

3. Santana Rodríguez J.J., Halko R., Betancort Rodríguez J.R. and Aaron J.J. Environmental analysis based on luminescence in organized supramolecular systems // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2006. V. 385. № 3. P. 525–545.

4. Ackerman A.H., Hurtubise R.J. Methods for coating filter paper for solid-phase microextraction with luminescence detection and characterization of the coated filter paper by infrared spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 474. № 1-2. P. 77–89.

5. Hurtubise R. J., Thompson A. L. and Hubbard S. E. Solid-Phase Room-Temperature Phosphorescence // Analytical Letters. 2005. V. 38. P. 1823-1845.

6. Дячук О.А., Мельников Г.В., Губина Т.И., Тихомирова Е.И. Модифицирование целлюлозной матрицы для люминесцентного анализа экотоксикантов // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 21.

7. Jiaming L., Guohui Z., Tianlong Y., Aihong W., Yan F. and Longdi L. Determination of trace tin by solid substrate-room temperature phosphorimetry using sodium dodecyl sulfate as sensitizer// Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2003. V. 59. P. 2081–2085.

8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия. 1990. 256 с.

**УДК 504.5:661.16:001.891.5**

**Пчеленок О.А., канд. с.х. наук, доц.,**

**Борисова И.В., ст. препод.,**

**Козлова Н.М., ст. препод.,**

**Шушпанов А.Г., ст. препод.**

*(ФГБОУ ВО Орловский государственный  
университет имени И.С. Тургенева, г. Орел, Россия)*

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ЛЕТАЧИХ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ ХРАНЕНИИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ**

*В статье рассматриваются экологические аспекты воздействия на окружающую среду летучих токсичных соединений – хлористого водорода и фосгена, выделяющихся при хранении хлорорганических пестицидов. Исследованы закономерности распространения токсичных газов в воздушной среде при хранении ХОП в складах. Рассмотрены закономерности изменения почвенных свойств под влиянием летучих токсичных соединений, выделяющихся при хранении остатков ХОП.*

*Ключевые слова: хлорорганические пестициды (ХОП), биоаккумуляция, трансграничный перенос, токсичность, персистентность, объекты окружающей среды, санитарно-гигиенические нормы, хлористый водород, фосген, миграция, деградация.*

**Актуальность темы.** Природная среда в современных условиях подвержена комбинированному техногенному загрязнению. В биосфере

в настоящее время циркулирует множество химических веществ, накопленных в результате широкомасштабного применения пестицидов в прошлом веке. Сегодня проблема их токсического воздействия на организмы и окружающую природу является одной из наиболее актуальных, т.к. многие ксенобиотики способные длительно сохраняться в среде обитания людей, попадают из одного объекта среды в другой и превращаются в более токсичные соединения.

Среди разнообразных химических экотоксикантов антропогенного происхождения к числу наиболее опасных для окружающей среды и человека относится класс хлорорганических пестицидов (ХОП). Физико-химические свойства всех ХОП позволяют этим веществам легко поглощаться и задерживаться биотой. Большинство из них обладает большой устойчивостью к внешним воздействиям, склонностью к биоаккумуляции и трансграничному переносу. Кроме того, ввиду присутствия атомов хлора в молекулярной структуре для хлорорганических пестицидов характерна выраженная токсичность. Высокая персистентность ХОП в объектах окружающей среды (почве, растительных и животных организмах) привела в конечном итоге к запрету их применения.

Утилизация остатков пестицидов, запрещенных или непригодных к использованию, остается нерешенной эколого-гигиенической проблемой современности. Условия хранения этих препаратов, в большинстве случаев, не отвечают природоохранным требованиям и санитарно-гигиеническим нормам. Химические склады утратили собственников и постепенно разрушаются, а где-то и полностью разрушены или разобраны, тарная упаковка пестицидов приходит в негодность и, как следствие, происходит химическое загрязнение окружающей среды. Ситуация усугубляется тем, что ко многим местам хранения пестицидов имеется свободный доступ людей, животных, птиц.

В конце прошлого века были проведены исследования по изучению факторов, влияющих на разложение ХОП в почве, в том числе с образованием таких продуктов как хлористый водород и фосген. Было показано, что выделение хлористого водорода обусловлено, в основном, «отщеплением» хлора от сложной молекулы пестицида под воздействием химических и физико-химических факторов, фосгена - деградирующей деятельностью микроорганизмов. Соотношение этих газов определялось в равных количествах. В связи с тем, что механизмы разложения пестицидов в складских условиях будут другими, то и количественное соотношение газов должно отличаться. В литературе не обнаружено данных по этому вопросу.

