



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ

На правах рукописи

УДК 632. 954: 631.417

Холодов Владимир Алексеевич

**АДСОРБЦИЯ И ТОКСИЧНОСТЬ ГЕРБИЦИДА АЦЕТОХЛОРА
В ПОЧВАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ**

(Специальности 03.00.27 – почвоведение и 03.00.16 – экология)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научные руководители:

кандидат биологических наук,
доцент Г.Ф. Лебедева

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
И.В. Перминова

МОСКВА – 2003

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	7
1.1. Поведение ацетохлора в почвах различной типовой принадлежности..	7
1.1.1. Структура, свойства и эколого-агрохимическая оценка опасности ацетохлора	7
1.1.2. Поведение ацетохлора в почвах различной типовой принадлежности	10
1.1.3. Основные почвенные факторы, определяющие поведение ацетохлора	13
1.1.3.1. Влияние почвенного органического вещества	14
1.1.3.2. Влияние минеральной компоненты и других почвенных показателей.....	16
1.2. Количественное описание адсорбции гербицидов.....	19
1.3. Взаимодействие гербицидов с илистой фракцией и модельными глинисто-гумусовыми комплексами	21
1.3.1. Природа почвенных минералорганических соединений.....	21
1.3.2. Выделение илистой фракции почв и получение модельных глинисто-гумусовых комплексов	25
1.3.3. Адсорбционная способность илстых фракций и модельных глинисто-гумусовых комплексов по отношению к гербицидам	28
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	33
2.1. Отбор и характеристика почвенных образцов.....	33
2.2. Выделение и характеристика илистой фракции почв	35
2.3. Выделение и характеристика препаратов гуминовых кислот	36
2.4. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА МОДЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАОЛИНИТ – ГК	40
2.5. Методика определения ацетохлора поляризационным флуоресцентным иммуноанализом (ПФИА)	41
2.6. Методика исследования адсорбционной способности почв, илстых фракций и комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору	44

2.7. Определение токсичности ацетохлора в почвах методом биотестирования	46
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	48
3.1. Исследование адсорбционной способности почв различного типа по отношению к ацетохлору	48
3.1.1. Характеристика почв.....	48
3.1.2. Оценка адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору	52
3.1.3. Взаимосвязь физико-химических свойств и адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору	60
3.2. Исследование адсорбционной способности илистой фракции почв по отношению к ацетохлору	62
3.2.1. Выделение и характеристика илистой фракции из почв различной типовой принадлежности	63
3.2.2. Оценка адсорбционной способности почвенных илистых фракций по отношению к ацетохлору.....	64
3.3. Исследование адсорбционной способности модельных комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору	67
3.3.1. Выделение и характеристика гуминовых кислот из почв различной типовой принадлежности	68
3.3.2. Получение и характеристика комплексов каолинит-ГК	73
3.3.3. Взаимосвязь свойств комплексов каолинит-ГК со строением ГК	76
3.3.4. Оценка адсорбционной способности комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору.....	78
3.3.5. Взаимосвязь адсорбционной способности комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору со строением ГК.....	81
3.4. Исследование токсичности ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности.....	82
3.4.1. Оценка токсичности ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности	82
3.4.2. Взаимосвязь токсичности ацетохлора с физико-химическими и адсорбционными свойствами почв	86

ВЫВОДЫ	89
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	91
ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ.....	101
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	102

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность гербицидов в борьбе с сорной растительностью подтверждена отечественной и мировой практикой земледелия. Сокращение объема применения гербицидов в России, связанное с экономическими трудностями страны, привело к повсеместному увеличению засоренности посевов сельскохозяйственных культур и возрастанию потенциальных потерь урожая от сорных растений до 15.5-26.6 % (Захаренко, 2000). В мировом земледелии применение пестицидов постоянно увеличивается, расширяется их ассортимент. Несомненно, что и в нашей стране с укреплением экономики возрастет объем применяемых средств защиты растений, в том числе гербицидов. В то же время применение гербицидов может иметь и негативные последствия: накопление связанных остатков в почве, поступление в грунтовые и поверхностные воды, повреждение чувствительных культурных растений в севообороте. Указанные проблемы особенно актуальны для персистентных гербицидов, к которым относится ацетохлор. Ацетохлор – относительно новый и малоизученный препарат, производное хлорацетанилида, применяется как селективный гербицид системного действия. Для грамотного и безопасного применения ацетохлора необходимо изучение особенностей его поведения в почве. Наличие в России широкого спектра различных почвенных типов обуславливает актуальность изучения поведения новых гербицидов в почвах различной зональной принадлежности.

Одним из основных процессов, определяющих поведение и токсичность гербицидов в почве, является адсорбция. Адсорбционная способность почв зависит от содержания и состава почвенного органического вещества в целом и его наиболее реакционноспособной составляющей – гуминовых кислот (ГК), в частности. ГК в почве находятся преимущественно в виде комплексов с глинистыми минералами, входящими в состав илистой фракции. Поэтому для адекватного моделирования адсорбционного поведения ацетохлора в почве особое внимание следовало уделить изучению его взаимодействия с илистой фракцией и ГК в составе минералорганических комплексов. Для прогноза опасности ацетохлора весьма актуальным

представляется исследование его токсичности на почвах различных почвенно-географических зон и установление взаимосвязи с физико-химическими характеристиками и адсорбционной способностью почв.

Цель настоящей работы состояла в изучении адсорбционного поведения и токсичности ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности и установлении роли илистой фракции и ГК в составе минералорганических комплексов в этих процессах.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. сформировать представительную выборку образцов почв различной типовой принадлежности и определить их физико-химические характеристики;
2. выделить илистую фракцию и ГК из отобранных почвенных образцов и провести их физико-химическое исследование;
3. синтезировать модельные адсорбционные минералорганические комплексы на основе выделенных препаратов ГК и каолинита;
4. определить адсорбционную способность образцов почв, илистых фракций и комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору;
5. охарактеризовать токсичность, проявляемую ацетохлором на почвах различной типовой принадлежности;
6. установить взаимосвязь адсорбции и токсичности ацетохлора со свойствами почв, илистых фракций и ГК в составе минералорганических комплексов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Поведение ацетохлора в почвах различной типовой принадлежности

1.1.1. Структура, свойства и эколого-агрохимическая оценка опасности ацетохлора

Ацетохлор (2-хлор-2'-метил-6-этил-п-этоксиметилацетанилид) – производное хлорацетанилида – является действующим веществом (д.в.) таких гербицидов как харнес, ацетал, аценит, гардиан, релай, сацемид, сарпас, трофи, винер, топ-хэнд и др. (Thomson, 1993; Farm Chemicals Handbook, 1995; Филипчук, 1993). Структурная формула ацетохлора приведена ниже (рис. 1.1).

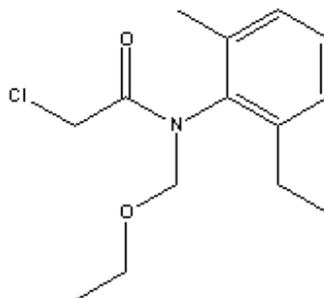


Рис. 1.1. Структурная формула ацетохлора.

Ацетохлор является селективным препаратом системного действия и действует преимущественно на корни проростков, ингибируя синтез белков. Гербициды, содержащие ацетохлор, в мировом земледелии используют в посевах таких культур как кукуруза, картофель, хлопчатник, подсолнечник, табак, капуста, соя, горох, цитрусовые, кофе для борьбы с однолетними злаковыми и двудольными сорняками (Thomson, 1993; Farm Chemicals Handbook, 1995; Толмачева, 1995). Основной способ внесения гербицида – опрыскивание до посева (с последующей заделкой в почву при недостатке влаги) или до всходов культуры. Толмачева (1995) считает, что заделка в почву необходима в связи с возможной фотодеструкцией гербицида.

В России ацетохлор (препараты трофи и харнес) применяют с 1992 года, он рекомендован к применению на посевах кукурузы, подсолнечника и

сои при нормы расхода - 1,5 -3 л/га. (Список пестицидов и агрохимикатов разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2001).

Гербициды на основе действующего вещества ацетохлор проявили высокую эффективность в борьбе с сорняками. Так, в демонстрационных опытах ВНИИФ, проведенных в 2000 г. в Московской области, внесение харнеса в дозе 3 л/га до всходов на посевах кукурузы снижало засоренность на 64-69 % по числу сорняков и на 64-68 % по массе сорняков по сравнению с контролем. Прибавка урожая зеленой массы кукурузы составила 481 ц/га. При внесении трофи в той же дозе засоренность снижалась на 52-64 % по числу и на 53-58 % по массе сорняков; прибавка урожая составила 273 ц/га. В производственных посевах кукурузы внесение харнеса (3 л/га) приводило к снижению засоренности на 79 %, прибавка урожая составила 372 ц/га. (Спиридонов и др., 2001).

Основные физико-химические и токсикологические свойства гербицида приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Физико-химические и токсикологические свойства ацетохлора

Параметр	Значение	Источник
Растворимость в воде при 25 °С, мг/л	23	Farm Chemicals Handbook, 1995
Октанольно-водный коэффициент, lg K _{OW}	3.03	Спиридонов и др., 2000
LD ₅₀ (min) (крысы), мг/кг	2148	там же
Допустимая ежедневная доза (ADI), мг/кг веса тела (крысы)	0.01	там же
K _{OC} (почвы), л/кг ОС	130	там же
	118-311	Liu et al., 2000

Формально по своим физико-химическим и токсикологическим свойствам ацетохлор не представляет опасности для чувствительных культур севооборота и окружающей среды. Время, за которое в почве разлагается 50% ацетохлора (T₅₀) при соблюдении технологии внесения (4 л/га), составляет 7-26 суток (Сметник, 2000). Однако в случае передозировки T₅₀ ацетохлора резко увеличивается. По данным Филипчука и др. (1993) при дозе 16 л/га T₅₀

составило 641-760 суток. Кроме того, высокое значение $\lg K_{ow}$ указывает на токсичность гербицида для водной биоты (ПДК в воде - 0,001 мг/л), так как остаточные количества гербицида могут легко проникать через липопротеидный барьер и накапливаться в водных организмах (Спиридонов и др., 2000). Появились данные о попадании ацетохлора в грунтовые воды и водохранилища (Сметник, 2000).

Влияние ацетохлора на почвенную биоту проявляется достаточно слабо: по данным Филипчука с соавторами (1993) на слитом черноземе концентрация ацетохлора, снижающая численность отдельных групп почвенных микроорганизмов на 50% ($СК_{50}$), составляет: для грибов – 375.6 мг/кг, для бактерий – 566.2 мг/кг, для актиномицетов – 480.5 мг/кг (Филипчук и др. 1993). Столь высокая величина $СК_{50}$ означает, что для изученных почвенных микроорганизмов ацетохлор практически не токсичен (Методические рекомендации..., 1981). Концентрация ацетохлора, вызывающая 50 % ингибирование почвенных ферментов ($ИК_{50}$), для каталазы составила 67.9 мг/кг, для пероксидазы и полифенолоксидазы – 43.8 мг/кг, что позволяет отнести ацетохлор к слабым ингибиторам.

Для более объективной оценки эколого-агрехимической опасности гербицида проводят его классификацию по степени подвижности в почве согласно Спиридонову и др. (2000) (табл. 1.2). В основу указанной классификации положена способность гербицида к миграции по почвенному профилю. Для ее оценки используют такие физико-химические показатели, как растворимость и октанольно-водный коэффициент ($\lg K_{ow}$) в совокупности с коэффициентом распределения гербицида между почвой и водной фазой, нормированным на содержание органического углерода в почве (K_{oc}). Чем меньше растворимость гербицида, тем он менее подвижен в почве; чем больше значение $\lg K_{ow}$, тем меньше подвижность гербицида в процессе массопереноса по почвенному профилю с водой.

Комбинированная шкала оценки опасности пестицидов
для окружающей среды (эколого-агрохимические критерии)
(Спиридонов и др., 2000)

Показатель	Характеристики класса	Параметры (баллы) класса
lg K _{OW}	>3.8	Не подвижен (1)
	3.8-2.4	Малоподвижен (2)
	2.4-1.4	Среднеподвижен (3)
	1.4-0.08	Подвижен (4)
	<0.08	Сильноподвижен (5)
Растворимость в воде, мг/л при 25°C	<1	Малоподвижен (1)
	1-100	Среднеподвижен (2)
	100-1000	Подвижен (3)
	>1000	Сильноподвижен (4)
K _{OC} , л/кг С	>4000	Не подвижен (1)
	500-4000	Малоподвижен (2)
	75-499	Среднеподвижен (3)
	16-74	Подвижен (4)
	<15	Сильноподвижен (5)

В соответствии с "Комбинированной шкалой..." ацетохлор можно классифицировать по величине lg K_{OW} как малоподвижный, по растворимости и K_{OC} – как среднеподвижный (см.табл. 1.1). Следует отметить, что подобные оценки довольно условны. Так, если lg K_{OW} и растворимость определяются только химическими свойствами гербицида, то K_{OC} зависит еще и от свойств почв. Поэтому ниже будет рассмотрено поведение ацетохлора в почвах различной типовой принадлежности.

1.1.2. Поведение ацетохлора в почвах различной типовой принадлежности

Помимо химических свойств гербицида, его поведение в почве зависит, прежде всего, от климатических условий почвенно-географической зоны и от комплекса физико-химических свойств, присущих данному почвенному типу.

Основными климатическими факторами, играющими существенную роль в разложении и улетучивании гербицидов, являются температура и влажность почвы. Повышение температуры и влажности почвы усиливает

микробиологическое разложение гербицидов, ускоряет их химическую деградацию и способствует улетучиванию (Соколов и Галиулин, 1987; Wheeler et al., 1979). Так, в условиях влажных субтропиков производные симтриазина и фенилмочевины даже в дозах 20-30 кг/га теряли фитотоксические свойства за 3-5 месяцев, т.е. скорость их инактивации в данной зоне в десятки раз выше, чем в зоне распространения дерново-подзолистых, серых лесных, черноземных, каштановых и сероземных почв (Спиридонов и др., 1970). Наибольшая детоксикация гербицидов обычно наблюдается при влажности, близкой к полной полевой влагоемкости (Лунев, 1992). Так, для трифлуралаина период, за который содержание гербицида в почве снижается на половину (T_{50}), в сухой почве составил 100 суток, во влажной – 7 суток.

Исследование миграции аценита (д.в. ацетохлор) и родственного ацетанилидового гербицида – лассо (д.в. алахлор) в черноземах обыкновенных северной части степной зоны Украины в условиях полевого эксперимента показало сопряженность миграции гербицидов по профилю с количеством осадков (Ладонин и др. 1995). О взаимосвязи количества осадков со скоростью исчезновения ацетохлора из поверхностного слоя (0-8 см) почвы сообщают также Mueller с соавт. (1999), которые изучали поведение ацетохлора в трех почвах легкой структуры южных штатов США (Кентукки, Миссисипи и Теннесси) в течение двухгодичного полевого эксперимента. Эти же авторы отмечают незначительную роль испарения и фотодеструкции в метаболизме ацетохлора и существенный вклад температурного фактора: скорость исчезновения ацетохлора была выше при более высоких температурах в условиях одинаковой влажности. Приведенные данные согласуются с результатами изучения деградации ацетохлора в течение 6 лет на черноземе и аллювиальной почве, которые показали увеличение деградации ацетохлора по мере возрастания почвенной влажности и температуры (Peneva, 2000).

