на глибині 40-60 см. Тобто можна стверджувати про те, що відбувається процес міграції хлорорганічних пестицидів за профілем ґрунту.

На рисунку 3.2 представлено розподіл хлорорганічних пестицидів на глибину до 1 м на відстанях 2 м – 50 м від складу агрохімікатів у с. В'язова.

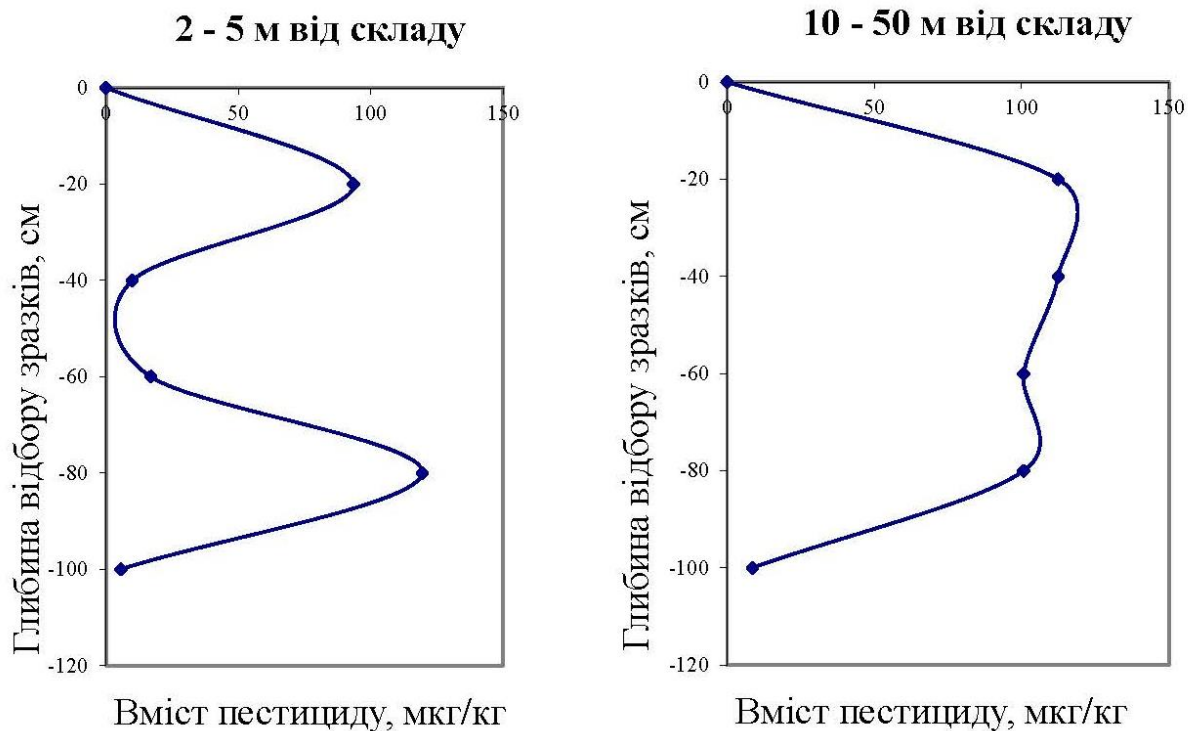


Рис. 3.2 – Міграція метаболітів ДДТ профілем досліджуваного ґрунту на різних відстанях від складу агрохімікатів (с. В'язова)

За вмістом хлорорганічних пестицидів розраховано ступінь хімічної деградації ґрунтів. Встановлено, що в радіусі до 10 м навколо складу агрохімікатів ґрунти середньодегратовані (передкризовий стан); а на відстані 10-50 м від складу – слабодегратовані, що відповідає задовільному стану ґрунтів за показниками хімічної деградації ґрунтів.

Результати досліджень, що представлені на прикладі двох складів, що розташовані в умовах західного Лісостепу України зоні, характеризують ситуації різного забруднення ґрунтів санітарних зон недіючих складів агрохімікатів хлорорганічними пестицидами. Різна ж глибина міграції

хлорорганічних пестицидів в межах одного ґрунту пояснюється особливістю експлуатації санітарних зон складів агрохімікатів. На сьогодні неможливо віднайти та відновити документацію щодо експлуатації складів, тим більше відновити схеми технологічних зон (місцезнаходження майданчиків для знезараження транспортних засобів, місць затарювання агрохімікатами сільськогосподарського транспорту, ям знезараження тари після використання пестицидів тощо). Тому, при відборі зразків ґрунту ми не можемо достовірно встановити на яку технологічну зону потрапили. В даному випадку досить значну роль поряд з ґрунтово-кліматичними умовами відіграє антропогенний фактор.

3.3 Характер розподілу стійких органічних ксенобіотиків у ґрунтах та їх трансформація

При накопиченні пестицидів у ґрунті відбувається процес їх біотрансформації. Відповідно розкладання пестицидів супроводжується як їх детоксикацією, що позначається через втрату токсичних властивостей вихідною речовиною, так і токсифікацією, а саме: утворенням більш небезпечних речовин із її залишкових мас, які беруть участь в реакціях двох або більше пестицидів за умов впливу температури, вологості, освітлення та інших абіотичних факторів та участі живої речовини. При цьому мікроорганізми та їх ферменти виконують провідну роль у біотрансформації пестицидів, адже за їх участю відбуваються процеси гідролізу, окиснення та відновлення, в результаті яких останні можуть використовуватись як джерело вуглецю, азоту, фосфору та енергії для живих організмів і, насамперед, вищих рослин, що є досить важливим при створенні стійкого біоценозу на забруднених ґрунтах.