В связи с этим в настоящее время актуальны исследования по изучению закономерностей выделения летучих соединений при хранении

пестицидов в складах, их влиянию на объекты окружающей среды.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей выделения токсичных летучих соединений из мест хранения неиспользованных и пришедших в негодность остатков ХОП.

**Условия, объекты и методы исследования.** Исследования проведены в разных районах Орловской области. Объектами исследований явились склады для хранения неиспользованных остатков пестицидов. Предметом исследований были хлорсодержащие газообразные продукты деградации, образующиеся при хранении неиспользуемых остатков ХОП, экотоксикологические показатели почвы вокруг складов. Годы проведения исследований 2015-2017г.г.

Определение концентрации хлористого водорода ( $\text{HCl}$ ) и фосгена ( $\text{COCl}_2$ ) проводили методами, общепринятыми в гигиенической практике, ионный состав водной вытяжки из почвы по общепринятым методам, биологическую активность почвы – экспресс-методом с использованием семян кресс-салата.

Математическая обработка экспериментальных данных включала расчет статистической достоверности, проведение корреляционного и дисперсионного анализов.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Рассмотрена химико-токсикологическая характеристика хлористого водорода и фосгена, выявлены закономерности их распространения в воздушной среде при хранении пестицидов в складах.

Исследования показали, что климатические условия являются основным внешним фактором, влияющим на концентрацию выделяющихся продуктов распада пестицидов. Как показано на рис. 1, кривая распределения концентраций хлористого водорода и фосгена закономерно следует изменению температуры [1].

Динамика фосгена отличается большей инерционностью, по сравнению с хлористым водородом. Поэтому, даже в последних числах октября в воздухе определяется еще значительное количество этого газа.

Характер рассеивания  $\text{HCl}$  и  $\text{COCl}_2$  в горизонтальном направлении различен. Из данных, приведенных на рис. 2 можно заключить следующее. Максимум концентраций хлористого водорода определяется на расстоянии 4 м от склада. Динамика распространения описывается интегральным уравнением:  $y = -1,68x^2 + 6,15x - 3,06$ , свидетельствующим о квадратичной обратной зависимости концентрации  $\text{HCl}$  от расстояния от источника его выделения [1].

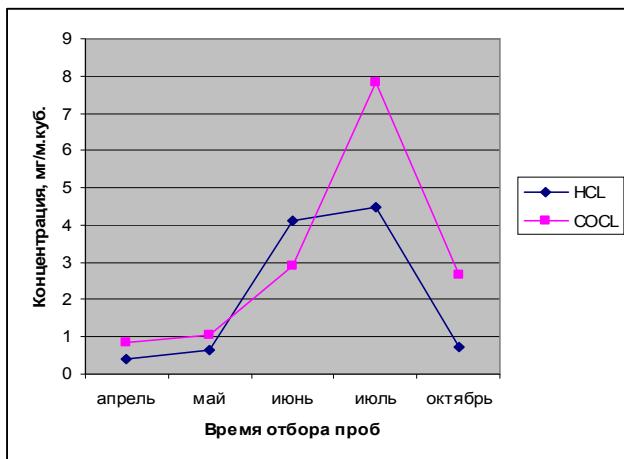


Рис. 1 - Динамика HCl и COCl<sub>2</sub> на расстоянии от склада 0,5 м.

Зависимость распространения фосгена от места хранения ХОП более сложная, чем хлористого водорода. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, максимальная концентрация фосгена определяется на расстоянии 0,5 м от склада и подчиняется практически прямой обратной зависимости от расстояния:  $y = -0,745x + 2,876$ .

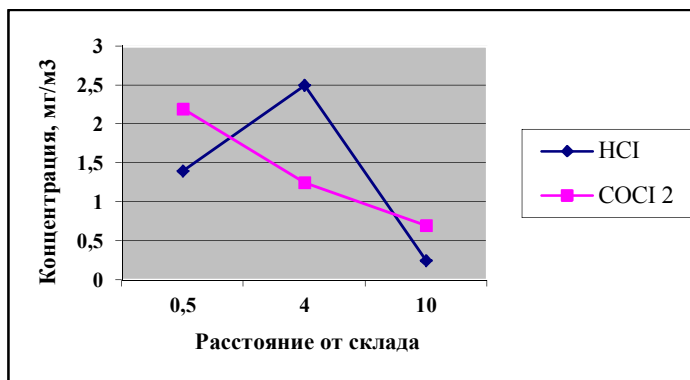


Рис. 2 - Зависимость динамики HCl и COCl<sub>2</sub> от расстояния до места хранения пестицидов.