Увеличение содержания влаги понижает адсорбционную способность почвы по отношению к ацетохлору, поскольку насыщение почвенных коллоидов водой препятствует адсорбции гербицида. Наряду с этим обводнение почв может приводить к созданию анаэробных

(восстановительных) условий и, как следствие, к изменению метаболических путей разложения гербицида (Спиридонов и др., 1970; Керни и Кауфман, 1971; Golab et al., 1979). Так, изучая скорость разложения ацетохлора в нижних слоях почвы (подпочвы) в полевом эксперименте и в модельных лабораторных условиях, Милс с соавт (Mills et al., 2000) пришли к выводу, что скорость деградации гербицида в нижних слоях почвы существенно выше по сравнению с поверхностными. Это может свидетельствовать о большей эффективности анаэробного метаболизма по сравнению с аэробным. Однако данный вопрос требует дальнейшего изучения, так как существует противоположное мнение о том, что попадание гербицидов в нижние слои почвы, где меньше аэробных почвенных организмов и ниже интенсивность биоразложения гербицидов, может способствовать их накоплению и попаданию в грунтовые воды (Ладонин и др., 1995). Косвенно это подтверждается фактами обнаружения ацетохлора в грунтовых водах (Сметник, 2000).

Исследование миграции ацетохлора по профилю аллювиально-луговой почвы и чернозема смольницы (Миланова, 1998) методом почвенных колонок с определением содержания гербицида биотестированием по проросткам показало, что при различном уровне осадков (30, 60 и 90 мм), гербицид максимально проникал на глубину 20 см в аллювиально-луговой почве и на 15 см – в черноземе-смольнице. Основная масса гербицида сорбировалась в слое 0-10 см в случае аллювиально-луговой почвы, и в слое 0-5 см – для чернозема-смольницы. Отмечена тенденция увеличения адсорбции гербицида с увеличением содержания в почвах органического вещества и глины. На этих же почвах проводилось исследование подвижности ацетохлора методом почвенных колонок, содержание ацетохлора определяли методом ВЭЖХ (Valinova, 1997). Автором установлены предельные значения глубины проникания ацетохлора: 40 см в случае аллювиально-луговой почвы и 20 см – для чернозема-смольницы. Максимальное количество гербицида адсорбировалось на глубине 20-30 см - для аллювиально-луговой почвы и 5-10 см - для чернозема-смольницы. Автор отмечает, что в глинистых и

содержащих большее количество органического вещества почвах подвижность ацетохлора была значительно меньше.

Похожие результаты были получены при исследовании поведения ацетохлора в тяжелосуглинистом черноземе с использованием метода почвенных колонок (Филипчук и др., 1993). Опыт проводили в течение 150 суток при полном насыщении почвы водой в начале эксперимента и с последующей имитацией 200 мм осадков каждые 30 сут. В указанных условиях основное количество гербицида обнаруживали в верхнем (0-20 см) слое.

Таким образом, ацетохлор мигрирует слабо, причем его подвижность обратно пропорциональна содержанию в почве органического вещества. Резонно предположить, что адсорбция ацетохлора на почвенном органическом веществе является основным механизмом, определяющим поведение данного гербицида.

1.1.3. Основные почвенные факторы, определяющие поведение ацетохлора

Среди почвенных показателей, определяющих поведение гербицидов, следует отметить содержание органического вещества, гранулометрический состав, рН почвенного раствора, емкость катионного обмена (ЕКО), удельную поверхность, степень насыщенности почв основаниями, в частности, кальцием, влажность, условия аэрации, а также температурный режим почвы (Sheets et al., 1962; Жирмунская и др., 1968; Hayes, 1970; Лунев, 1992 и др.). Влияние вышеперечисленных почвенных факторов на поведение гербицида зависит, в свою очередь, от его строения и свойств. В случае ацетохлора – малорастворимого и довольно гидрофобного соединения (см.табл. 1.1) – адсорбция является основным механизмом, определяющим его поведение в почве. При этом адсорбционное поведение ацетохлора зависит от количества и качества почвенного органического вещества, вклада илистой фракции и размера удельной поверхности, тогда как ЕКО, рН и степень насыщенности почв основаниями не оказывают существенного влияния на его поведение (Reinhardt and Nel, 1990; Wang at al., 1999; Wang and Liu, 2000; Liu at al.,

2000). Ниже будет рассмотрено влияние каждого из указанных факторов на адсорбционное поведение ацетохлора.

1.1.3.1. Влияние почвенного органического вещества

Зависимость адсорбционного поведения ацетохлора от содержания органического вещества в почве отмечается рядом авторов. Так, при внесении ацетохлора в почву, покрытую мульчей пшеницы, только 10% гербицида достигало почвенной поверхности, остальное количество адсорбировалось мульчей (Banks and Robinon, 1986). В работе Рейнхардта и Нела. (Reinhardt and Nel., 1990) на примере широкой выборки почв Южной Африки (32 почвы) показан определяющий вклад содержания органического вещества и илистой фракции в снижение токсичности ацетохлора.

Адсорбцию ацетохлора на шести различных почвах Восточного Китая изучали Wang и Liu (1999, 2000). В качестве адсорбционной характеристики почв использовали степенной показатель изотермы адсорбции Фрейндлиха n (см. ур. 1.1). Поиск взаимосвязи между показателем n , характеризующим интенсивность адсорбции (Адамсон, 1979), и почвенными свойствами показал значимую корреляцию между n и содержанием органического вещества (Wang and Liu, 2000). В работе, выполненной на восьми почвах Восточного Китая (Wang et al., 1999), также показана взаимосвязь между n и содержанием органического вещества. Следует отметить, что указанный выше показатель n имеет дробную размерность. Это весьма затрудняет сравнение значений n , полученных в различных сериях экспериментов.

В работах этих же авторов показано преобладающее влияние содержания органического вещества по сравнению с такими факторами как pH и ЕКО. Данный факт хорошо согласуется с результатами по изучению адсорбционной способности девяти типов почв, существенно различающихся по минералогическому составу, содержанию органического вещества и pH, по отношению к атразину, тербутрину и 2,4-Д (Barriuso and Calvet, 1992). Выбранные гербициды представляли собой нейтральную (атразин), катионную (тербутрин) и анионную (2,4-Д) формы. Результаты исследований показали, что для токсиканта, находящегося в почве в неионизованном

состоянии, степень адсорбции органической компонентой увеличивается с увеличением содержания органического вещества и не зависит от рН, в то время как количество связанных органическим веществом катионного и, в особенности, анионного гербицида в значительной степени определяется значением рН и минералогическим составом почвы (Barriuso and Calvet, 1992). Поскольку ацетохлор является неионогенным соединением, то адсорбция гербицида преимущественно зависит от содержания органического вещества, а не величины рН и ЕКО.

О ведущей роли органического вещества в процессах связывания и инактивации гербицидов в почве имеется обширная литература (Hayes, 1970; Березовский и др., 1973; Smith, 1982; Beck et al., 1996). Например, для получения достаточного эффекта от применения производных триазина и фенилдиметилмочевины в опытах Войтеховой (1969) на черноземах потребовалось внести 20-30-кратные дозы препаратов по сравнению с сероземами, при содержании гумуса 6 и 1%, соответственно. По данным того же автора количество гербицида, вызывающее 50%-ное снижение массы тест-растений на различных почвах (ED_{50}), существенно варьировало в зависимости от их агрохимических характеристик. Так, минимальное значение ED_{50} наблюдалось на инертном наполнителе – песке, не содержащем органического вещества. Сравнение действия сим-триазинов в торфяной и дерново-подзолистой почвах при дозах внесения, вызывающих 50%-ное торможение роста растения-индикатора, показало, что в торфяной почве ингибирующее действие гербицида ниже, чем в дерново-подзолистой, по атразину – в 7.8 раз, по симазину – в 9.0 раз, по пропазину – в 9.3 раз, по прометрину – в 13.5 раз (Березовский и др., 1973)

Следует отметить, что количество связанного гербицида может зависеть не только от общего содержания органического вещества, но и от качества гумуса, определяемого вкладом ГК, ФК и гумина в состав гумуса (Hayes, 1970; Nelson et al., 1983). Состав гумуса определяется типовой принадлежностью почв (Орлов, 1992) и во многом формирует их детоксицирующий потенциал по отношению к гербицидам.

ГК почв представляют собой наиболее реакционноспособную часть гумуса в отношении связывания органических соединений (Hayes, 1970; Орлов, 1990; Maqueda et al., 1990; Piccolo et al., 1992). Поэтому можно ожидать, что возрастание содержания ГК в составе гумуса в зонально-генетическом ряду от дерново-подзолистых почв к черноземам будет сопровождаться повышением детоксицирующего потенциала почв. И действительно, высокое содержание гумуса (4-12% и более) в черноземах и, особенно, в черноземно-луговых почвах, наряду с высокой степенью гумификации (содержание углерода ГК в общем углероде – более 40%) (Гришина, 1986) обуславливает исключительно высокую инактивирующую способность этих почв по отношению к гербицидам.

О ведущей роли гуминовых кислот в адсорбции ацетохлора сообщается в работе (Wang and Liu, 2000). На основе данных ИК и ЭПР-спектроскопии авторы пришли к выводу о ведущей роли гуминовых кислот в адсорбции ацетохлора. При этом авторы полагают, что основным механизмом взаимодействия ацетохлора с гуминовыми кислотами является водородное связывание, но не исключают также возможности образования комплексов с переносом заряда.

При изучении адсорбционной способности почв по отношению к гербицидам трудно отдельно оценить вклад органической и минеральной частей, образующих единый глинисто-гумусовый комплекс. По мнению ряда исследователей (Hance, 1969; Menzer and Nelson, 1986), содержание в почве более нескольких процентов органического вещества способно полностью блокировать поверхность глинистых минералов и сделать их недоступными для адсорбции гербицидов. Рассмотрению роли минеральной компоненты в адсорбционной способности почв посвящен следующий параграф.

1.1.3.2. Влияние минеральной компоненты и других почвенных показателей

Одним из наиболее распространенных способов определения адсорбционной способности минеральной составляющей почв являются лабораторные эксперименты с чистыми минералами. С помощью данного метода было установлено, что глинистые минералы могут адсорбировать

гербициды как внешней поверхностью, так и заключать их в межслойные пространства. Поэтому адсорбционная емкость глинистых минералов определяется площадью поверхности, ЕКО и видом насыщающего катиона (Weber, 1970; Carringer et al., 1975; Terse and Calvet, 1978; Gilchrist et al., 1993). Однако органическое вещество почв в большинстве случаев обладает большей связывающей способностью в отношении гербицидов. Так, обладая одинаковой удельной поверхностью в размере 500-800 м²/г, верховой торф сорбировал 91.8 мкг атразина на 1 кг торфа, а монтмориллонит – только 4.3 мкг (Соколов и др., 1970).

С другой стороны, опыты по адсорбции тиазофлурона и метамитрона на пяти почвах, выделенных из них илистых фракциях и модельных, не содержащих органического вещества глинистых монтмориллонитовых коллоидах, показали большую адсорбционную способность минеральных коллоидов по сравнению с почвами и их илистыми фракциями (Cox et al., 1995).

Связывание гербицидов органоминеральными компонентами почв имеет различные последствия. Во-первых, может возникнуть необходимость в использовании больших доз препарата для достижения желаемого эффекта, поскольку включение гербицида в состав глинисто-гумусовой фракции в большинстве случаев приводит к потере его биологической активности (Kearney, 1976; Riley et al., 1976; Сюняев, 1984; Тейт, 1991; Barriuso and Koskinen, 1996). Во-вторых, взаимодействие гербицидов с органическим веществом почвы может влиять на скорость их разложения. С одной стороны, может наблюдаться возрастание персистентности гербицида из-за физической недоступности субстрата для микроорганизмов и ферментов (Smith et al., 1988; Тейт, 1991). В этом случае скорость деградации гербицида будет лимитироваться скоростью микробной трансформации органического вещества. С другой стороны, опубликованы данные о том, что внесение в почву гуминовых препаратов способствует увеличению активности некоторых почвенных ферментов, деградирующих гербицид (Кузьмич, 1990; Berger et al., 1996). Следовательно, может происходить ускорение процесса разложения гербицида, связанного с органическим веществом.

Наряду с содержанием почвенного органического вещества, процессы адсорбции и разложения гербицидов определяются такими почвенными показателями, как рН почвенного раствора, емкость катионного обмена (ЕКО), степень насыщенности почв основаниями (в частности, кальцием), влажность, условия аэрации, а также температурный режим почвы (Sheets et al., 1962; Жирмунская и др., 1968; Hayes, 1970; Лунев, 1992).

Для многих гербицидов установлена взаимосвязь адсорбционного поведения с рН и гидролитической кислотностью почвы. Например, для линурона и дифенамида установлено увеличение адсорбции с повышением рН; для 2,4-Д, 2М-4Х и 2,4,5-Т – с понижением рН. В опытах с симазинем на 18 типах почв не удалось установить строгой зависимости между значением рН и емкостью адсорбции, однако была найдена значимая корреляция ($r = 0.86$) между гидролитической кислотностью и адсорбцией гербицида. Это позволило авторам сделать предположение о важности механизма ионного обмена во взаимодействии триазиновых гербицидов с почвами (Соколов и др., 1970).

В работе (Reinhardt and Nel, 1990) изучали зависимость гербицидной эффективности ацетохлора от содержания органического углерода, рН, содержания илистой фракции, ЕКО и содержания доступного фосфора. Эксперименты проводили на 32 почвенных образцах, отобранных в 26 округах Южной Африки. Гербицидную эффективность оценивали по угнетению сорго (*Sorghum bicolor* L. Moench.) в условиях вегетационного опыта в теплице. Показано, что гербицидная эффективность ацетохлора уменьшалась по мере возрастания содержания органического вещества в почве. Аналогичная зависимость наблюдалась и для содержания илистой фракции. Содержание доступного фосфора, ЕКО и рН не влияли на токсичность ацетохлора.

Приведенные данные могут указывать на взаимосвязь токсичности и адсорбционного поведения ацетохлора. Так, протекание обоих процессов зависит от содержания органического вещества и илистой фракции, что указывает на наличие взаимосвязи между ними.

Таким образом, на основе литературных данных можно заключить, что главным механизмом, определяющим поведение ацетохлора в почве, является адсорбция. При этом основными почвенными компонентами, влияющими на поведение гербицида, являются органическое вещество и илистая фракция.