Деструкція ДДТ супроводжується утворенням токсичних трансформантів ДДД і ДДЕ і нетоксичного ДДА. В аеробних умовах ДДТ в результаті дегідрохлорування і окисно-відновних процесів перетворюється, в

кінцевому підсумку, в ДДЕ, який також як і ДДТ відноситься до стійких органічних забруднювачів першого класу небезпеки.

З отриманих даних розраховано трансформацію метаболітів ДДТ у ґрунті санітарної зони колишнього складу токсикантів с. Глинсько (рис. 3.3). Найбільшу частину складають метаболіти 4,4'ДДЕ (57%) та 4,4'ДДД (37%), найменшу – 4,4'ДДТ (6%). Практично в усіх сільськогосподарських угіддях більшу частину метаболітів ДДТ складає 4,4'-ДДЕ.

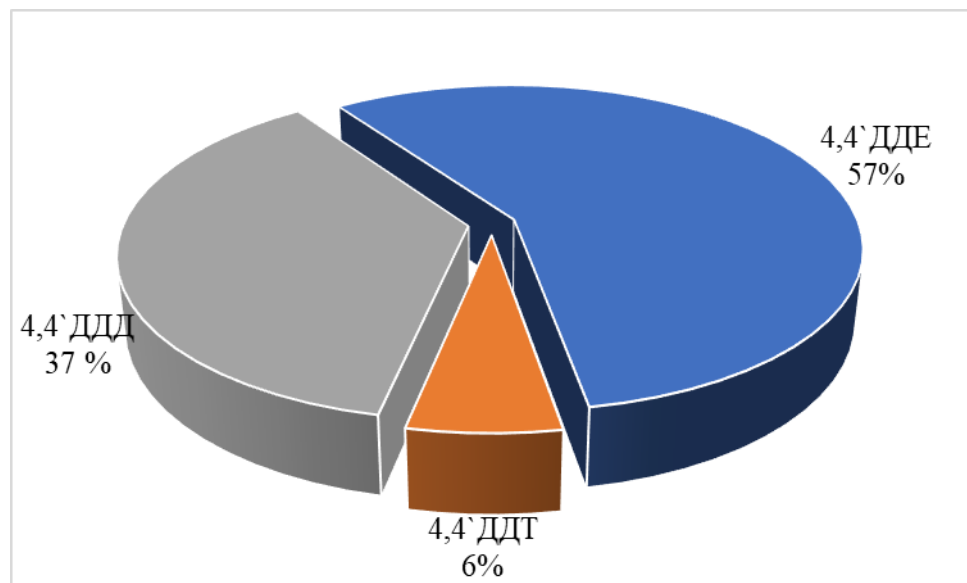


Рис. 3.3 – Деструкція ДДТ у досліджуваному ґрунті с. Глинсько

Отримані нами дані доводять, що незважаючи навіть на давнє надходження полютанта, у ґрунті ще акумулюється певна кількість неметаболізованого 4,4'-ДДТ. У більшості випадків частка 4,4'- ДДД значно більша за частку 4,4'- ДДТ у ґрунтових зразках з шару 20–40 см. Однак, слід відмітити, що за умов високого сумарного умісту ДДТ в поверхневому профілі та механічного порушення структури ґрунтового покриву, трансформація 4,4'-ДДТ до 4,4'-ДДД відбувається повільніше на глибині 20–40 см. Тоді, як незначні залишкові концентрації 4,4'-ДДЕ та порівняно високий вміст 4,4'-ДДД у шарі ґрунту 20–40 см свідчать про анаеробні умови розпаду вихідного пестицидного препарату.

Розраховано співвідношення ізомерів та метаболітів ДДТ у ґрунті навколо колишнього складу агрохімікатів с. В'язова (рис. 3.4). Основну частину складають метаболіти 4,4'-ДДЕ (53%) та 4,4'-ДДД (29%), найменшу – 4,4'-ДДТ (18%).