Для динамики фосгена на высоте 1,0 м определяется выраженная полиномиальная зависимость:  $y = -0,53x^2 + 1,705x - 0,12$ . Подобное уравнение описывает динамику и на высоте 1,5 м, но в нем больше отражается

отрицательная зависимость концентрации газа от расстояния:  $y = -0,29x^2 + 0,61x + 0,86$ .

Вертикальное распределение летучих соединений в воздухе подчиняется следующей закономерности.

В первые месяцы после зимы (апреле, мае) при невысокой концентрации газов максимальное количество хлористого водорода определяется в приземном слое, что обусловлено незначительным нагревом, и, следовательно, более плотным состоянием более высоких слоев воздуха (рис. 3).

В летние месяцы, когда температура воздуха постоянно положительная распределение HCl иное: наибольшее значение характерно для высоты 1,0 и 1,5 м. Необходимо отметить, что на расстоянии 0,5 м различия в содержании HCl по слоям воздуха небольшие, хотя и достоверные ( $p \leq 0,05$ ). На расстоянии 4 м от склада характер динамики, в основном сохраняется. Отличия заключаются в увеличении различий между концентрациями хлористого водорода в приземном слое (0,1 м) по сравнению с высотой 1,0 и 1,5 м [1].

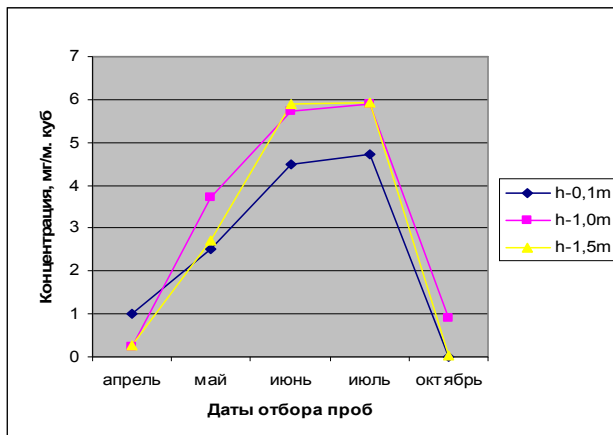


Рис.3. Динамика HCl на расстоянии 4 м от склада.

В самые жаркие месяцы, в июне и июле, в связи с интенсивным перемешиванием слоев воздуха различия в концентрациях хлористого водорода на данных высотах недостоверны ( $p \geq 0,05$ ).

Динамика фосгена отличается от динамики хлористого водорода. Фосген в 3,5 раза тяжелее воздуха и это обуславливает специфику его вертикального рассеивания. Анализ графиков, приведенных на диаграмме (рис. 4) показывает, что максимальные концентрации этого газа в весенние месяцы определяются на высоте 0,1 м, хотя абсолютные зна-

чения концентраций незначительные и составляют вблизи от склада (0,5 м) 1,37-2,2 мг/м<sup>3</sup>.

В июле наблюдается значительный выброс этого газа. Отмечается повышенная эмиссия не только на высоте 0,1 м, но и выше. Даже на высоте 1,0 м его концентрация составляет 8 мг/м<sup>3</sup>, что в два раза больше, чем на высоте 1 м.

На расстоянии 4 м от склада динамика идентична предыдущей, но с более низкими значениями концентраций. Идентичность динамики распространения фосгена, по нашему мнению, объясняется устойчивыми погодными условиями.

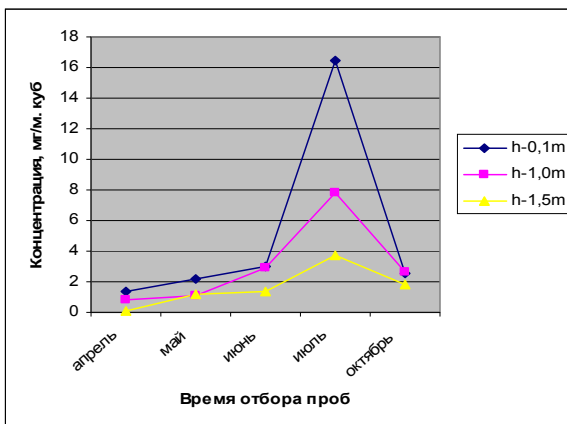


Рис. 4 - Динамика  $\text{COCl}_2$  на расстоянии 0,5 м от склада.