1.2. Количественное описание адсорбции гербицидов

Для предсказания эколого-токсикологических и миграционных свойств ацетохлора при попадании в почву необходимо знать его адсорбционные характеристики. Наиболее распространенным методом исследования адсорбционного поведения гербицидов является метод адсорбционных изотерм. Суть метода заключается в нахождении экспериментальной зависимости количества адсорбированного гербицида от равновесной концентрации его несвязанной формы, с последующим математическим описанием полученной зависимости.

Для описания адсорбции гербицидов в почве часто используют уравнение Фрейндлиха (Тинсли, 1982):

$$C_{ads} = b \times [C]^n \quad (1.1)$$

где C_{ads} – количество адсорбированного вещества (моль/кг) при его равновесной концентрации $[C]$ (моль/л), b и n – параметры аппроксимации.

Приведенное уравнение позволяет описать практически все типы экспериментальных адсорбционных изотерм. Однако, как уже указывалось выше, недостатком использования уравнения Фрейндлиха является трудность корректного сопоставления значений, полученных в различных сериях экспериментов.

Для получения параметров адсорбции, имеющих более очевидный физический смысл, используют адсорбционную модель Лэнгмюра:

$$C_{ads} = \frac{H_m \times K \times [C]}{1 + K \times [C]} \quad (1.2)$$

где H_m – максимальная адсорбция (моль/кг), соответствующая полному заполнению адсорбционных центров мономолекулярным слоем гербицида, K – константа адсорбции.

Однако в силу неоднородности и сложности почвенной матрицы, обычно не выполняются условия применимости данного уравнения: мономолекулярность адсорбционного слоя, однородность поверхности адсорбента и отсутствие взаимодействий между адсорбированными молекулами (Бокштейн и др., 1999). Это затрудняет использование уравнения Лэнгмюра для аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции гербицидов почвами.

Наиболее универсальным способом характеристики адсорбционной способности почв является расчет коэффициента распределения гербицида между твердой и жидкой фазами (Когановский и др. 1990; Reinhardt et al., 1990):

$$K_d = \frac{C_{ads}}{[C]} \quad (1.3)$$

где K_d – коэффициент распределения, C_{ads} – количество адсорбированного гербицида (моль/кг), $[C]$ – его равновесная концентрация (моль/л).

Для изотерм, имеющих сложную форму, выражение 1.3 линеаризуют логарифмированием:

$$\lg C_{ads} = \lg [C] + \lg K_d \quad (1.4)$$

Строя линеаризованную изотерму в координатах $\lg C_{ads}$ от $\lg [C]$, определяют значение $\lg K_d$ как показано на рис. 1.2.

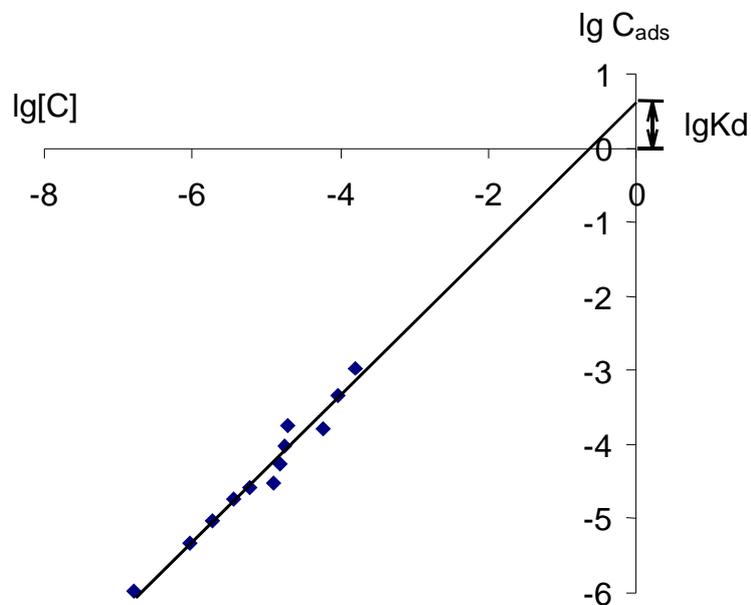


Рис. 1.2. Определение K_d (по Когановский и др., 1990).

Для оценки вклада органического вещества коэффициент распределения K_d , полученный для целой почвы, нормируют на содержание органического углерода (ОС): (Murphy, 1990):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{OC} \quad (1.5)$$

где OC – содержание органического углерода, кг/кг ОС, K_{oc} – нормированный коэффициент распределения, л/кг ОС.

Описанные подходы к изучению адсорбции гербицидов почвой справедливы и при изучении адсорбционных свойств составных частей почвенного адсорбционного комплекса – илистой фракции и отдельных органоминеральных компонентов, например глинисто-гумусовых комплексов.

1.3. Взаимодействие гербицидов с илистой фракцией и модельными глинисто-гумусовыми комплексами

1.3.1. Природа почвенных минералорганических соединений

Будучи наиболее реакционноспособной частью почвы илстая фракция играет важную роль в процессе адсорбции гербицидов в почве. В

составе этой фракции преобладают органоминеральные соединения. Под органоминеральными соединениями понимают все виды продуктов взаимодействия неспецифических веществ почвы или специфических гумусовых веществ с любыми минеральными компонентами: катионами металлов, гидроксидами, неорганическими анионами, силикатами и т.д. (Орлов, 1985). Частным случаем органоминеральных соединений являются продукты взаимодействия органических веществ с почвенными минералами; обычно имеются в виду глинистые минералы – слоистые алюмосиликаты. Эти вещества называются почвенными минералорганическими соединениями (Орлов, 1985).

Органическое вещество почвы активно взаимодействует с глинистыми минералами почвы. Образование минералорганических соединений – характерная и неотъемлемая черта почвообразования (Орлов, 1992). Основными компонентами илистой фракции почв являются глинистые минералы и иммобилизованные гумусовые кислоты. Форма существования иммобилизованных гумусовых кислот зависит от механизма их связывания с глинистыми минералами, определяя характер и реакционную способность почвенных минералорганических соединений.

Механизм связывания гумусовых кислот минеральными компонентами к настоящему времени изучен весьма недостаточно. Так, для минералов подкласса гидроксидов (гетит, гиббсит, лепидокрокит и др.) в качестве основного механизма взаимодействия с гумусовыми кислотами предложен анионный обмен: анионы гумусовых кислот замещают ОН-группы минерала (Inoue and Wada, 1968; Greenland, 1971). Парфитт с соавторами (Parfitt et al., 1977) высказали предположение, что карбоксильные группы гумусовых кислот могут замещать поверхностные ОН-группы гиббсита, гетита и имоголита. Возможность участия в лигандном обмене координированных ОН-групп отмечается и Типпингом (Tipping, 1981). Адсорбция гумусовых кислот по данному механизму должна быть обратимой, а образующиеся минералорганические соединения – легко разрушаться при увеличении рН свыше 8, когда положительный заряд гидроксида алюминия или железа полностью нейтрализуется. Однако невозможность полной

экстракции гумусовых кислот из почв даже крепкой щелочью говорит о том, что указанный механизм не является единственным способом взаимодействия гумусовых кислот с минералами.

Так же в литературе встречаются указания на то, что органическое вещество может адсорбироваться по механизму гидрофобного связывания (Evans and Russell, 1959). Гринлэнд (Greenland, 1971) предположил, что адсорбция гумусовых кислот на глинистых минералах происходит путем образования связей через поливалентные металлы, присутствующие на поверхности минерала. Подобное взаимодействие может осуществляться как по механизму "лигандного обмена", так и путем анионного обмена. Дэвис (Davis, 1982) высказал предположение, что последний механизм преобладает при адсорбции ФК и ГК на положительно заряженных сколах каолинита. Александрова (1980) в качестве вероятных форм связывания между гумусовыми кислотами и минералами указывает хемосорбцию и адгезию (рис. 1.3).

В работе (Murphy and Zachara, 1995) приводятся следующие механизмы адсорбции гумусовых кислот на минеральных поверхностях:

- электростатическое притяжение;
- специфическая адсорбция путем лигандного обмена с протонированными
поверхностными ОН-группами;
- образование катионных мостиков;
- образование водородных мостиков в присутствии гидратированных катионов на поверхности минерала;
- гидрофобное взаимодействие.

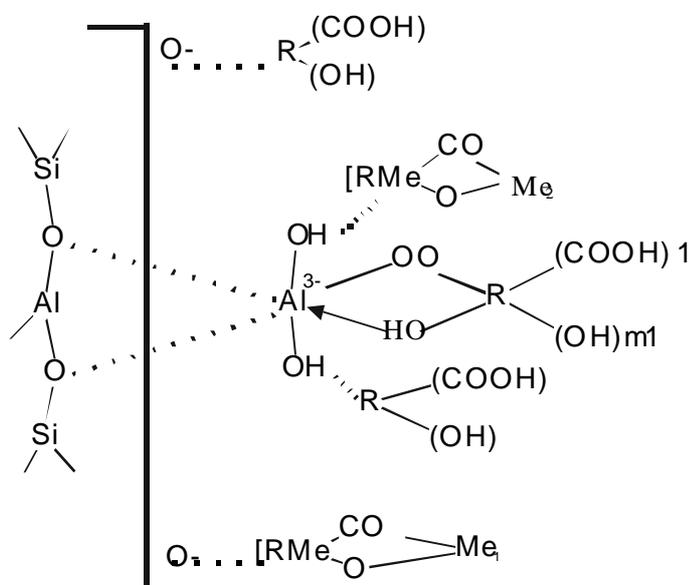


Рис. 1.3. Схема строения глинисто-гумусового комплекса алюмосиликатов (Александрова, 1980).

Д.С. Орлов (1992) особое внимание уделяет роли катиона, насыщающего глинистый минерал. В работе приводятся результаты опыта по сравнительной адсорбции гуминовых кислот на монтмориллоните, насыщенном катионами различной валентности. При смене насыщающего катиона с одно- на двухвалентный количество связанных с минералом ГК возрастает в 8-10 раз, а при насыщении Fe^{3+} и Al^{3+} - в 15-20 раз и более. Эванс и Расселл (Evans and Russell, 1959) также показали, что эффективность адсорбции гумусовых кислот на бентоните была больше при насыщении глины Ca^{2+} , чем Na^{+} .

В некоторых работах показано, что адсорбция гумусовых кислот на глинистых минералах может приводить к гидрофобизации поверхности (Murphy et al., 1992). В результате, адсорбционная емкость образующегося минералорганического комплекса по отношению к гидрофобным органическим веществам значительно превышает суммарную адсорбционную емкость исходных компонентов (глинистого минерала и гумусовых кислот) (Murphy et al., 1990). Поэтому при перенесении результатов исследования взаимодействия гумусовых кислот с экотоксикантами на реальные системы необходимо учитывать не только содержание, но и форму существования гумусовых кислот в почве.

Для исследования адсорбционной способности минералорганических комплексов по отношению к различным ксенобиотикам в качестве адсорбента используют либо выделенную из почвы илистую фракцию, либо синтезированные адсорбционные комплексы глинистой минерал-гумусовые кислоты. Свойства адсорбентов сильно зависят от способов их получения, от свойств использованных гумусовых кислот и глинистых минералов (в случае синтезированных адсорбционных комплексов), а так же от методов выделения илистой фракции. Поэтому ниже будут рассмотрены способы выделения илистой фракции и получения модельных органоминеральных комплексов.

1.3.2. Выделение илистой фракции почв и получение модельных глинисто-гумусовых комплексов

В настоящее время для выделения илистой фракции почв используют две группы методов: первая основана на седиментации диспергированной почвенной массы (методы отмучивания), вторая – на гранулоденситометрическом фракционировании (Айдинян, 1960; Шаймухаметов и др., 1984).

Седиментационные методы основаны на законе Стокса, согласно которому скорость оседания сферических частиц под влиянием гравитации в жидкости данной плотности и вязкости пропорциональна радиусу частиц. Отсюда, исходя из размера частиц, можно определить время, через которое частицы достигнут заданной глубины. Поэтому, если из суспензии диспергированной почвы через заданное время отбирать пробы с определенной глубины, то в них будут содержаться частицы заданного и меньшего размеров. Выпарив суспензию, гравиметрически можно определить содержание этих частиц (Воронин, 1986).

Различие седиментационных методов заключается в способах диспергации почвенной массы. Наиболее распространены два способа: пептизация тонких частиц ионами натрия и растирание почвенных паст.

Сравнивая различные способы пробоподготовки почв для выделения илистой фракции, следует отметить, что использование пептизации ионами натрия позволяет эффективно разрушать почвенные агрегаты до элементарных почвенных частиц. Однако большинство таких способов

включает довольно жесткие химические методы обработки почвы (например, кипячение в 0,1 NaOH, как это предусматривает метод Качинского), что может вызвать сильное изменение выделенной илистой фракции по сравнению с содержащейся в почве. Растирание почвенных паст, напротив, дает меньший валовой выход илистой фракции, но в силу более мягких условий выделения меньше изменяет ее (Березин и Воронин, 1980; Вадюнина и Корчагина, 1986).

Кроме методов разделения частиц в стоячей воде, существуют методы отмучивания частиц струей различной скорости (Вадюнина и Корчагина, 1986). Для диспергирования почвенную суспензию кипятят, пропускают через сито 0,25 и 0,1 мм и отмучивают в специальных приборах (Небеля, Шене, Копецкого, Сабанина). Скорость струи для отмучивания частиц разного размера устанавливают эмпирически. По формуле Шене диаметр частиц (D) вычисляют следующим образом:

$$D = 0,0314 \times (V)^{7/11} \quad (2.1)$$

где V – скорость потока (мм/с), ограниченная значениями 0,1-12 мм/с (Вадюнина, Корчагина, 1986).

В основе гранулоденситометрического фракционирования лежит обработка почвенной суспензии ультразвуком для диспергации микроагрегатов до элементарных почвенных частиц (ЭПЧ) с последующим центрифугированием суспензии для отделения крупных частиц. Преимуществом этого метода является возможность регулирования уровня диспергации почвы посредством нормирования времени обработки суспензии ультразвуком. Обнаружено, что устойчивостью в ультразвуковом поле обладают, в основном, органоминеральные частицы. Так, в случае чернозема обыкновенного, при обработке почвы ультразвуком в течение 1 мин происходит полное разрушение минеральных агрегатов, а органоминеральные частицы остаются. Наиболее полный выход илистой фракции наблюдается при обработке пробы в течение 20-30 минут (Шаймухаметов и др., 1984). Другим преимуществом метода является отсутствие химической обработки

почвы, что предполагает наибольшее соответствие выделенных ЭПЧ частицам, содержащимся в почве (Шаймухаметов и др., 1984). Недостатками метода являются: нестандартизованность времени обработки пробы и отсутствие информации о том, как обработка ультразвуком изменяет илистую фракцию. Поэтому наиболее предпочтительными для выделения илистой фракции представляются седиментационные методы, основанные на мягкой пептизации почвенной массы путем растирания почвенных паст.