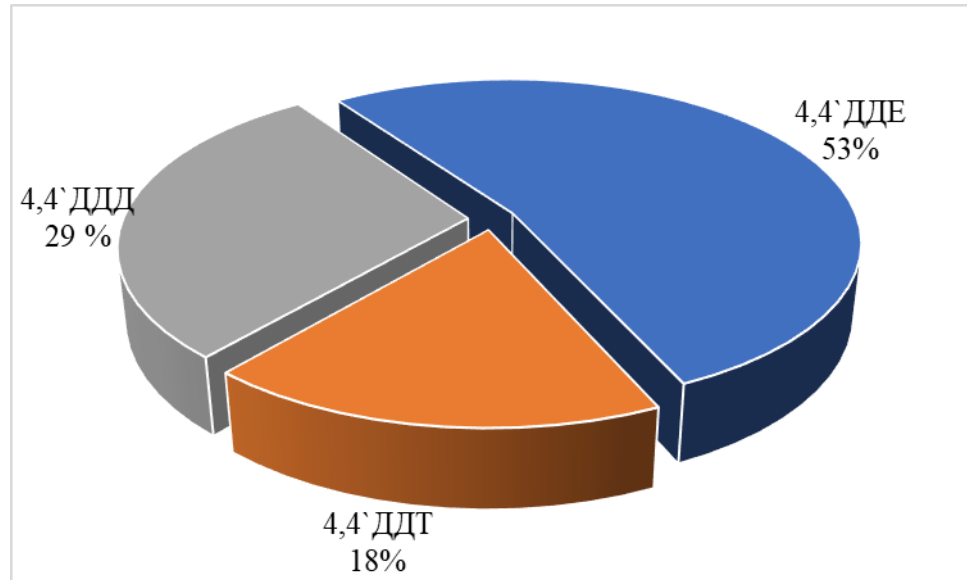


Рис. 3.4 – Деструкція ДДТ у досліджуваному ґрунті с. В'язова

Співвідношення $\text{ДДЕ} + \text{ДДД} / \text{ДДТ} < 1$, навпаки, свідчить про слабкий ступінь трансформації вихідної сполуки і недавнє утворення так званої локальної педогеохімічної аномалії. Такий вміст ізомерів та метаболітів ДДТ, як за даними літературних джерел і власних досліджень підтверджує, що відбувається процес інтенсивної трансформації пестициду. Отже, співвідношення 4,4'-ДДТ до вмісту його основних метаболітів є свідченням давнього забруднення ґрунту полютантом та про проходження сильно вираженої його трансформації.

Розклад ГХЦГ у ґрунті відбувається під дією мікроорганізмів. Перша стадія процесу – відщеплення HCl, проходить в анаеробних умовах. Наступна стадія деструкції відбувається повільно при збереженні анаеробних умов та швидко в аеробних умовах.

Виявлення в ґрунтах сільськогосподарських угідь або багаторічних насаджень відносно високого вмісту α - або γ -ізомера по відношенню до

β -ізомеру може свідчити про недавнє забруднення середовища відповідно технічним препаратом ГХЦГ та слабо виражену його трансформацію, головним чином під впливом мікроорганізмів.

Базуючись на отриманих даних розраховано процентне співвідношення ізомерів ГХЦГ (α -ГХЦГ; β -ГХЦГ; γ -ГХЦГ) у ґрунті санітарної зони недіючого складу агрохімікатів с. В'язова Жовкіського району, що дало змогу оцінити ступінь трансформації ГХЦГ (рис. 3.5).

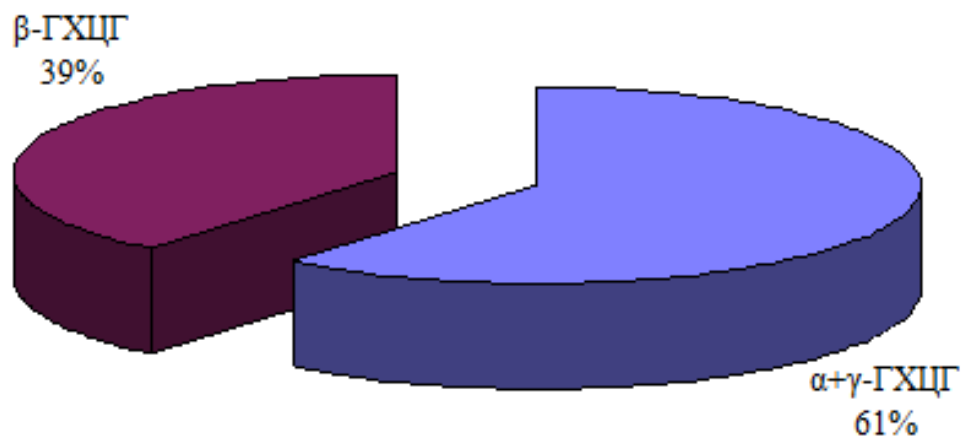


Рис. 3.5 – Співвідношення ізомерів ГХЦГ у ґрунті (с. В'язова)

Як видно із представленого рисунку найбільшу частину складає сума α – і γ - ізомерів ГХЦГ (61%), на долю β -ГХЦГ припадає 39% від загальної кількості пестициду. Таке співвідношення може свідчити про слабо виражену мікробіологічну трансформацію даного ксенобіютика.

Також, розраховано трансформацію ізомерів ГХЦГ (α -ГХЦГ; β -ГХЦГ; γ -ГХЦГ) у ґрунті санітарної зони колишнього складу агрохімікатів у с. Глинсько (рис. 3.6).

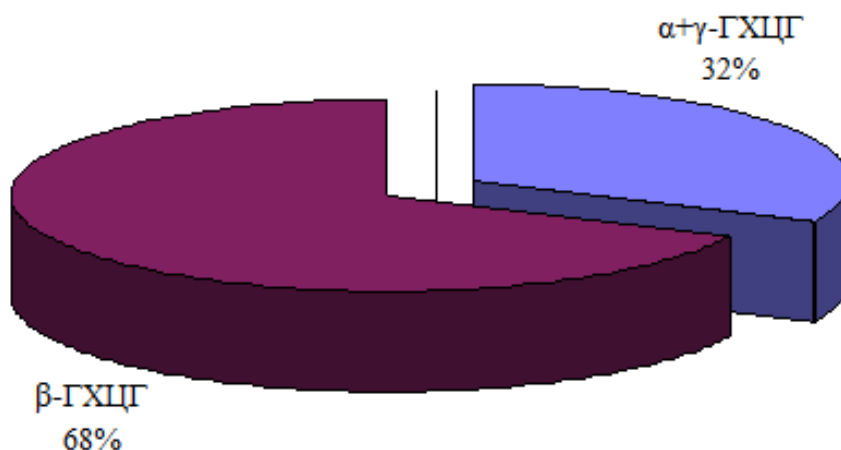


Рис. 3.6 – Співвідношення ізомерів ГХЦГ у ґрунті (с. Глинсько)

Як видно із представленого рисунка більшу частину – 68% складає β-ізомер ГХЦГ, на долю α+γ- ГХЦГ припадає 32% від загальної кількості пестициду. Виявлення у зразках ґрунту 96–100% від сумарної кількості ГХЦГ відносно високого вмісту β-ГХЦГ по відношенню з іншими ізомерами може свідчити про давнє забруднення інсектицидом та сильно виражену його трансформацію до найбільш стійкого у довкіллі ізомеру [32, 34].