В двадцатых числах июля отмечались, при высокой температуре воздуха, низкое атмосферное давление (742-743 мм. рт. ст.), низкая влажность воздуха (43,6-41,8 %) и практически постоянная скорость ветра (1-2 и 2-4 м/с). Обращает на себя внимание тот факт, что в октябре, при довольно низкой температуре воздуха концентрация фосгена незначительно отличается от июньской.

Очевидно, что это обусловлено прогреванием летом всей массы хранящихся в складе пестицидов и постепенным выделением газа из глубоких ее слоев, несмотря на понижение температуры внешнего воздуха. По абсолютному значению в этот период фосгена больше, чем хлористого водорода не только на высоте 0,1 м и расстоянии 0,5 м от склада, но и на высоте 1,5 м и на расстоянии 10 м от склада (табл. 1).

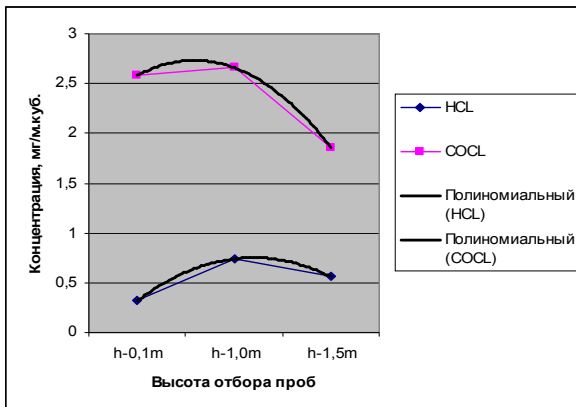
Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что при переходе к зимнему периоду значимые концентрации газов обнаруживаются только вблизи мест хранения пестицидов.

Таблица 1

Содержание HCl и COCl<sub>2</sub> в пробах воздуха

Расстояние от склада, м	Высота отбора проб воздуха, м	HCl, мг/м <sup>3</sup>	COCl <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>
0,5	0,1	0,32±0,05	2,58±0,09
	1,0	0,74±0,07	2,66±0,07
	1,5	0,56±0,03	1,86±0,05
4,0	0,1	0±0	1,13±0,04
	1,0	0,89±0,06	0,97±0,04
	1,5	0,04±0,01	0,65±0,01
10,0	0,1	0±0	0,08±0,01
	1,0	0±0	0±0
	1,5	0±0	0±0

Суммарная концентрация фосгена в слоях воздуха на высоте 0,1 м, 1,0 м и 1,5 м вблизи склада превышает концентрацию хлористого водорода в 4,38 раз, на расстоянии 4 м от склада – почти в 3 раза (в 2,96 раз), а на расстоянии 10 м хлористый водород в воздухе практически не обнаружен. При этом, распределение HCl и COCl<sub>2</sub> по высоте подчиняется закономерности, описываемой уравнениями регрессии: для HCl  $y = -0,3x^2 + 1,32x - 0,7$ ; COCl<sub>2</sub>  $y = 0,44x^2 + 1,4x + 1,62$  (рис. 5).

Рис.5. Распределение HCl и COCl<sub>2</sub> по высоте на расстоянии 0,5 м от склада.

При удалении от склада на 4 м концентрация хлористого водорода на высотах 0,1 и 1,5 м не определяется, а только на высоте 1,0 м, в то время как фосген определяется на всех изучаемых высотах.

Динамика HCl описывается уравнением регрессии  $y = -0,87x^2 + 3,5x - 2,63$ ; динамика COCl<sub>2</sub> –  $y = -0,08x^2 + 0,08x + 1,13$ . Анализ приведенных

урвнений позволяет заключить, что отрицательная зависимость фосгена от расстояния до места хранения ХОП выражена в большей степени, чем хлористого водорода.

Значения концентраций газов зависят не только от высоты, времени отбора проб и расстояния от склада. Имеет значение расположение точек отбора по отношению к сторонам света.

Из данных, представленных в табл. 2 видно, что концентрация хлористого водорода в западном и северном направлениях на расстоянии 0,5 м от склада в июне 2011 г. невысокая и определяется в основном на высотах 1,0 и 1,5 м.