Для более полного понимания адсорбционных взаимодействий основной составляющей илистой фракции – минералорганических соединений – с гербицидами, а также для выявления роли гумусовых кислот в этом процессе, часто используют модельные глинисто-гумусовые адсорбционные комплексы, получаемые путем адсорбции выделенных гумусовых кислот на глинистых минералах.

Единой методики для получения адсорбционных комплексов гумусовых кислот с глинистыми минералами не существует. В большинстве используемых методов можно выделить общую схему, включающую в себя подготовку глинистых минералов к адсорбции гумусовых кислот, адсорбцию гумусовых кислот на глинистых минералах и десорбцию непрочносвязанных с глинистым минералом гумусовых кислот.

Процедура подготовки глинистых минералов включает в себя их очистку и насыщение катионом металла. Глинистые минералы сначала промывают несколько раз дистиллированной водой (Jones and Tiller, 1999), затем обрабатывают H_2O_2 для удаления органического вещества (Murphy et al., 1990), затем, путем многократной обработки, глинистый минерал насыщают ионом металла. Для насыщения используют разные растворы: 0,1 М NaCl (Balcke et al., 2002), 1 М $CaCl_2$, 1 М $FeCl_3$ (Celis et al., 1997), 0,01 М $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ (Jones and Tiller, 1999). Соотношение глинистый минерал: раствор колеблется от 1:5 до 1:20, количество насыщающих обработок – от 1 до 5. После насыщения ионом металла, глинистые минералы промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на анион, присутствовавший в насыщающем растворе. Полученную суспензию лиофильно высушивают.

Иногда почвенные минералы синтезируют и только затем адсорбируют на них гумусовые кислоты. Так, в работе (Murphy at al., 1990) для получения комплексов с ГК был синтезирован гематит. Его получали путем кипячения 0,17 М FeCl₃ в деионизированной воде с барботацией N₂ и последующего доведения рН до 12. Полученный осадок промывали и затем адсорбировали гуминовые кислоты.

Второй этап получения модельного адсорбционного глинисто-гумусового комплекса – адсорбция гумусовых кислот на подготовленном минерале. Для этого препарат гумусовых кислот растворяют, добавляют фоновый электролит для поддержания постоянной ионной силы. Затем полученный раствор приливают к навеске глинистого минерала и встряхивают до достижения равновесия в системе: по данным разных авторов, этот процесс занимает от 4 (Jones and Tiller, 1999) до 24 часов (Celis at al., 1997, Celis at al., 1998). Адсорбцию гумусовых кислот на глинистых минералах ведут при заданном рН.

После насыщения глинистого минерала гумусовыми кислотами, проводят десорбцию непрочно связанных гумусовых кислот раствором фонового электролита с заданным значением рН и лиофильно высушивают полученный препарат (Куликова, 1999; Jones and Tiller, 1999).

Некоторые авторы после адсорбции гумусовых кислот на глинистых минералах полученную суспензию диализовали и затем лиофильно высушивали (Celis et al., 1998).

1.3.3. Адсорбционная способность илистых фракций и модельных глинисто-гумусовых комплексов по отношению к гербицидам

Исследование адсорбционной способности илистой фракции почв и модельных глинисто-гумусовых комплексов по отношению к гербицидам позволяет изучить влияние этих почвенных составляющих и их основных свойств, например, минералогического состава илистой фракции и содержания в ней углерода, на поведение гербицидов. Кроме того, при исследовании адсорбционных взаимодействий с модельными глинисто-гумусовыми комплексами, заранее известны свойства адсорбированной

гумусовой компоненты и глинистого минерала, что позволяет вычленить влияние этих свойств на адсорбцию.

При сравнении адсорбционного поведения атразина и симазина на чистом монтмориллоните и монтмориллонит-гумусовых адсорбционных комплексах, значения K_d для ГК-содержащих коллоидов были существенно выше, чем для глинистых минералов без ГК. Это указывает на ведущую роль иммобилизованного органического вещества в адсорбции указанных гербицидов (Celis et al., 1998). Важно отметить, что значение K_{OC} атразина, полученное на монтмориллонит-гумусовом адсорбционном комплексе (163 л/кг ОС), хорошо согласовалось со средним значением K_{OC} атразина на почвах, величина которого также составляет 163л/кг ОС (Спиридонов и др., 2000). Близость значений этих констант позволяет высказать предположение о возможности использования комплексов глинистый минерал-ГК в качестве модели ЭПЧ.

Исследование адсорбции тиазафлулона и метамитрона на пяти почвах с низким содержанием органического вещества (четырёх глинистых и одной песчаной) южной Испании и выделенной из них илистой фракции показало, что адсорбционная способность илистой фракции почв по отношению к тиазафлурону и метамитрону существенно выше, чем почв в целом (Cox et al., 1995). Это позволило сделать вывод о ведущей роли илистой фракции в адсорбционном поведении изученных гербицидов в почве. При этом было показано, что адсорбционная способность определяется, в основном, минеральной составляющей илистой фракции. Для метамитрона отмечено существенное участие органической составляющей илистой фракции в адсорбции гербицида (Cox et al., 1995).

В работе (Murphy et al., 1990) изучали адсорбционную способность различных ГК и ФК, иммобилизованных на каолините и гематите, по отношению к гидрофобным органическим соединениям (карбазолу, дибензотиофену и антрацену). По результатам проведенных экспериментов было установлено, что количество адсорбированного ксенобиотика и прочность его связи с глинисто-гумусовым адсорбционным комплексом были существенно выше по сравнению с чистыми глинистыми минералами. Кроме

того, важную роль играл тип адсорбированных гумусовых кислот. Так, сродство иммобилизованных ГК к указанным ксенобиотикам было выше по сравнению с ФК. При этом наблюдалось увеличение K_{OC} с возрастанием степени ароматичности иммобилизованных гумусовых кислот. На основе полученных данных было высказано следующее предположение о механизме адсорбции гидрофобных органических веществ: имеющиеся на поверхности минералов гидроксильные группы связываются с карбоксильными группами гумусовых кислот, в результате чего на поверхности иммобилизованных гумусовых кислот возникают гидрофобные участки, на которых гидрофобно связываются органические ксенобиотики (Murphy et al., 1990).

Jones и Tiller (1999) изучали адсорбцию фенантрена на адсорбционных комплексах каолинит-ГК, илит-ГК и на свободных ГК. Исследования проводили при различных рН и ионной силе. Было установлено, что K_{OC} фенантрена уменьшается с увеличением ионной силы, а при постоянной ионной силе увеличивается по мере возрастания рН. На основе полученных данных сделан вывод о существовании в ГК адсорбционных центров, связывающих фенантрен, доступность которых меняется с изменением конформации ГК, вызванной изменением ионной силы и рН. Так же было показано, что K_{OC} фенантрена для адсорбционных комплексов ГК-глинистый минерал были ниже, чем для свободных ГК. Для объяснения полученных результатов было высказано предположение, что при образовании адсорбционного комплекса часть активных центров ГК связывается с глинистыми минералами, что снижает сродство иммобилизованных ГК к ксенобиотикам.

Таким образом, можно сделать вывод, что атразин, тиазофлурон, метамитрон, тиофен, карбазол, фенантрен и антрацен при взаимодействии с илистой фракцией почвы и с модельными комплексами ГК-глинистый минерал преимущественно адсорбируются иммобилизованными гумусовыми кислотами.

Работ, посвященных адсорбции ацетохлора минералорганическими комплексами, нами не найдено. Однако учитывая, что ацетохлор как по растворимости, так и по гидрофобности в ряду вышеуказанных соединений

занимает промежуточное положение (табл.1.3), можно предположить существенную роль гумусовых кислот в адсорбционном поведении ацетохлора.

Таблица 1.3

Растворимость и гидрофобность органических ксенобиотиков

Вещество	Растворимость в воде, мг/л	Гидрофобность, lg K _{OW}
Тиазофлурон	2200	
Метамитрон	1800	0.83
Атразин	33	2.5
Ацетохлор	23	3.03
Тиофен	н.р.	1.81
Карбазол	н.р.	3.72
Антрацен	н.р.	4.5
Фенантрен	н.р.	4.6

Данные о зависимости миграции ацетохлора в почве от содержания органического вещества (Reinhardt, Nel, 1990; Wang at al., 1999; Wang, Liu, 2000; Liu at al., 2000) являются косвенным подтверждением участия гумусовых кислот в адсорбции ацетохлора почвами. Прямые экспериментальные результаты по связыванию ацетохлора свободными гумусовыми кислотами и глинистыми минералами получены в работе (Liu at al., 2000), где изучали адсорбцию ацетохлора гуминовыми кислотами и монтмориллонитом, насыщенным Ca²⁺. На основе данных ИК-спектроскопии был сделан вывод о возможности образования водородных связей и комплексов с переносом заряда между гербицидом и исследованными адсорбентами.

Обобщая приведенные литературные данные, можно сделать вывод о том, что систематические исследования по адсорбционному поведению ацетохлора в почвах различной типовой принадлежности отсутствуют. Имеющиеся данные весьма неполны. Нет работ по сопоставлению адсорбционного поведения ацетохлора на почвах, их илистых фракциях и иммобилизованных ГК, выделенных из тех же почв. Отсутствуют данные о взаимосвязи адсорбционного и токсикологического поведения ацетохлора в

почвах. В связи с изложенным, настоящее исследование было направлено на получение систематических данных по адсорбционному поведению и токсичности ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности и установлению роли наиболее активных почвенных компонентов (илистая фракция и гуминовые кислоты в составе минералорганических комплексов) в этих процессах.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Отбор и характеристика почвенных образцов

В соответствии с поставленными в настоящей работе целями, отбор почвенных образцов производили в зонах распространения трех типов почв, последовательно сменяющих друг друга с севера на юг: дерново-подзолистых, серых лесных и черноземов. Каждый тип включал целинный и пахотный варианты. Следует отметить, что взятые образцы наиболее полно отражают типовые признаки выбранных почв, поскольку пробоотбор производился по маршруту летней зональной практики, ставящей своей целью ознакомление студентов с классическими представителями почв указанных типов.

Для проведения исследований было отобрано одиннадцать почвенных образцов, каждый из которых был составлен из семи индивидуальных проб. Индивидуальные пробы (каждая проба составляла около 2 кг) отбирали с почвенного участка площадью примерно 5 м² из верхнего гумусированного горизонта на глубине 3-20 см. Почву высушивали до воздушно-сухого состояния и пропускали через сито с размером ячеек 2 мм. Из подготовленной таким образом почвы составляли смешанный образец, который использовали для проведения адсорбционных и токсикологических экспериментов, химических анализов и выделения препаратов ГК. В таблице 2.1 приведен список использованных в работе почв, место их отбора и принятые в работе условные обозначения.

В отобранных почвенных образцах были определены $pH_{\text{водн}}$, содержание кальция и магния в водной вытяжке, содержание органического углерода (метод Тюрина в модификации Никитина), $C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$ (Аринушкина, 1970, Воробьева, 1998, Практикум по агрохимии, 1989). Кроме того, почвы были охарактеризованы по содержанию гранулометрических фракций пиррофосфатным методом гранулометрического анализа (Пособие..., 1969). Удельная поверхность была определена методом Кутелика (Kutilek, 1962).

Использованные в работе почвы и принятые обозначения

Почва	Обозначение
Дерново-подзолистая целинная легкосуглинистая (Московская обл.)	$P_{Ц}^D$
Дерново-подзолистая окультуренная легкосуглинистая (Московская обл.)	P_{OK}^D
Дерново-подзолистая культурная легкосуглинистая (Московская обл.)	P_K^D
Серая лесная пахотная тяжелосуглинистая (Владимирская обл.)	СЛ _П
Серая лесная целинная легкосуглинистая (Тульская обл.)	СЛ _Ц
Темно-серая лесная целинная среднесуглинистая (Тульская обл.)	СЛ ^T
Чернозем типичный мощный тяжелосуглинистый (Воронежская обл.)	$Ч_M^T$
Чернозем типичный тяжелосуглинистый (Липецкая обл.)	$Ч^T$
Чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый (Курская обл.)	$Ч^{OB}$
Лугово-черноземная тяжелосуглинистая (Воронежская обл.)	Чл
Аллювиальная луговая насыщенная супесчаная (Тульская обл.)	Ал

Определение удельной поверхности почв методом Кутелика. Для определения удельной поверхности воздушно сухую почву помещали в тарированные с точностью до 0.0001 г. стеклянные бюксы и взвешивали с точностью до четвертого знака. Бюксы с почвой помещали в вакуумный шкаф, куда вносили также сосуд с насыщенным раствором K_2SO_4 . Насыщение над парами раствора сульфата калия необходимо для достижения максимальной увлажненности почв, что обеспечивает стандартизацию состояния образцов почв. Наступление равновесия определяли по достижению образцами почв постоянной массы. Равновесие между почвой и парами насыщенного раствора сульфата калия достигалось примерно через три-четыре недели. После этого в вакуумных шкафах раствор сульфата калия заменяли насыщенным раствором CH_3COOK . В состоянии равновесия почвы с насыщенным раствором уксуснокислого калия молекулы воды образуют

монослой на поверхности почвы. Достижение равновесия между парами насыщенного раствора уксуснокислого калия и почвой определяли по постоянству массы почвенных образцов. После наступления равновесия бюксы с почвой взвешивали, прокаливали при 105 °С и определяли массу абсолютно сухой почвы. Удельную поверхность определяли по формуле:

$$S = 3600 \times \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOK}} - m_{\text{бюкса}}}{m_{\text{абс.сух.}} - m_{\text{бюкса}}} \quad (2.1.)$$

где S – удельная поверхность м²/г; $m_{\text{CH}_3\text{COOK}}$ – масса бюкса с почвой после насыщения над парами насыщенного раствора уксуснокислого калия; $m_{\text{абс.сух.}}$ – масса бюкса с почвой после прокаливания при 105 °С; $m_{\text{бюкса}}$ – масса бюкса; 3600 – коэффициент, связывающий массу монослоя воды с его площадью.

2.2. Выделение и характеристика илистой фракции почв

Для выделения илистой фракции (ИФ) было использовано четыре почвенных образца: П^Д_Ц, П^Д_К, СЛ_П и Ч^Т. Выделение ИФ проводили по методу почвенных паст (Айдинян, 1960) как описано ниже.

Выделение илистой фракции. 300 г почвы, перетертой и просеянной через сито с размером ячеек 1 мм, помещали в фарфоровую ступку, смачивали 75 мл дистиллированной воды, перемешивали и разминали пестиком с резиновым наконечником до приобретения почвенной массой пастообразного состояния. Если почва не достигала пастообразного состояния, по каплям добавляли дистиллированную воду. Почву разминали в течение 15 минут. К чернозему типичному, содержащему карбонаты, дополнительно добавляли 10 мл 10%-го аммиака.