Розподілення залишків хлорорганічних пестицидів на території санітарної зони у с. Глинсько представлено на діаграмі (рис. 3.7).

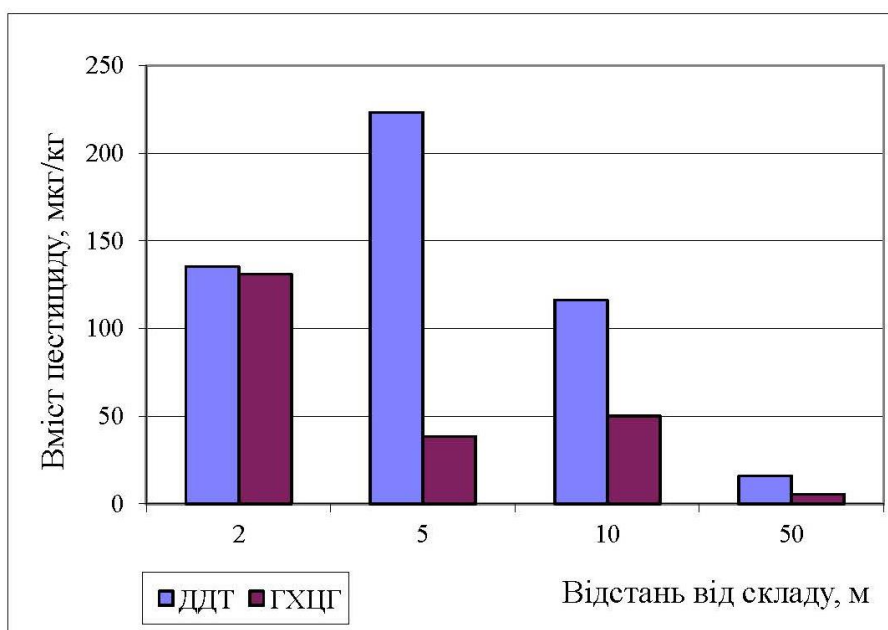


Рис. 3.7 – Вміст хлорорганічних пестицидів у ґрунті санітарної зони колишнього складу агрохімікатів (с. Глинсько)

Найбільш значним є накопичення залишків ДДТ на відстані від складу 5 м на рівні 23,1 ГДК. З віддаленням від складу вміст хлорорганічних пестицидів у ґрунті зменшується: на відстані 10 м від складу в орному шарі ґрунту кількість виявленого ДДТ майже вдвічі менш від знайденої на метровій відстані від складу (112,4 мкг/кг), а в 50 м від складу вміст ДДТ відповідає фоновим значенням для сільськогосподарських ґрунтів України.

На глибині ДДТ і ГХЦГ розкладаються менш інтенсивно, ніж у приповерхневих умовах, ця ж закономірність характерна для більш високих залишкових концентрацій цих пестицидів в ґрунті.

Розподілення залишків хлорорганічних пестицидів на території санітарної зони у с. В'язова представлено на діаграмі (рис. 3.7).

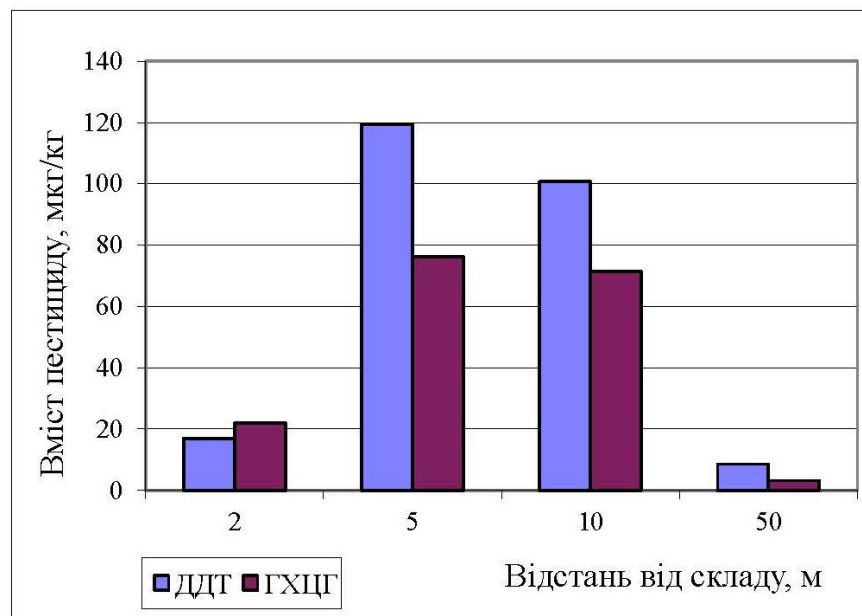


Рис. 3.7 – Вміст хлорорганічних пестицидів у ґрунті санітарної зони колишнього складу агрохімікатів (с. В'язова)