Таблица 2  
Распределение HCL в воздухе (мг/м<sup>3</sup>) (расстояние от склада 0,5 м)

Высота отбора проб, м	Направление по отношению к сторонам света		
	Западное	Северное	Восточное
0,1	0,09	0	0
1,0	0,05	0,14	0,69
1,5	0,17	0,09	0,53
Сумма газа	0,31	0,23	1,22

Суммарное содержание HCl в восточном направлении больше, чем в северном в 5,3 раз, в западном – в 3,9 раз. Расчет содержания газа относительно сторон света на разной высоте показал, что в этот период на западном направлении хлористый водород, в основном, определяется на высоте 1,5 м, а в северном направлении – на высоте 1,0 м. На восточном направлении – на высоте 1,0 и 1,5 м концентрация практически одинаковая.

Выделение фосгена в данный период более значительно, чем хлористого водорода, особенно в западном и северном направлениях, соответственно, в 126,1 и 125,6 раз. Концентрация фосгена определяется не только на высоте 0,1 м, но и на других высотах. Также как и хлористый водород, в основном, в западном направлении от склада. Необычна для фосгена высокая концентрация этого газа на высоте 1,0 м. По нашему мнению, это объясняется погодными условиями, особенно низкими значениями атмосферного давления (738,5-736,0 мм.рт.ст.) и низкой влажностью воздуха (49,5-50,125 %). Низкая скорость ветра – от штиля до 2-3 м/с мало меняет динамику вертикального распространения фосгена.

Исследование зависимости количества выделения газов от массы хранящихся неиспользуемых остатков ХОП (модельные опыты) показало следующие результаты.

Увеличение массы пестицидов с высокой степенью достоверности ( $R = 0,98-0,99$ ) способствует увеличению концентрации газов. В нашем случае концентрация HCl возросла до 5,4 раз,  $COCl_2$  – до 11 раз.



При кратном увеличении массы пестицидов от первоначальной дозы, кратность увеличения концентрации газов следующая (табл. 3).

Таблица 3  
Изменение концентрации газов в зависимости от массы ХОП (раз)

Кратность увеличения массы пестицидов	Кратность увеличения HCl	Кратность увеличения COCl <sub>2</sub>
1,0	1	1
2,33	2,28	5,0
5,0	4,5	12,6

Примечание: \* - условная величина точки отсчета

Из приведенных данных можно заключить, что хлористый водород выделяется в количествах, пропорциональных увеличению массы пестицидов, фосген – в 2-2,5 раза больше.

При исследовании закономерностей изменения почвенных свойств под влиянием летучих токсичных соединений, выделяющихся при хранении остатков ХОП, обобщены экспериментальные данные о воздействии хлорсодержащих газов на ионный состав почвы, прилегающей к местам хранения пестицидов [2].

Летучие соединения, выделяющиеся при хранении пестицидов, поступают, в основном, в атмосферу. В то же время, газы, обладающие повышенной плотностью, например, фосген, могут непосредственно контактировать с почвенной поверхностью. Летучие вещества оседают на землю так же при выпадении росы и атмосферных осадков. При хранении ХОП выделяющиеся газы содержат хлор, который в водных и почвенных растворах способен легко мигрировать по почвенному профилю в виде отрицательного иона [2].

Экспериментальные данные показали, что максимальные значения СГ и жесткости водной вытяжки зафиксированы в самых верхних слоях почвы и на разном расстоянии от склада. На глубине от 10 до 15 см отмечается минимальное их содержание, глубже снова происходит увеличение этих показателей, а на глубине 20-25 см определяется второй максимум их содержания. По сравнению с контрольными участками, увеличивается кислотность, изменяется соотношение между ионами в водной вытяжке. Биологическая активность почвы, определенная методом проращивания семян, снижается.

Определенное воздействие газов на состояние почвы происходит и в холодное время года. Фосген определяется в приземном слое воздуха при температурах, близких к нулю (+ 6,9<sup>0</sup> С). При отрицательных температурах чувствительность используемого метода не позволяет определить наличие в воздухе хлорсодержащих газов. В то же время, при исследовании профиля снежного покрова в первой декаде марта, при

круглосуточных отрицательных температурах, обнаружены ионы хлора в талой воде опытных участков. В контрольных образцах результат отрицательный (табл. 4).