После разминания почвенную массу просеивали через сито 0.25 мм, переносили в цилиндрические сосуды и добавляли 3 л дистиллированной воды. Почву диспергировали взбалтыванием и оставляли на сутки, накрыв сосуды. В отдельный сосуд наливали воду и вставляли термометр для контроля температуры суспензий. Через 25-27 часов, в зависимости от

температуры суспензии и удельного веса илстых фракций, который находили по таблице (Айдинян, 1960), верхний слой суспензии 0-7 см сливали через сифон в приемник. В сосуды с почвой вновь доливали дистиллированную воду до метки, почвенную суспензию взбалтывали и оставляли до отбора следующей пробы. Пробы отбирали 30 раз. В приемнике ИФ осаждали путем подкисления суспензии соляной кислотой до pH 4. Затем ее центрифугировали, осадок промывали дистиллированной водой и очищали диализом до отрицательной реакции на хлорид ион. Полученные препараты ИФ лиофильно высушивали.

Характеристика выделенных илстых фракций. Определение содержания органического углерода в препаратах илстых фракций проводили на элементном анализаторе модели CHN–O–Rapid-Geraet фирмы Heraeus (ФРГ). Удельную поверхность препаратов ИФ определяли по методу Кутелика (Kutelik, 1962) аналогично определению удельной поверхности почв. Кроме того, проводили анализ минералогического состава ИФ рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре ДРОН 3 по стандартной методике (Физико-химические методы исследования почв, 1974).

Для каждой ИФ снимали четыре рентгенодифрактограммы в разных условиях: (1) для исходной ИФ, насыщенной ионами Mg, (2) для Mg-ИФ, прокаленной при 350 °C, (3) для Mg-ИФ, повторно прокаленной при 550 °C, (4) для исходной ИФ, насыщенной глицерином (полученные рентгенограммы приведены в Приложении 1). Регистрируемые углы отражения соотносили с таблицей межплоскостных расстояний, на основе которых проводили диагностику минералов в соответствии с (Применение метода рентгенографии в почвоведении, мелиорации и сельском хозяйстве (методические указания), 1978). Расчёт содержания минералов проводился по методике Корнблюма (1972) с введением поправки на LP-фактор (Порай-Кошиц, 1960).

2.3. Выделение и характеристика препаратов гуминовых кислот

Препараты гуминовых кислот (ГК) были выделены из семи почвенных образцов: П_Ц^Д, П_{ОК}^Д, П_К^Д, СЛ_Ц, СЛ_П, Ч^Т, Ал и двух торфов – верхового и

низинного. Выделение препаратов ГК из отобранных образцов почв проводили согласно Д.С. Орлову и Л.А. Гришиной (1981), как описано ниже. Выделение ГК торфа проводили согласно (Lowe, 1992)

Подготовка почвы. Из почвенного образца выбирали корни, почву растирали и пропускали через сито с диаметром ячеек 2 мм. Для выделения ГК использовали 500 г почвы.

Выделение гуминовых кислот из почвы. Почву декальцировали, заливая ее 0.1 М HCl в соотношении почва:раствор 1:5. После отстаивания суспензии раствор сливали и операцию повторяли до отрицательной пробы на кальций. Карбонатные почвы (черноземы) предварительно обрабатывали 10 %-ной HCl до полного разрушения карбонатов, а затем проводили декальцирование.

После декальцирования почву промывали 1-2 раза дистиллированной водой, затем к ней приливали 4 л 0.1 М NaOH. После перемешивания и отстаивания суспензии темноокрашенный щелочной экстракт сливали в приемную бутылку. Обработку почвы 0.1 М NaOH проводили до заметного осветления щелочного экстракта (3-4 раза). В полученный экстракт добавляли NaCl (устанавливая концентрацию 0.8 М) для коагуляции минеральных примесей. После отстаивания раствор центрифугировали для отделения минеральных коллоидов. Супернатант собирали в приемную бутылку. Для осаждения ГК к супернатанту при осторожном перемешивании добавляли 10 %-раствор HCl из расчета 20-25 мл на литр экстракта до появления первых признаков коагуляции (значение pH устанавливали в пределах 1-2). После отстаивания осадка ГК надосадочную жидкость осторожно сливали в бутылку, а аморфный рыхлый осадок центрифугировали, промывая его дистиллированной водой в центрифужных стаканах, для полного удаления надосадочной жидкости. В сырой препарат гуминовых кислот добавляли дистиллированную воду до получения жидкой суспензии, переносили в пакет из диализной пленки и помещали в сосуд с дистиллированной водой для очищения от примесей растворимых солей. Диализ проводили до отрицательной реакции на Cl⁻ во внешнем растворе. Очищенную суспензию гуминовых кислот лиофильно высушивали.

Выделение гуминовых кислот из торфа. Измельченный торф обрабатывали смесью бензол-этанол (1:1) в соотношении торф:экстрагент 1:2 до осветления окраски бензольно-этанольного экстракта и высушивали под слабым вакуумом до исчезновения запаха бензола. Затем торф заливали раствором 0.1 М NaOH в соотношении 1:3 и оставляли на ночь. Щелочной раствор сливали и отфильтровывали, экстракцию повторяли несколько раз до тех пор, пока экстракт не становился слабо окрашенным. Порции щелочного экстракта объединяли и обессоливали пропусканием через катионит КУ-2-8 в Н-форме. рН растворов после катионообменника составлял 2.95-3.4. Обессоленные растворы подкисляли до рН 2 и оставляли на ночь. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости декантированием, затем его центрифугировали и обессоливали при помощи электродиализа, используя целлофановые мембраны. Полученные препараты ГК характеризовали методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Элементный анализ. CHN-анализ выполняли на элементном анализаторе модели 1106 фирмы Carlo Erba Strumentazione (Италия) в лаборатории микроанализа Химического факультета МГУ. Содержание гигроскопической воды во всех препаратах принимали равным 8 % (Перминова, 2000). Зольность выделенных препаратов ГК определяли методом сжигания в кварцевых трубках в атмосфере кислорода при температуре 750°C в течение 40 мин в группе органического анализа кафедры органической химии Химического факультета МГУ. Содержание кислорода рассчитывали по разности между массой беззольной безводной навески и суммарным содержанием С, Н, N.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C . ЯМР спектроскопическое исследование ГК проводили в лаборатории физической органической химии Химического факультета МГУ. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре VXR-400. Образцы ГК готовили растворением навески (100 мг) в 3 мл NaOD/D₂O. Пропорциональность спектральных интенсивностей сигналов атомов углерода различных типов их реальным содержаниям в образце обеспечивалась использованием времени задержки 4 с, достаточного для релаксации всех типов атомов углерода (Ковалевский, 1998). Влияние

ядерного эффекта Оверхаузера устраняли с помощью импульсной последовательности INVGATE (генератор развязки от протонов включен при считывании сигнала и выключен на период релаксационной задержки).

Содержание углерода (C) различных типов определяли интегрированием соответствующих спектральных областей. В спектре делали следующие отнесения согласно (Ковалевский и др., 2000) (м. д.): 220-187 – C кетонных и хинонных групп ($C_{C=O}$); 187-165 – C карбоксильных и сложноэфирных групп ($C_{COO-H,R}$); 165-145 – углерод O-замещенных ароматических фрагментов (C_{Ar-O}), 145-108 – C незамещенных и C-замещенных ароматических фрагментов ($C_{Ar-H,R}$); 108-48 – C O-замещенных алифатических фрагментов (C_{Alk-O}); 48-5 – C алифатических фрагментов, не связанных с гетероатомами (C_{Alk}).

Типичный ^{13}C ЯМР спектр гумусовых кислот с указанием спектральных областей, относящихся к углероду различных типов, приведен на рис 2.1.

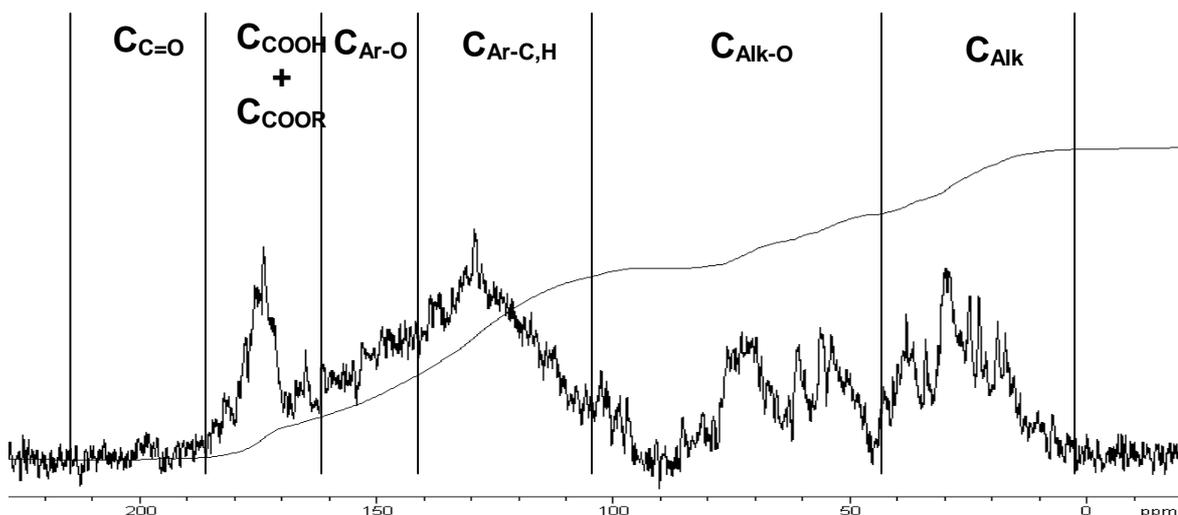


Рис. 2.1. Типичный спектр ЯМР ^{13}C ГК почв с указанием использованных в работе диапазонов спектральных областей, соответствующих различным типам атомов углерода.

На основании полученных данных рассчитывали общее содержание алифатических ($\Sigma C_{Alk} = C_{Alk-O} + C_{Alk-H,R}$) и ароматических ($\Sigma C_{Ar} = C_{Ar-O} + C_{Ar-H,R}$) фрагментов. Кроме того, вычисляли соотношение $\Sigma C_{Ar} / \Sigma C_{Alk}$, характеризующее степень ароматичности гумусовых кислот.

2.4. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА МОДЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАОЛИНИТ – ГК

Подготовка Са-каолинита. Для получения адсорбционных комплексов использовали каолинит Kaolin CF 70 ($d < 2$ мкм) (Caminauer Kaolinwerk GmbH, ФРГ), предварительно насыщенный кальцием. Для насыщения каолинита кальцием к навеске минерала массой 1 г прибавляли 20 мл 0.1М CaCl₂. Полученную суспензию встряхивали пять часов, затем центрифугировали в течение 15 мин при 5000 об/мин и меняли раствор на свежий. Процедуру повторяли пять раз. Затем осадок промывали, добавляя в центрифужную пробирку дистиллированную воду, встряхивали 3 часа и опять центрифугировали. Процедуру проводили до отрицательной реакции на хлор в супернатанте. Полученную суспензию лиофильно высушивали.

Получение адсорбционных комплексов каолинит-гуминовые кислоты. К 1 г каолинита, насыщенного кальцием (Са-каолинит), прибавляли 20 мл раствора, содержащего 500 мг/л ГК и KCl в концентрации 0.1 М, и устанавливали pH 5.5 с помощью 0.1 М HCl и 0.1 М KOH. Суспензию встряхивали в течение 48 часов и затем центрифугировали в течение 15 мин при 5000 об/мин.

Для удаления непрочно связанных ГК к осадку добавляли 20 мл 0.1 М KCl, встряхивали 3 часа и центрифугировали в течение 15 мин при 5000 об/мин. Операцию повторяли до полного удаления непрочно связанных ГК с каолинита – обычно требовалась шести-семикратная обработка. Отсутствие ГК в супернатанте определяли фотометрически. Полученные адсорбционные комплексы каолинит-гуминовые кислоты (каолинит-ГК) лиофильно высушивали.

Определение содержания необратимо адсорбированных ГК. О содержании ГК в комплексах судили по содержанию в них органического углерода. Для этой цели определяли органический углерод в препаратах каолинит-ГК на элементном анализаторе модели CHN–O–Rapid-Geraet фирмы Heraeus (ФРГ) в Институте экологической химии GSF (ФРГ).

Удельную поверхность адсорбционных комплексов определяли методом сорбции водяного пара по Кутелику (Kutelik, 1962) аналогично определению удельной поверхности в почвах и ИФ.

2.5. Методика определения ацетохлора поляризационным флуоресцентным иммуноанализом (ПФИА)

При постановке адсорбционных экспериментов для определения ацетохлора использовали метод ПФИА.

В основе определения ацетохлора методом ПФИА лежит специфическая реакция преципитации (реакция антиген-антитело) и явление поляризации флуоресценции. Реакция преципитации происходит между антигеном (в качестве которого выступает ацетохлор) и специфичным ему антителом, в результате образуются прочносвязанные комплексы антиген-антитело. Если в реакцию преципитации в качестве антигена вводить ацетохлор, меченный флуоресцирующей меткой (трейсер), то для его регистрации можно применять метод поляризации флуоресценции. Для этого полученный комплекс антиген-антитело облучают плоскополяризованным светом и измеряют частично поляризованное свечение комплекса. Степень поляризации флуоресценции (mP) комплекса антиген-антитело постоянна при постоянной температуре и соотношении трейсер:антитело и рассчитывается с помощью выражения:

$$mP = 1000 \times \frac{I_v - I_h}{I_v + I_h} \quad (2.2.)$$

где I_v – вертикальная составляющая флуоресценции (параллельная лучу возбуждения);

I_h – горизонтальная составляющая (перпендикулярная лучу возбуждения).

Если в реакционную смесь, содержащую известное количество трейсера, ввести некоторое количество немеченого ацетохлора, а затем добавить антитела, то на основе конкурентной реакции будут образовываться комплексы антитела как с немеченым ацетохлором, так и с трейсером. Как

следствие, степень поляризации флуоресценции (mP) испытуемого раствора будет снижаться, причем ее уменьшение будет обратно пропорционально количеству немеченого ацетохлора. Таким образом, по снижению степени поляризации флуоресценции можно определить концентрацию введенного немеченого ацетохлора.

Для определения ацетохлора в работе использовали трейсер AMDA EDF Rf 0.88, представляющий собой ацетохлор, меченный глициламинофлуоресцеином, и сыворотку антител (Rabbit anti-acetochlor BSA lot6 13.07.99), специфичных к ацетохлору. Оба вещества были получены в лаборатории иммуноанализа кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ под руководством к.х.н. Еремина С.А. Для измерения поляризации флуоресценции использовали ТDх-анализатор фирмы "Abott" (США).

Подбор рабочей концентрации трейсера. Рабочую концентрацию трейсера подбирали экспериментальным путем так, чтобы интенсивность флуоресценции раствора трейсера в боратном буфере (рН=7.4) была в 10 раз больше, чем интенсивность флуоресценции чистого буфера.