Характерним є значне накопичення залишків ДДТ на відстані від складу 5 м у західному напрямку на рівні 19,3 ГДК (ілювійні горизонти). Цей процес пояснюється генетичними особливостями темно-сірих опідзолених ґрунтів, в яких верхня частина гумусового горизонту (25-35 см) добре елювіювана, а нижня (30-60 см) – ілювіювана, глибше залягає ілювіальний горизонт. В

ілювіальному горизонті збільшується щільність будови та зменшується шпаруватість ґрунту. Ця властивість темно-сірого опідзоленого ґрунту формує природній бар'єр на шляху міграції хімічних речовин, в тому числі і ксенобіотиків. Отже, процес міграції ізомерів та метаболітів хлорорганічних пестицидів профілем ґрунту безпосередньо залежить від генетичних особливостей ґрунту, а локалізація їх може бути джерелом додаткового надходження токсикантів в органи рослин, що мають потужну кореневу систему.

Як видно із представлених рис. 3.7 та 3.8 залишкові кількості хлорорганічних пестицидів, а саме сума метаболітів ДДТ складають більшу частину ніж сума ізомерів ГХЦГ, що свідчить про давнє забруднення ґрунту даним пестицидом та є твердженням більшої стійкості в навколишньому природному середовищі.

Подібна ситуація проявляється і для залишкових концентрацій ГХЦГ в ґрунтах. Частка діючої речовини (γ -ГХЦГ) знижується, а більш стійкого β -ГХЦГ – збільшується при зменшенні умісту пестициду в ґрунті, що також свідчить про більш інтенсивну деструкції пестициду в умовах регіону при його знижених концентраціях. Характерно, що амплітуда змін частки ізомерів ГХЦГ в 1,5-2 рази більше, ніж для метаболітів ДДТ.

Отже, забруднення ґрунтів пестицидами потребує відновлення їх екологічних функцій з метою запобігання подальшої міграції в екосистемах, що є вкрай важливим для антропогенно порушених екосистем, тому потребує розробки комплексних заходів з фіторе mediaції безпосередньо самого ґрунту та біодеградації пестицидів у ньому для досягнення норм екологічної безпеки техногенно навантажених територій.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1 Аналіз небезпечних і шкідливих факторів при роботі з пестицидами

Охорона праці – це система законодавчих актів, соціально-економічних, організаційних, технічних, гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів, спрямованих на створення безпечних умов, збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці. Складовими охорони праці є законодавство про працю, виробнича санітарія і безпека застосування різних технічних засобів на виробничих процесах у сільському господарстві, включаючи і пожежну безпеку.

Усі роботи з хімічного захисту рослин проводяться під керівництвом дипломованого спеціаліста з захисту рослин [22, 23]. Особи, що залучаються до роботи з пестицидами, щорічно в обов'язковому порядку проходять медичний огляд та інструктаж з техніки безпеки, що реєструється у спеціальному журналі згідно ДНАОП 2.0.00-1.01-12 «Правила охорони праці в сільськогосподарському виробництві».

Особи, що виконують роботи, пов'язані з контактом з пестицидами, обов'язково повинні користуватися засобами індивідуального захисту згідно ДНАОП 0.00-3.01-98 «Типові норми безплатної видачі спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту працівникам сільського та водного господарства».

Щоб запобігти шкідливому впливу сільськогосподарських отрутохімікатів на організм людини потрібно правильно організувати роботу. Перед початком роботи на даних пунктах робітники отримують інструктажі з техніки безпеки та навчаються надавати першу медичну допомогу. Після навчання і інструктажу робиться запис в відповідний журнал реєстрації інструктажів з охорони праці.

Заборонено працювати з пестицидами: особам, що не досягли 18-річного віку; вагітним жінкам; жінкам, в період годування; особам, у яких впродовж року були хірургічні операції; особам, які мають медичні протипоказання; особам у стані алкогольного сп'яніння.

При роботі з особливо небезпечними пестицидами, робочий день складає не більше 4 год, з можливістю допрацювання 2 год у безпечних умовах, з усіма іншими препаратами тривалість складає 6 год. Робітники повинні бути забезпечені засобами індивідуального захисту, спеціальним

харчуванням, та мати змогу прийняти душ і попрали одяг. Місце для прийому їжі та відпочинку розташовується з того боку, з якого дме вітер, більше ніж за 200м від поля. Тут мають бути ємність з питною водою, умивальник, миючий засіб, рушник та медична аптечка.

На відстані більше за 300 м від меж поля, перед початком використання сільськогосподарських отрутохімікатів, встановлюються попереджувальні знаки, які знімають по закінченню робіт. Також повинно відбуватися інформування про місце і термін робіт для місцевого населення та власників бджільництва. При наземній обробці СЗЗ становить 500 м, при авіаційній – 1000 м.

Найбільш шкідливим процесом є приготування робочих розчинів, адже при цьому концентрація отрутохімікатів підвищується в 15-20 разів за допустимої норми, при використанні, а при частковій автоматизації – в 6-7 разів. Розчини готуються на пунктах хімізації, які розташовують більш ніж за 200м від водозаборів, житлової зони та приміщень з тваринами. На цих спеціальних пунктах розміщують ємності з пестицидами, водою, гашеним вапном, ваги та гирі. Рідини, з особливо небезпечними пестицидами, готуються за допомогою автоматизованих апаратів, які обладнані гідромішалками.

При роботі з рідинами потрібно знаходитися з боку, з якого дме вітер та неодмінно використовувати засоби індивідуального захисту і слідкувати, щоб пил та краплі не опинилися на одязі та відкритих ділянках шкіри.