Таблица 4

Концентрация ионов хлора и значения pH в талой воде

Дневная температура, °С	Глубина отбора проб снега, см	СГ (мг/л)		pH	
		контроль	опыт	контроль	опыт
-13 (10.03)	0-15	0,0	1,80	6,3-6,5	6,1-6,3
	15-30	0,0	1,80	6,5-6,7	6,3-6,5
	30-40	0,0	1,80	6,5-6,6	6.4-6.5
+1,5 (22.03)	0-15	0,0	0,0	6,5-6,5	6,2-6,5
	15-30	0,0	0,0	6,7-6,8	6,4-6,4
	30-40	0,0	1,45	6,5-6,6	6,4-6,5

Во всех слоях снежного покрова концентрация ионов хлора идентична, что свидетельствует о равномерном поступлении газов при отрицательных температурах. Практически идентичны и значения pH. В конце марта при положительных дневных температурах наблюдается миграция СГ по профилю снежного покрова, что отражается в исчезновении СГ из верхних слоев и накоплении его подстилающих слоев почвы.

### **Выводы**

1. Установлено, что при хранении неиспользованных остатков ХОП в воздухе вокруг источника всегда присутствуют хлорсодержащие газы. Максимальное количество определяется в теплое время года, минимальное - в ранне-весенний и поздне-осенний период. Анализ проб снега показал, что их выделение продолжается и при отрицательных температурах, но в концентрациях ниже чувствительности используемых методов.

2. Фосген, в связи с низкой летучестью и высокой его плотностью по сравнению с воздухом, значительно дольше выделяется в атмосферный воздух из мест хранения и меньше зависит от температурного фактора. Для повышения интенсивности выделения СОСl<sub>2</sub> имеет значение не кратковременная, а продолжительная, по нашим данным не менее 7-10 дней, постоянно высокая температура. Снижение температуры окружающего воздуха существенно не отражается на концентрации выделяющегося фосгена.

3. Интенсивность выделения хлористого водорода в значительной степени определяется температурой окружающего воздуха.

4. Вертикальное рассеивание газов обусловлено их физико-химическими свойствами: хлористый водород в основном кумулируется

на высотах 1,0-1,5 м, а фосген – на 0,1-0,5 м. Конвекционные потоки могут менять вертикальное распределение газов.

5. Как в производственных, так и в модельных условиях среди выделяющихся хлорсодержащих газов максимальное количество принадлежит фосгену. Хлористый водород выделяется в количествах, пропорциональных увеличению массы пестицидов, фосген – в 2-2,5 раза больше.

6. Хлорсодержащие газы, выделяющиеся при хранении ХОП, поглощаясь в почвенном растворе, мигрируют по почвенному профилю в виде отрицательного иона хлора. Максимальная концентрация иона хлора зафиксирована на глубине 15-20 см.

7. При изменении погодных условий, (увеличении количества осадков, снижении температуры воздуха) изменяется количество и динамика распределения СГ в почвенных вытяжках. При установлении сухой жаркой погоды уровень ионов хлора уменьшается, но закономерность вертикальной миграции, в основном, сохраняется.

### **Библиографический список**

1. Громова В.С., Борисова И.В., Шушпанов А.Г. Влияние погодных условий на динамику выделения хлористого водорода и фосгена при хранении хлорорганических пестицидов // Экология Центрально-Черноземной области РФ. 2010. №2 (25). С. 66-67.

2. Громова В.С., Борисова И.В., Шушпанов А.Г. Некоторые аспекты отдаленных последствий загрязнения окружающей среды хлорорганическими пестицидами //Безопасность жизнедеятельности. 2010. №11. С. 19-22.

**УДК 551.24**

**Салямова К.Д., д-р техн., проф.,  
Ахмедов М.А, канд. физ-мат. наук, вед. н. с.  
(ИМиСС АН РУз, г.Ташкент, Узбекистан)**

## **ПОСЛЕДСТВИЯ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ, ВЫЗВАННЫЕ НАПОЛНЕНИЕМ ВОДОХРАНИЛИЩ**

*Землетрясения, вызванные наполнением водохранилищ или так называемые «Возбужденные землетрясения» - это разновидность тектонических землетрясений, спровоцированные нарушением природных равновесий в земной коре под влиянием деятельности человека. Основными путями нарушения природных равновесий могут служить гравитационная нагрузка массы воды в крупных водохранилищах и возрастание давления подземных вод.*

*Ключевые слова: Возбужденные землетрясения, сейсмичность территории, водохранилище, скважины разломы, нагрузка, оседание ,масса, бар*