Выбор рабочей концентрации антител. Для установления рабочей концентрации раствора антител в 10 кювет последовательно разливали по 500 мкл боратного буфера, после чего в первую кювету добавляли 50 мкл сыворотки антител и 450 мкл буфера, что обеспечило начальное разведение антител 1/20. 500 мкл полученного раствора переносили во вторую кювету, из второй кюветы отбирали 500 мкл и вносили в третью, и т.д. вплоть до девятой, что позволяло получить разведение сыворотки антител 1/20, 1/40, 1/80, 1/160, 1/320, 1/640, 1/1280, 1/2560, 1/5120; в последней кювете присутствовал чистый буфер. В каждую кювету добавляли раствор трейсера в буфере с рабочей концентрацией. Затем проводили измерение поляризации флуоресценции. По полученным данным строили кривую связывания как зависимость степени поляризации флуоресценции от фактора разведения сыворотки антител (логарифмическая шкала). Для дальнейшего анализа использовали концентрацию антител, соответствующую 50%-ному

связыванию трейсера. Связывание трейсера определяли по уменьшению поляризации флуоресценции (mP).

Измерение концентрации ацетохлора. ТДх анализатор может одновременно измерять 10 образцов. Поэтому для определения ацетохлора в пять кювет вносили по 50 мкл исследуемых растворов, содержащих ацетохлор, 500 мкл раствора трейсера и 500 мкл раствора антител. Пять оставшихся кювет использовали для построения градуировочного графика. Для этой цели в кюветы вносили по 50 мкл раствора ацетохлора в концентрации 0, 0.1, 0.5, 0.75, 1.0 мг/л, туда же вносили по 500 мкл растворов трейсера и антител. Во всех кюветах измеряли поляризацию флуоресценции, строили калибровочный график в координатах mP – концентрация ацетохлора, по которому находили искомую концентрацию гербицида в пробах. Пример калибровочного графика приведен на рис. 2.2.

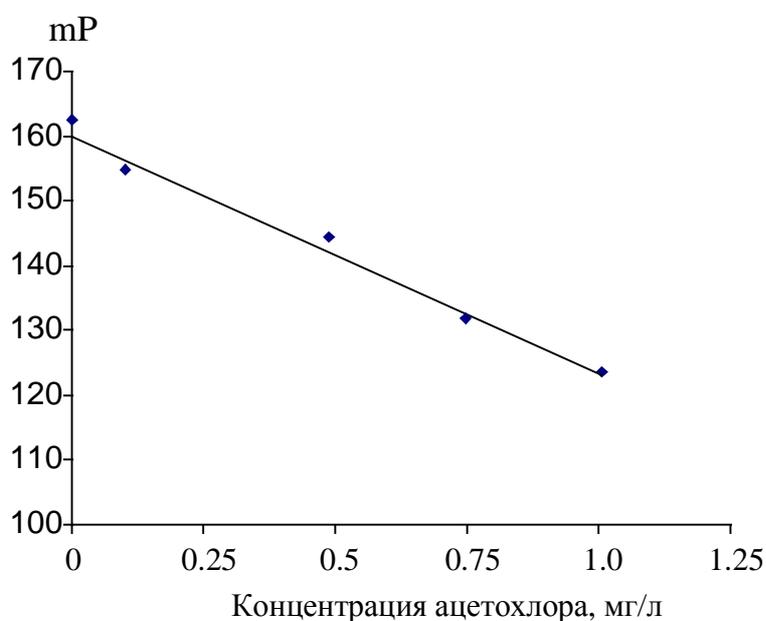


Рис. 2.2. Калибровочный график для определения концентрации ацетохлора.

Если концентрация ацетохлора превышала 1 мг/л, то аликвоты и стандарты разводили в 10-100 раз дистиллированной водой.

Определение ацетохлора в почвенных вытяжках. Применение описанной выше процедуры для анализа почвенных вытяжек показало мешающее влияние растворенного органического вещества, извлекаемого из почв, на результаты определения. Так, было установлено, что поляризация

флуоресценции ацетохлора в водной вытяжке из почвы, вне зависимости от ее разведения, была ниже, чем в растворах ацетохлора аналогичной концентрации в дистиллированной воде (рис. 2.3).

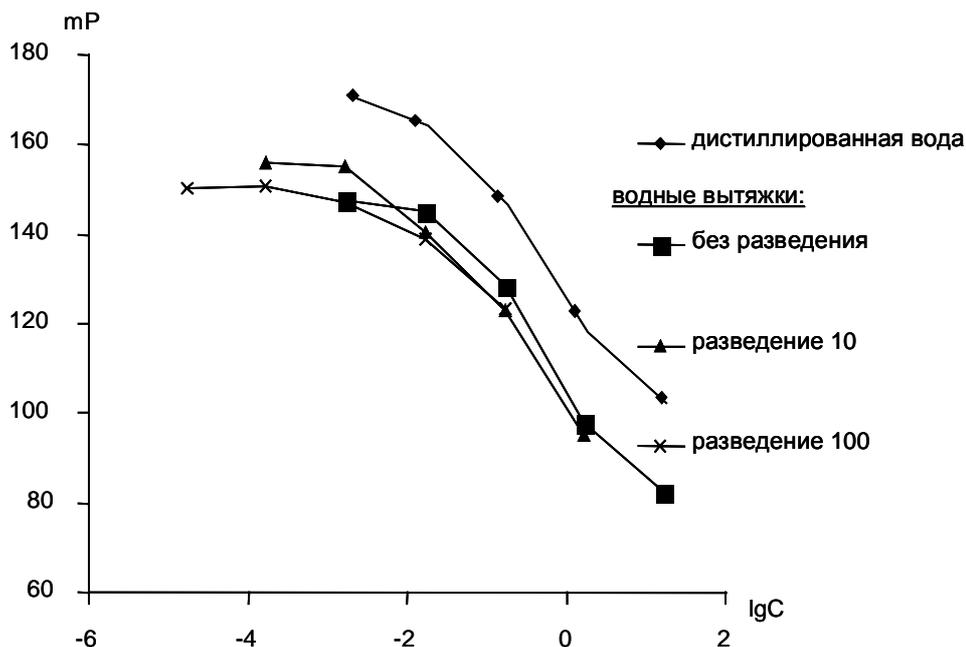


Рис. 2.3. Зависимость поляризации флуоресценции от концентрации ацетохлора в отсутствие (дист. вода) и присутствии растворенного органического вещества (водные вытяжки из почв).

Для устранения данного эффекта стандартные растворы ацетохлора готовили не на дистиллированной воде, а на почвенной вытяжке, полученной в ходе холостого адсорбционного эксперимента (0.1 М КСl при рН 5.5) как описано в п. 2.6. Содержание ацетохлора в исследуемых пробах определяли по полученному калибровочному графику.

2.6. Методика исследования адсорбционной способности почв, илстых фракций и комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору

В работе использовали препарат гербицида Харнесс (Монсанто, Европа С.А.), содержащий 90% ацетохлора.

Определение времени установления равновесия в системе почва-ацетохлор. Для установления времени наступления равновесия в

адсорбционной системе почва-ацетохлор были проведены кинетические эксперименты на трех дерново-подзолистых почвах ($\text{П}^{\text{Д}}_{\text{Ц}}$, $\text{П}^{\text{Д}}_{\text{ОК}}$, $\text{П}^{\text{Д}}_{\text{К}}$). Для этого в центрифужные пробирки вносили по 5 г протертой и просеянной через сито воздушно-сухой почвы, добавляли 25 мл водного раствора ацетохлора в концентрации 45.5 ммоль/л, интенсивно встряхивали и помещали на механический вибратор, осуществляющий встряхивание суспензии с полным оборотом пробирки. Время контакта гербицида с почвой составило 0, 1, 3, 6, 24 и 48 часов. По истечении указанных промежутков времени, суспензию центрифугировали в течение 15 минут при 5000 об/мин и определяли концентрацию гербицида в супернатанте методом ПФИА. Полученные результаты приведены на рис. 2.4.

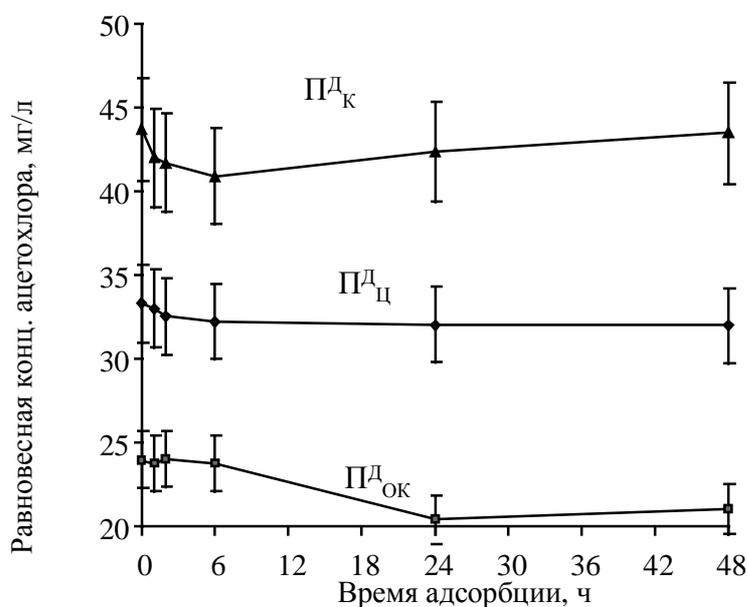


Рис. 2.4. Кинетика адсорбции ацетохлора на дерново-подзолистых почвах.

Как видно из хода полученных зависимостей, концентрация ацетохлора в растворе переставала значительно изменяться уже через шесть часов контакта ацетохлора с почвой. Для гарантированного достижения равновесия во всех исследуемых системах, при определении адсорбционной способности почв, илстых фракций и комплексов каолинит-ГК использовали время контакта 24 часа.

Методика определения адсорбционной способности почв, илстых фракций и комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору. В

центрифужные пробирки вносили навески исследуемых сорбентов. В экспериментах с почвами вносили по 5 г протертой и просеянной через сито воздушно-сухой почвы; с илистыми фракциями – по 1 г препарата илистой фракции, с комплексами каолинит-ГК – 0.2 г препарата. К навескам прибавляли по 25 мл водного раствора ацетохлора в возрастающей концентрации: 0.05; 0.5; 2.3; 4.5; 6.8; 22.8; и 45.5 ммоль/л. Постоянную ионную силу поддерживали с помощью фонового электролита (0.1 М КСl); рН доводили до 5.5 с помощью 0.1 М КОН и 0.1 М НСl. После внесения раствора ацетохлора пробирки герметично закрывали, интенсивно встряхивали и помещали на сутки на механический вибратор, осуществляющий встряхивание суспензии с полным оборотом пробирки. Одновременно проводили холостой адсорбционный эксперимент, который проходил в тех же условиях, но раствор не содержал ацетохлора.

Через 24 часа суспензию почвы центрифугировали в течение 15 минут при 5000 об/мин. В полученном супернатанте измеряли равновесную концентрацию не адсорбировавшегося на почве ацетохлора методом ПФИА. Вытяжки холостого эксперимента использовали для построения калибровочного графика при проведении ПФИА. Количество адсорбированного ацетохлора рассчитывали по разнице между содержанием внесенного и оставшегося в супернатанте гербицида.

2.7. Определение токсичности ацетохлора в почвах методом биотестирования

В чашки Петри помещали по 50 г почвы и вносили водный раствор ацетохлора в дозе 0.2, 1.0, 2.0, 20.0 мкл/кг почвы, что соответствует промышленным дозам внесения 0.02, 0.1, 0.2, 2 л/га, соответственно. Почвы тщательно перемешивали. Объем раствора гербицида подбирали таким образом, чтобы после его внесения влажность почвы составила 60% от полевой влагоемкости. Для этого в почвах предварительно определяли полевую влагоемкость по методике определения полевой влагоемкости в нарушенных образцах (Вадюнина и Корчагина, 1986). Чашки Петри ставили на ребро и выравнивали почву так, чтобы нижняя половина чашки Петри

была занята почвой, а верхняя половина – свободна от нее. По поверхности почвы проводили бороздку, в которую укладывали 10 пророщенных семян пшеницы *Triticum aestivum* (сорт “Московская-35”) так, чтобы корни всех семян были ориентированы вниз, а побеги – вверх.

Затем чашки помещали в термостат на 72 часа при температуре 25°C. Чашки ставили на ребро так, чтобы бороздка находилась в горизонтальном положении. В качестве тест-отклика использовали длину корешков и побегов проростка в см. Для каждого опыта рассчитывали усредненную величину тест-отклика по 10 проросткам. Повторность опыта трехкратная. Коэффициент вариации составил 4.6%.

Схема эксперимента для каждой из 11 почв:

(П – почва, А – ацетохлор)

1. Контроль (П + дист. вода, 60% ПВ)
2. Вариант 1. (П + А 0.3 мг/кг, 60% ПВ)
3. Вариант 2. (П + А 1.5 мг/кг, 60% ПВ)
4. Вариант 3. (П + А 3.0 мг/кг, 60% ПВ)
5. Вариант 4. (П + А 30.0 мг/кг, 60% ПВ)

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование адсорбционной способности почв различного типа по отношению к ацетохлору

В работе использовали 11 почв непрерывного зонального ряда (от дерново-подзолистых почв до черноземов) и различного типа использования. Среди них: дерново-подзолистая почва (целинная, окультуренная и культурная), серая лесная целинная и пахотная, темно-серая лесная целинная, чернозем типичный мощный залежный, чернозем типичный пахотный, чернозем обыкновенный залежный, лугово-черноземная и аллювиальная луговая насыщенная почвы (табл. 2.1). Из четырех почв (дерново-подзолистой целинной, дерново-подзолистой культурной, серой лесной пахотной и чернозема типичного) была выделена илистая фракция. Из семи почв (дерново-подзолистой целинной, дерново-подзолистой окультуренной, дерново-подзолистой культурной, серой лесной целинной, серой лесной пахотной, аллювиальной луговой и чернозема типичного) были выделены препараты гуминовых кислот (ГК).

3.1.1. Характеристика почв

В соответствии с поставленными в настоящей работе задачами, во всех исследуемых образцах почв определяли содержание органического углерода, $C_{ГК}/C_{ФК}$, $pH_{водн}$, содержание кальция и магния в водной вытяжке, удельную поверхность, а также гранулометрический состав. Полученные физико-химические характеристики представлены в табл. 3.1. и 3.2.

В ряду изученных почв содержание органического углерода варьировало от 1.22 (P_{OK}^D) до 8.33 % ($Ч^T_M$), что хорошо согласуется с литературными данными (Ковда и Розанов, 1988). Относительно высокое содержание органического углерода в дерново-подзолистой культурной почве (4.92 %) объясняется регулярным внесением органических удобрений, проводимым на площадке отбора образцов почвы – опытном участке УОПЭЦ “Чашниково”.