Засоби індивідуального захисту скидаються у певній послідовності: спочатку у розчині вапна, згодом у воді миють засоби захисту рук, після чого скидають окуляри та респіратор, чоботи і комбінезон, потім рукавички повторно миються і скидаються.

Заборонено покидати робочі розчини, невикористані та залишкові пестициди, без охорони, після закінчення робіт їх потрібно помістити на склад, а відкриті земельні ділянки необхідно обробити розчином вапна та перекопати [3, 23]. Працівникам заборонено підніматися на або спускатися з машин під час їх руху. Не дозволяється сівачам працювати на навісних сівалках [23].

4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях. Хімічне отруєння

Першими ознаками хімічного отруєння можуть бути: запаморочення, нудота, головний біль. У цьому випадку, потерпілому повинна надатися перша допомога, не очікуючи медичного працівника. В першу чергу, слід

вивести постраждалого на свіже повітря, зняти з нього спецодяг, при цьому захищаючи свої руки гумовими рукавичками. При роботі з сільськогосподарськими отрутохімікатами обов'язково потрібно мати аптечку першої долікарської допомоги.

При потраплянні пестициду в організм людини через шлунково-кишковий тракт, робітника слід напоїти теплою водою, або слабко-рожевим розчином марганцевокислого калію чи розчином гірчиці і штучно викликати блювоту, за умови якщо у постраждалого немає запаморочення. Після цього необхідно випити 0,5 склянки води з 2-3 столовими ложками активованого вугілля чи розчин крохмалю з водою. Коли, отруйна речовина зі шлунку буде видалена потрібно прийняти сольовий проносний засіб (20г гіркої солі на півсклянки води) Якщо в шлунково-кишковий тракт потрапив рідкий аміак необхідно зробити промивання 1-2% р-ном оцтової кислоти.

При потраплянні пестициду в організм людини через дихальні шляхи, симптомами чого є: кашель, задуха, синюшність, слід скористатися 2% розчином питної соди для проведення теплої інгаляції. Якщо сталося отруєння аміаком потрібно використати 1-2% розчин оцтової чи лимонної кислоти. При спазмах у горлі та сильному кашлі потрібно проковтнути 1 пігулку від кашлю, в якій міститься кадеїн фосфат та чимось теплим обв'язати шию. При порушенні дихання або його зупинці, необхідно зробити штучне дихання, за умови, що дихання постраждалого не хрипле. Якщо у потерпілого виникла задуха, потрібно підтримувати вдихання кисню з кисневої подушки, до тих пір, доки посиніння і задуха не мінімізуються.

При потраплянні препарату на шкіру, його необхідно швидко змити водою або зняти ватою чи марлею, при цьому не розмазуючи його, після чого обмити водою з милом. Якщо на шкіра була уражена аміаком, необхідно обмити обпечені ділянки водою та накладити примочки із 5 % р-ну оцтової або лимонної кислоти.

Якщо у постраждалого запаморочення, в першу чергу, необхідно понюхати вату, змочену нашатирним спиртом та розтерти шкіру в ділянці скронь. При виникненні судом постраждалого необхідно вивести на чисте повітря. Якщо серцева діяльність послаблена, то необхідно зробити масаж серця через грудну клітку [6, 23].

ВИСНОВКИ

1. Проведено агроекологічну оцінку ґрунтів на території захисної зони колишнього складу агрохімікатів. Встановлено, що санітарно-захисні зони складів отрутохімікатів є небезпечними джерелами надходження у об'єкти довкілля стійких хлорорганічних пестицидів (ДДТ та ГХЦГ).

2. Визначено ступінь хімічної деградації ґрунтів за вмістом хлорорганічних пестицидів: в радіусі до 10 м навколо складу агрохімікатів ґрунти середньодегратовані (передкризовий стан), а на відстані 10-50 м від складу – слабодегратовані, що відповідає задовільному стану ґрунтів за показниками хімічної деградації ґрунтів. В загальному результати досліджень показують, що забруднення в районі складу отрутохімікатів має плямистий характер, що обумовлено особливостями експлуатації території в минулому.

3. Дослідженнями встановлено, що стійкі хлорорганічні пестициди можуть мігрувати у глибші горизонти ґрунту. Можна стверджувати, що відбувається це за рахунок комплексоутворення.

4. В результаті проведеного аналізу з'ясовано, що залишкові кількості пестицидів здатні адсорбуватися частинками ґрунту, що зменшує їх біодоступність.