Таблица 3.1

Физико-химические характеристики исследуемых почв

Почва	C _{орг} , %	C _{ГК} /C _{ФК}	pH _{водн}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Уд. пов-ть, м ² /г
				в водной вытяжке, мг-экв/100 г		
П ^Д _Ц	4.11	0.4	5.5	н.о.	н.о.	119
П ^Д _{ОК}	1.22	0.9	7.6	7.1	1.4	67
П ^Д _К	4.92	0.3	7.4	9.2	2.1	125
СЛ _Ц	1.61	1.1	6.6	1.8	1.3	88
СЛ _П	1.35	1.4	6.1	1.7	1.1	99
СЛ ^Т	4.53	1.0	7.1	4.1	2.2	132
Ч ^Т _М	8.33	2.1	6.8	2.9	1.1	259
Ч ^Т	4.67	1.5	5.9	2.8	1.4	192
Ч ^{ОБ}	3.57	1.6	6.9	1.6	1.3	154
Чл	3.44	1.6	8.0	3.5	2.8	190
Ал	2.66	1.5	7.2	3.7	0.7	114

Показатель $C_{ГК}/C_{ФК}$ закономерно возрастал от дерново-подзолистых почв к черноземам. Так, минимальное значение $C_{ГК}/C_{ФК}$ составляло 0.3 и наблюдалось в П^Д_К, максимальное значение показателя (2.1) было характерно для Ч^Т_М. Тип гумуса в ряду почв менялся от фульватного (П^Д_К, П^Д_Ц) и гуматно-фульватного (П^Д_{ОК}) к фульватно-гуматному (СЛ_Ц, СЛ_П, СЛ^Т, Ч^Т, Ч^{ОБ}, Чл, Ал) и гуматному (Ч^Т_М). Величина $C_{ГК}/C_{ФК}$ для всех почв, за исключением дерново-подзолистой культурной, соответствовала диапазону значений, свойственных данному почвенному типу (Орлов и др. 1996). Низкое значение показателя $C_{ГК}/C_{ФК}$ (0.3) для П^Д_К также обусловлено отмеченным выше фактором – регулярным внесением органических удобрений.

Наименьшее значение pH было характерно для П^Д_Ц (5.5), наибольшее – для Чл (7.9), что соответствует литературным данным (Ковда и Розанов, 1988). Нетипично высокие значения pH наблюдались в П^Д_К и П^Д_{ОК} (7.6 и 7.4, соответственно), что можно объяснить регулярно проводимым известкованием. Данное предположение подтверждается высоким содержанием кальция в водных вытяжках обеих почв (7.1 и 9.2 мг-экв/100 г, соответственно).

Удельная поверхность исследованных почв изменялась от 67 (П^Д_{ОК}) до 259 м²/г (Ч^Т_М). При этом наибольшие значения наблюдались для черноземов,

наименьшие – для дерново-подзолистой окультуренной почвы. Полученные величины соответствуют приводимым в литературе (Витязев, 1971; Шевченко, 1983; Зубкова и Карпачевский, 2001). Так, согласно данным Зубковой и Карпачевского (2001), величины удельной поверхности в гумусоаккумулятивных горизонтах почв зонального ряда от дерново-подзолистых почв до черноземов изменялись от 30 до 145 м²/г.

В связи с тем, что гранулометрический состав почв в значительной степени определяет поведение гербицидов в почве (Майер-Боде, 1972), а содержание в почве физической глины (частиц < 0.01 мм) имеет классификационное значение, для всех почв был проведен полный гранулометрический анализ (табл. 3.2.).

Таблица 3.2

Гранулометрический состав исследуемых почв (содержание фракций, %)

Почва	Размер частиц, мм						
	2-0.25	0.25-0.05	0.05-0.01	0.01-0.005	0.005-0.001	<0.001	<0.01
П ^Д _Ц	5.9	21.2	44.6	7.1	7.7	13.5	28.2
П ^Д _{ОК}	4.0	17.6	57.4	8.3	7.8	16.9	28.9
П ^Д _К	9.5	22.4	42.9	3.3	13.2	8.6	25.1
СЛ _Ц	0.5	22.4	50.3	8.8	8.5	9.5	26.8
СЛ _П	0.1	6.2	48.3	13.0	11.3	21.1	45.4
СЛ ^Т	0.7	8.9	59.2	9.2	9.0	13.0	31.3
Ч ^Т _М	0.2	20.6	25.2	6.7	25.2	22.1	54.0
Ч ^Т	0.4	3	40.3	7.2	15.1	33.9	56.2
Ч ^{ОБ}	0.4	2.3	42.3	8.1	15.4	31.5	55.0
Ч _Л	1.2	19.1	23.1	12.3	7.3	37.0	56.6
А _Л	6.2	53	23.2	2.0	4.2	11.4	17.6

Содержание физической глины (<0.01 мм) в исследованных образцах почв изменялось от 17.6 % (аллювиальная луговая) до 56.6 % (лугово-черноземная), содержание илистой фракции (<0.001 мм) – от 8.6 % (П^Д_К) до 37.0% (Ч_Л). Полученные данные хорошо согласуются с результатами,

приводимыми в литературе (Ковда и Розанов, 1988), и позволяют провести классификацию исследованных почв по гранулометрическому составу (Пособие..., 1969). Аллювиальная луговая была отнесена к супесчаным почвам, все дерново-подзолистые и серая лесная целинная – к легкосуглинистым почвам, темно-серая лесная, серая лесная пахотная и все черноземные – к тяжелосуглинистым почвам.

Корреляционный анализ физико-химических характеристик и данных по гранулометрическому составу показал наличие значимой взаимосвязи ($r = 0.76$) между количеством органического углерода и содержанием фракции тонкой пыли (размер частиц 0.005-0.001 мм). При этом не было обнаружено взаимосвязи между содержанием органического углерода и илистой фракции (размер частиц <0.001 мм), что противоречит литературным данным о преимущественном сосредоточении органического углерода в составе илистой фракции (Ковда и Розанов, 1988; Шаймухаметов, 1984). Указанное несоответствие можно объяснить артефактом использованного пирофосфатного метода определения гранулометрического состава почв, на который указывается в литературе (Березин и Воронин, 1981), а именно, возможной неполной диспергацией почвенной массы. В этом случае прочно агрегированные обогащенные органическим веществом илистые частицы попадают во фракцию тонкой пыли.

Значимая корреляция ($r = 0.79$) была обнаружена между содержанием органического углерода и величиной удельной поверхности. Выявленная взаимосвязь согласуется с результатами других исследователей, указывающих на ведущую роль органического вещества в формировании удельной поверхности гумусоаккумулятивных горизонтов почв (Витязев, 1971; Шевченко, 1983).

Таким образом, на основании показателей химического и гумусного состояния исследуемых почв были установлены тенденции изменения свойств почв в зависимости от их типа.

3.1.2. Оценка адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору

Для всех охарактеризованных образцов почв определяли адсорбционную способность по отношению к ацетохлору. Для этой цели использовали метод адсорбционных изотерм. Метод основан на получении графической зависимости количества гербицида, адсорбированного почвой, от его равновесной концентрации в растворе.

Для получения изотерм адсорбции к навескам почвы добавляли растворы ацетохлора с концентрацией от 0.05 до 45.5 ммоль/л. В качестве фонового электролита использовали 0.1М КСl, рН поддерживали на уровне 5.5. Полученную суспензию встряхивали в течение 24 часов. Как показали предварительные кинетические эксперименты, указанное время обеспечивает установление равновесия в исследуемой системе (рис. 2.4). Затем почвенную суспензию центрифугировали и анализировали супернатант на содержание ацетохлора с помощью метода ПФИА адаптированного для анализа почвенных вытяжек как описано в п. 2.5.

Указанный метод был исходно разработан для определения ацетохлора в природных водах и использован для анализа почвенных вытяжек в нашей работе впервые. Это потребовало его адаптации к специфике анализируемого объекта. Основная трудность заключалась в том, что поляризация флуоресценции ацетохлора в водной вытяжке из почвы, вне зависимости от ее разведения, была ниже, чем в растворах ацетохлора аналогичной концентрации в дистиллированной воде.

Данный эффект может быть обусловлен наличием в почвенной вытяжке растворенного органического вещества (РОВ), которое взаимодействует с антигеном, вызывая снижение поляризации флуоресценции. В силу указанных причин использование калибровочных растворов ацетохлора, приготовленных стандартным способом на дистиллированной воде, приводило бы к завышению результатов анализа.

Во избежание данного артефакта в дальнейшем все калибровочные растворы ацетохлора готовили не на дистиллированной воде, а на соответствующей почвенной вытяжке. Это позволило устранить мешающий

эффект РОВ и получать адекватные результаты определения равновесной концентрации ацетохлора при построении изотерм адсорбции.

По разности между исходной и равновесной концентрациями рассчитывали количество ацетохлора, адсорбированного почвенной навеской, и строили изотермы адсорбции. Полученные зависимости для почв различных типов представлены на рис. 3.2.

Как видно из рис. 3.2, изотермы адсорбции ацетохлора на почвах всех исследованных типов характеризовались наличием начального пологого участка (в диапазоне равновесных концентраций ацетохлора 0.03-0.08 ммоль/л), который сменялся областью резкого подъема. Вид полученных изотерм свидетельствует о том, что при равновесной концентрации ацетохлора в растворе больше 0.08 ммоль/л происходит полное насыщение адсорбционных центров почвы и, как следствие, начинается многослойная адсорбция. Именно для такого типа адсорбции характерен экспоненциальный рост количества адсорбированного вещества (Парфит и Рочестерд, 1986). Данное предположение подтверждается и смещением перегиба изотермы адсорбции в диапазон более низких концентраций, наблюдающимся для почв с меньшей удельной поверхностью. Так, для серых лесных почв с удельной поверхностью 88-99 м²/г подъем начинался при концентрациях ацетохлора 0.03-0.04 ммоль/л, в то время как для черноземов (удельная поверхность 154-259 м²/г) – при 0.06-0.08 ммоль/л.

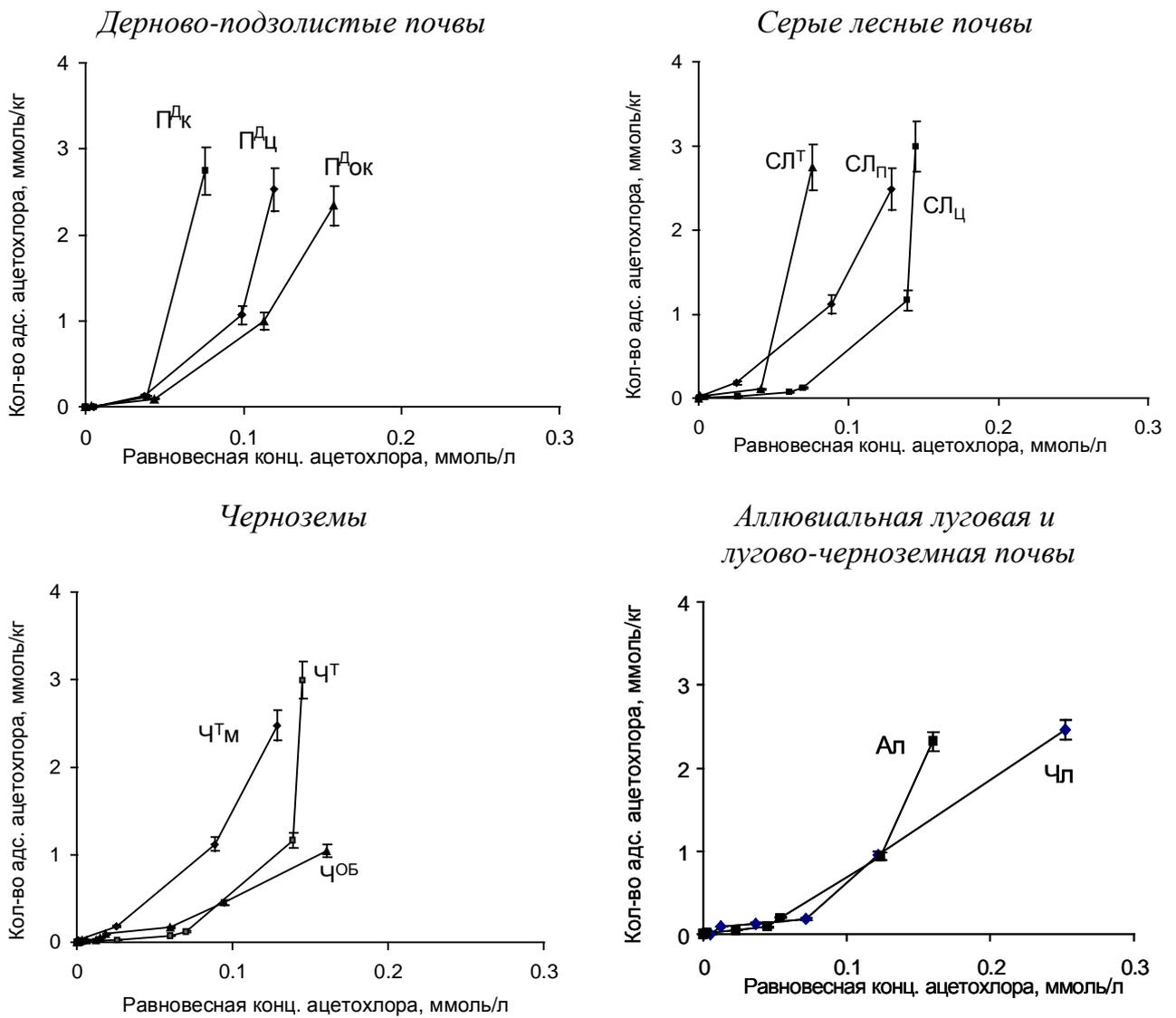


Рис. 3.2. Изотермы адсорбции ацетохлора на исследованных почвах различной типовой принадлежности.

Для определения типа адсорбции ацетохлора почвами был изучен более детально начальный участок изотермы (рис. 3.3).

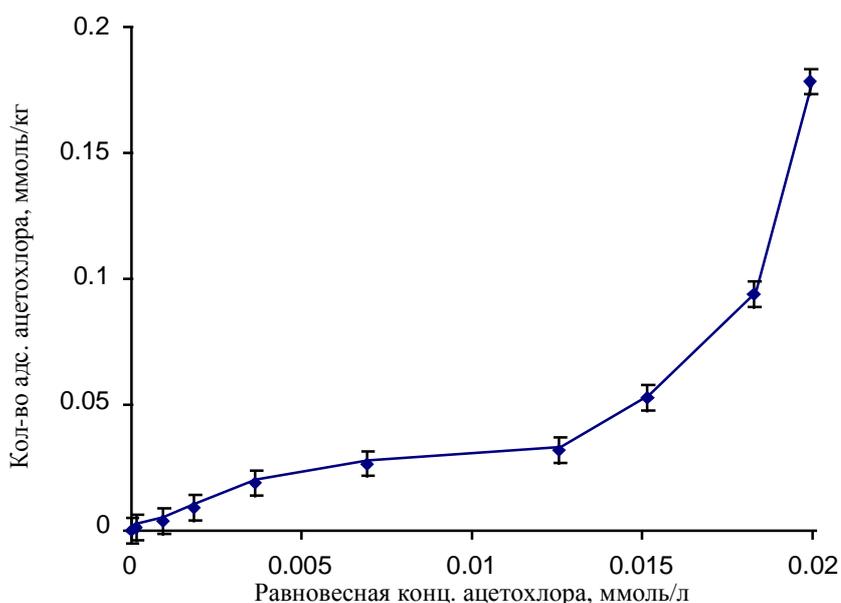


Рис. 3.3. Начальный участок изотермы адсорбции ацетохлора (на примере чернозема обыкновенного).