5. Оцінено просторове розповсюдження хлорорганічних пестицидів. Встановлено, що сільськогосподарські угіддя знаходяться в межах забрудненої зони, що являє небезпеку надходження токсикантів у рослинницьку продукцію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів: Монографія / В.П. Патики, Н.А. Макаренко, Л.І. Моклячук та ін. К.: Основа, 2005. 300 с.
2. Використання апарату нечітких нейронних мереж для виявлення толерантних до пестицидного навантаження видів дикорослих рослин / В. А. Петришина, Л.І. Моклячук, В.П. Лисенко, В.М. Штепа // *Аграрна наука та освіта*. 2008. Т. 9. № 1-2. С. 87-94.
3. Городиська І.М. Ремедіація забрудненого хлорорганічними пестицидами ґрунту за допомогою лужних агентів: дис. ... канд. с.-г. наук : 03.00.16 – екологія. Інститут агроєкології УААН. Київ, 2006. 184 с.
4. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті: Державні санітарні правила та норми: ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001. К., 2001. 244 с.
5. Екотоксикологія: навч. посібник / В. В. Снітинський, П. Р. Хірівський, П. С. Гнатів, Г. Л. Антоняк, Н. Є. Панас. Херсон: Олді-Плюс, 2011. 327 с.
6. Екологічні основи збалансованого розвитку агросфери в контексті європейської інтеграції України : монографія / О. І. Фурдичко // НААН України. Ін-т агроєкології і природокористування. К.: ДІА, 2014. 428 с.
7. Іванків М.Я., Вовк С.О. Особливості міграції та накопичення хлорорганічних пестицидів у ґрунті у зоні складів їх тривалого зберігання. *Вісник Львівського НАУ: агрономія*. Львів: Львівський НАУ, 2011. № 15 (1). С. 91–94.
8. Іутинська Г.О. Дослідження мутагенної активності гексахлорциклогексану та продуктів його мікробної деградації / Г.О. Іутинська, Н.А. Ямборко, А.А. Піндрус // *Мікробіологічний журнал*. 2010. Т. 72, № 6. С. 18-22. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/MicroBiol_2010_72_6_4
9. Катков М.В., Юрченко А.И., Буланова А.А. Визначення об'ємної конфігурації забруднення ґрунтових компонентів лінійним джерелом хлорорганічних пестицидів. *Науково-технічний збірник «Комунальне господарство міст»*. Серія: технічні науки та архітектура. 2019. Том 1. Вип. 147. С. 106-111. DOI [10.33042/2522-1809-2019-1-147-106-111](https://doi.org/10.33042/2522-1809-2019-1-147-106-111)

10. Клисенко М.А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах, и внешней среде. Справочник / М.А. Клисенко, А.А. Калинина, К.Ф. Новикова, Г.А. Хохолькова. Т.1. М.: Колос, 1992. 567 с.; Т.2. М.: Агропромиздат, 1992. 416 с.
11. Крук Л. С. Екотоксична дія пестицидів в агроценозах України як функція фізико-хімічної будови їх молекул: дис. ... канд. с.-г. наук : 03.00.16 – екологія. УААН, Ін-т агроекології і біотехнології. К., 2001. 160 с.
12. Лобачевська О. В. Механізми толерантності рослин та їх адаптація до стресу. *Наукові основи збереження біотичної різноманітності: матеріали 8-ої наук. конф. молодих учених*. Львів, 2007. С. 25–31.
13. Малюк Л.П. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення: Підручник / А.А. Дубініна, Л.П. Малюк, Г.А. Селютіна, Т. М. Шапорова, Л. В. Кононенко, В.А. Науменко. К. ВД «Професіонал», 2007. 384 с.
14. Методичні вказівки з визначення мікродоз пестицидів у харчових продуктах, кормах та доквіллі. Зб. № 42. Офіційне вид. К., 2005. 246 с.
15. Методичні рекомендації з агроекологічної оцінки забруднених органічними ксенобіотиками ґрунтів / В.П. Патики, Л.І. Моклячук, Г. Г. Андрієнко та ін. К.: Мінагрополітики, 2005. 27 с.
16. Методичні рекомендації з фітотестування забруднених стійкими пестицидами ґрунтів / О.І. Фурдичко, М.М. Мовчан, Л.І. Моклячук та ін.; під наук. ред. О. І. Фурдичка. К.: ЦНТІ, 2008. 24 с.
17. Мікробна деструкція похідних циклічних вуглеводнів (α -, β -, γ -гексахлорциклогексанів) у ґрунті / Г.О. Іутинська, Н.А. Ямборко, А.А. Піндрус, С.Д. Мельничук та ін. // *Наукові доповіді Національного аграрного університету: Агрономія*. К., 2007. №1 (6). Режим доступу: <http://www.nbu.gov.ua/e-Journals/nd/2007-1/07igoits.pdf>
18. Моклячук Л.І., Городиська І.М., Тертична О.В. Вплив забруднення хлорорганічними пестицидами на ферментативну активність ґрунту. *Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту*. НАУ. К., 2007. Вип. 117. С. 88–93.
19. Моклячук Л.І. Науково-методичні основи екотоксикологічного моніторингу і ремедіації забруднених органічними ксенобіотиками ґрунтів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора с.-г. наук: спец. 03.00.16 – екологія. К., 2008. 40 с.

20. Нуржанова А. А. Эколого-генетические аспекты токсичности и мутагенеза пестицидов. Алматы, 2007. 172 с.
21. Петришина В.А. Агроекологічне обґрунтування фітореMediaційної спроможності дикорослих видів рослин: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня кандидата с.-г. наук: спец. 03.00.16 – екологія. К., 2009. 21 с.
22. Петришина В. А., Моклячук Л. І. Критерії агроекологічної оцінки фітореMediaційного потенціалу дикорослих рослин до ДДТ. *Агроекологічний журнал*. 2009. №1. С. 40-42.
23. Петрук Р.В., Петрук Р.В, Кравець Н.М., Трач І.А., Кватернюк С.М., Варакса В.В. Аналіз фітотоксичного ефекту небезпечних пестицидних препаратів за допомогою біоіндикації. *Науково-технічний журнал «Техногенно-екологічна безпека»*. 6(2/2019). С. 42-48. DOI: [10.5281/zenodo.3559014](https://doi.org/10.5281/zenodo.3559014)
24. Петрук Р.В. Наукове обґрунтування оптимальних форм інтегрованого управління екологічною безпекою непридатних пестицидів та пестицидвмісних відходів: дисертація на здоб. наук. ступеня д-ра техн. наук: спец. 21.06.01 «Екол. безпека». Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2020. 345 с.
25. Про затвердження Правил охорони праці у сільськогосподарському виробництві [Електронний ресурс]: наказ МНС України від 26 листопада 2012 року № 1353. Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z2075-12>
26. Склади зберігання непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин – джерело небезпеки для навколишнього середовища / Л.І. Моклячук, Ю.С. Баранов, І.М. Городиська, В.В. Монарх, А.О. Білоус // *Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Сільськогосподарські науки*. Вінниця. Вип. № 1 (57), 2012. С. 65-69.
27. Слободенюк О.А. Утилізація рослин, забруднених дихлордифенілтрихлорметилметаном. *Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць*. Львів: РВВ НЛТУ України. 2012. Вип. 22.11. С.128-132.
28. Соломенко Л.І. Виявлення ксенобіотичних властивостей пестицидів у ґрунтовому середовищі. *Biological systems: theory and innovation*. 2019. Vol. 10. №2. P. 61-67. URL: <http://journals.nubip.edu.ua/index.php/Biologiya/editor/submission/12609>

29. Соломенко Л. І., Кудрявицька А. М., Вороніна Д. Ю. Екологічна оцінка післядії пестицидів у системі «грунт-рослина». *Topical issues of the development of modern science. Abstracts of the 12th International scientific and practical conference.* Publishing House “ACCENT”. Sofia, Bulgaria. 2020. Pp. 288–296. URL: <https://sci-conf.com.ua/xii-mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskayakonferentsiya-topical-issues-of-the-development-of-modern-science-29-31-iyulya-2020-goda-sofiya-bolgariya-arhiv/>
30. Якість ґрунту. Визначення хлорорганічних пестицидів та поліхлорбіфенілів. Газово-хроматографічний метод з детектуванням захопленням електронів: ДСТУ ISO 10382:2004. [Чинний від 01.05.06]. К.: Держспоживстандарт України, 2004. 13 с.
31. Assessment of soil and soil trophic chains contamination by persistent organic pollutants / Khahula V.S., Karaulna V.M., Bogatyr L.V., Karpuk L.M., Krykunova O.V. et al. *Ukrainian Journal of Ecology*; Melitopol. 2018. Vol. 8, Iss. 2. P. 42-53. DOI:[10.15421/2018_308](https://doi.org/10.15421/2018_308)
32. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): Ubiquity, Persistence, and Risks / Vladimir Turusov, Valery Rakitsky and Lorenzo Tomatis // *Environmental Health Perspectives*. Vol. 110, No. 2, Feb., 2002. P. 125-128. DOI: [10.1289/ehp.02110125](https://doi.org/10.1289/ehp.02110125)
33. DDT and associated compounds // IARC Monogr. Eval. Carcinogen. Risks Hum.: Occup. Expos. Insect Appl. Some Pesticides: Views and Expert Opin. IARC Work Group Eval. Carcinogen. Risks Hum., Lyon. 16-23 oct.,1990. Lyon. 1991. Vol. 53. P. 179-249.
34. Fitoremediacja – niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska. Phytoremediation – the underestimated potential of plants in cleaning up the environment / A. Grobelak, M. Kacprzak, K. Fijałkowski // *Journal of Ecology and Health*. Vol. 14, Nr 6 (84), 2010. s. 276-280.
35. Ivankiv M. Ya., Vovk S.O. Accumulation of organochlorine pesticides in vegetation around of places of their storage. *Folia Pomeranae Universitatis Technologiae Stetinensis, Agricultura, Alimentaria, Piscaria, et Zootechnica*. Szczecinie, 2014, 315 (32). P. 15-20.
36. Fantke P. Modeling the environmental impacts of pesticides in agriculture. In: Weidema, B.P. (Ed) *Assessing the environmental impact of agriculture*, Burleigh Dodds Science Publishing. Cambridge, United King. 2019. DOI: [10.19103/AS.2018.0044.08](https://doi.org/10.19103/AS.2018.0044.08)

37. Ludovica Silvani, Gerard Cornelissen, Sarah E. Hale Sorption of α -, β -, γ - and δ -hexachlorocyclohexane isomers to three widely different biochars: Sorption mechanisms and application. *Chemosphere*. Volume 219, March 2019, Pages 1044-1051. Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.070>
38. Moklyachuk L., Slobodenyuk O., Petryshyna V., Nedashkivska O. The ecotoxicological estimation of the sites polluted with obsolete pesticides. *Obsolete pesticides in Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Region: Start of clean up : 20-22 September 2007*. Chisinau, Republic of Moldova, 2007. 76 p.
39. Reductive dechlorination of hexachlorocyclohexane (HCH) isomers in soil under anaerobic conditions / P. J. M. Middeldorp, W. Doesburg, G. Schraa [and oth.] // *Biodegradation*. 2005 Jun;16(3):283-290. DOI: [10.1007/s10532-004-1573-8](https://doi.org/10.1007/s10532-004-1573-8)
40. Stanisław Waclawek, Daniele Silvestri, Pavel Hrabak, Vinod V.T. Padil, Rafael Torres-Mendieta, Maria Waclawek, Miroslav Cernik, Dionysios D. Dionysiou. Chemical oxidation and reduction of hexachlorocyclohexanes: A review. *Water Research*. 2019, 162, 302-319. Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.072>