Анализ вида начальных участков изотерм адсорбции ацетохлора позволил отнести их к S-типу по классификации Джайлса (Парфит и Рочестерд, 1986). Данный тип изотерм свидетельствует о том, что сила взаимодействия между адсорбированными молекулами гербицида больше, чем между растворенным гербицидом и почвой, и молекулы адсорбата располагаются на поверхности адсорбента в виде цепей или кластеров. Для описания адсорбции ацетохлора почвами использовали коэффициент распределения гербицида между объемной и поверхностной фазами:

$$K_d = \frac{C_{ads}}{[C]} \quad (3.1)$$

где K_d – коэффициент распределения, C_{ads} – количество ацетохлора, адсорбированного почвой (моль/кг), $[C]$ – равновесная концентрация ацетохлора, моль/л.

Для нахождения численных значений K_d проводили линейризацию изотерм путем логарифмирования выражения 3.1 согласно (Когановский и др., 1990):

$$\lg C_{ads} = \lg [C] + \lg K_d \quad (3.2)$$

Линеаризованная изотерма в координатах $\lg [C]$ и $\lg C_{ads}$ отсекает по оси ординат отрезок, равный по величине $\lg K_d$ (рис. 3.4). Количество адсорбированного гербицида выражали в моль/кг, а его равновесную концентрацию - в моль/л, что обусловило размерность определяемого K_d л/кг.

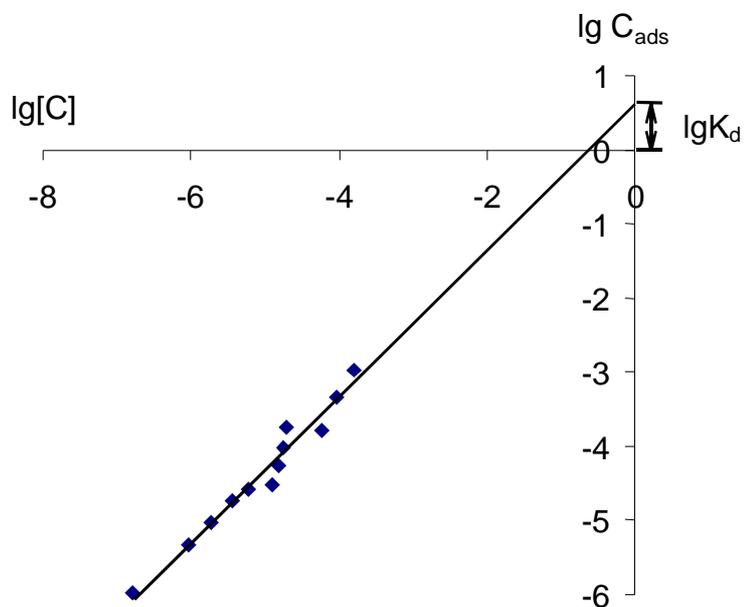


Рис. 3.4. Линеаризованная изотерма адсорбции ацетохлора почвой (на примере чернозема обыкновенного).

Описанную процедуру применяли для линеаризации всех полученных изотерм адсорбции. Найденные значения K_d приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Коэффициенты распределения (K_d и K_{OC}) ацетохлора для почв различной типовой принадлежности

Почва	K_d , л/кг	K_{OC} , л/кг ОС
Дерново-подзолистая целинная	10.2± 0.5	249± 12
Дерново-подзолистая окультуренная	5.4± 0.3	441± 22
Дерново-подзолистая культурная	10.3± 0.5	210± 11
Серая лесная целинная	3.5± 0.2	217± 11
Серая лесная пахотная	2.1± 0.1	156± 8
Темно-серая лесная	9.1± 0.5	200± 10
Чернозем типичный мощный	18.6± 0.9	224± 11
Чернозем типичный	8.6± 0.4	185± 9
Чернозем обыкновенный	4.7± 0.5	133± 7
Лугово-черноземная	6.6± 0.3	192± 10
Аллювиальная луговая насыщенная	4.8± 0.2	181± 9

Доверительный интервал рассчитан для $P = 95 \%$, $n = 3$.

Диапазон значений K_d для исследуемых почв составил 2.1-18.6 л/кг. Для сопоставления полученных данных с литературными были рассчитаны значения K_d на основе опубликованных изотерм адсорбции ацетохлора почвами (Wang et al., 1999; Liu et al., 2000). Найденные величины составили от 0.1 до 10.6 л/кг, что хорошо согласуется с данными, приведенными в табл. 3.3.

Минимальное значение K_d наблюдали для серой лесной пахотной почвы (2.1 л/кг), максимальное – для чернозема типичного мощного (8.6 л/кг). По значениям K_d изученные почвы располагались в следующий ряд:

$$СЛ_{П} < СЛ_{Ц} < Ч^{ОБ} \leq Ал < П^{Д}_{ОК} < Чл < Ч^T < СЛ^T < П^{Д}_{Ц} \leq П^{Д}_{К} < Ч^T_{М}.$$

Полученные результаты не позволяют выявить устойчивой взаимосвязи между типом почвы и ее адсорбционной способностью по отношению к ацетохлору. Однако внутри почвенных типов просматривается четкая

зависимость K_d от содержания органического углерода. Так, для дерново-подзолистых почв и по K_d , и по содержанию органического углерода получен ряд: $П_{ок}^D < П_{ц}^D \leq П_{к}^D$. Аналогичные ряды образовывали серые лесные почвы и черноземы: $СЛ_{п} < СЛ_{ц} < СЛ^T$; $Ч^{об} < Ч^T < Ч^T_{м}$. Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что в почвах, сходных по минералогическому составу и качеству гумуса, основным фактором, определяющим адсорбционную способность по отношению к ацетохлору, является содержание органического вещества.

Помимо параметра K_d , описывающего распределение ацетохлора между раствором и почвой, рассчитывали параметр K_{OC} – коэффициент распределения, нормированный на содержание органического углерода в почве. Расчет проводили согласно следующему выражению:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{OC} \quad (3.3)$$

где OC – содержание органического углерода в почве, кг OC/kg почвы. Размерность K_{OC} – л/кг OC .

K_{OC} широко применяется для оценки опасности пестицидов для окружающей среды (Спиридонов и др., 2000). Будучи нормированным на содержание $C_{орг}$, этот показатель характеризует сродство почвенного органического вещества к адсорбции гербицида. Значения K_{OC} ацетохлора, рассчитанные для почв различной типовой принадлежности, приведены в табл. 3.3.

По значениям K_{OC} исследованные почвы образовывали следующий ряд:

$$Ч^{об} < СЛ_{п} < Ал \leq Ч^T \leq Чл < СЛ^T \leq П^D_{к} \leq СЛ_{ц} < Ч^T_{м} < П^D_{ц} \ll П^D_{ок}$$

Диапазон полученных значений K_{OC} составил 133 - 441 л/кг OC . Указанные величины близки к значениям K_{OC} , приводимым в литературе - 118-311 л/кг OC (Спиридонов, 2000; Liu et al., 2000). Следует отметить аномально высокое значение K_{OC} для дерново-подзолистой окультуренной почвы (441 л/кг OC), которое превышает K_{OC} всех остальных почв в два раза (133-249 л/кг OC). Это можно объяснить низким содержанием $C_{орг}$ в данной

почве (1.22 % – наименьшее значение во всем рассматриваемом ряду почв). Малое содержание $S_{\text{ОРГ}}$, по-видимому, не позволяет почвенному органическому веществу полностью блокировать адсорбционные центры минеральной части, что приводит к возрастанию ее роли в адсорбции ацетохлора данной почвой. Если принять во внимание, что в формировании адсорбционной способности этой почвы существенную роль играет минеральная часть, то нормирование коэффициента распределения на содержание $S_{\text{ОРГ}}$ приводит к завышению величины K_{OC} . Поэтому при сравнении коэффициентов K_d и K_{OC} данные для дерново-подзолистой окультуренной почвы из рассматриваемых выборок исключались.

Для сравнения K_d и K_{OC} и оценки вариации их значений рассчитывали коэффициенты вариации (v) обеих выборок. Значения коэффициентов вариации составили 60.3 и 17.3 % для K_d и K_{OC} , соответственно. Большая вариация значений K_d по сравнению с K_{OC} согласуется с предположением (Тинсли, 1982), что адсорбция гербицида в почве обусловлена связыванием с органическим веществом. В этом случае значения K_{OC} для разных почв будут близки между собой и менее изменчивы по сравнению с K_d .

Полученные данные использовали для проведения эколого-агрохимической оценки опасности ацетохлора в разных почвах. Для этого применяли комбинированную шкалу оценки опасности пестицидов (Спиридонов и др., 2000), согласно которой найденные значения K_{OC} ацетохлора укладывались в классификационный диапазон 75-499, что характеризует его как среднеподвижный гербицид среднего класса опасности. В то же время по значению логарифма октанольно-водного коэффициента ацетохлор можно отнести к малоподвижным гербицидам, по его растворимости – к среднеподвижным (Спиридонов и др. 2000). По данным авторов, изучавших миграцию ацетохлора по почвенному профилю (Филипчук и др., 1993; Valinova, 1997; Миланова, 1998; Сметник, 2000), ацетохлор является маломигрирующим гербицидом. Поэтому для более объективной оценки опасности гербицида для окружающей среды резонно использовать балльную систему, разработанную Спиридоновым с сотр. (Спиридонов и др., 2000).

Согласно данной системе каждому агрохимическому и санитарно-гигиеническому показателю в зависимости от его величины присваивается количество баллов, соответствующее классу опасности гербицида (см. табл. 1.2). Классификация гербицида проводится на основе суммы набранных баллов. Для оценки опасности гербицида по эколого-агрохимическим критериям используются три параметра: октанольно-водный коэффициент, растворимость и K_{OC} . Первые два показателя являются табулированными константами, характеризующими физико-химические свойства гербицида, в то время как K_{OC} существенно зависит от почвенных свойств и может изменяться в широких пределах.

Соответствующий классификационный анализ, выполненный на основе данных, приведенных в работе (Спиридонов и др., 2000) для набора различных гербицидов, включая ацетохлор, позволил расположить их в следующий ряд по эколого-агрохимическим критериям:

дикамба (14 баллов) > хлорсульфурон (13) > триасульфурон (12) > имазетапир (11) > пиразосульфурон-этил (10) \approx пиклорам (10) > амидосульфурон (9) > метолахлор (8) > атразин (7) \approx ацетохлор (7).

Ацетохлор занимает последнее место в ряду рассмотренных гербицидов (7 баллов), что характеризует его как наименее опасный гербицид.

Проведение соответствующей эколого-агрохимической оценки ацетохлора с использованием полученных в нашей работе значений K_{OC} для почв различной типовой принадлежности привело к аналогичному результату. Это связано с тем, что диапазон значений K_{OC} ацетохлора для всех исследованных почв (133-441 л/кг ОС) попадал в один и тот же классификационный диапазон: 75-499 л/кг ОС – 2 класс опасности. Следовательно, можно сделать вывод о незначительном влиянии типа почв на опасность ацетохлора.

3.1.3. Взаимосвязь физико-химических свойств и адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору

Для выявления взаимосвязи физико-химических свойств почв и их адсорбционной способности по отношению к ацетохлору был проведен

корреляционный анализ между полученными коэффициентами распределения ацетохлора K_d и K_{OC} и почвенными свойствами. Полученные результаты обобщены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Корреляционные взаимосвязи между адсорбционной способностью исследованных почв по отношению к ацетохлору и почвенными свойствами*

	$C_{орг}$, %	$C_{ГК}/C_{ФК}$	$pH_{водн}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Уд. пов-ть, m^2/g	Размер фракций, мм	
				в водной вытяжке, мг-экв/100 г			<0.001	<0.01
K_d	0.94	0.12	-0.06	0.12	-0.03	0.68	-0.01	0.20
K_{OC}	-0.22	-0.35	0.24	0.44	-0.08	-0.34	-0.28	-0.35

*Жирным шрифтом выделены значимые коэффициенты корреляции Спирмена (при $\alpha = 0.05$, $n = 11$, $r^3 0.61$).

При сопоставлении K_d ацетохлора и физико-химических показателей почв (табл. 3.4) были найдены значимые корреляции (рис 3.5) с содержанием органического углерода ($r = 0.94$) и величиной удельной поверхности ($r = 0.68$).

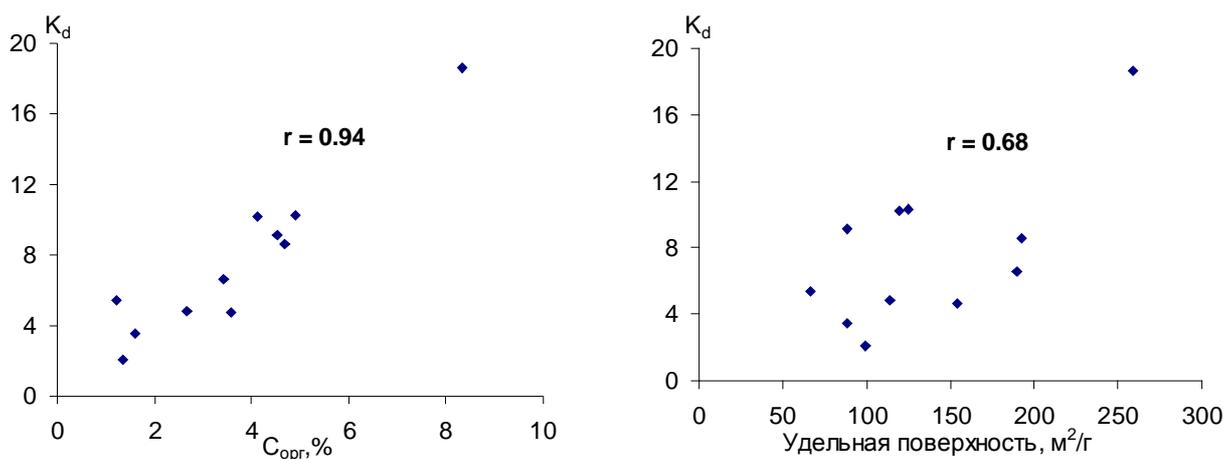


Рис 3.5. Взаимосвязь K_d с содержанием органического углерода и удельной поверхностью почв.

Принимая во внимание, что величина удельной поверхности в гумусоаккумулятивных горизонтах почв в значительной мере определяется содержанием органического вещества (Витязев, 1971; Шевченко, 1983), то найденная закономерность может указывать на доминирующую роль

органического вещества почв в формировании адсорбционной способности по отношению к ацетохлору. Высокое значение октанольно-водного коэффициента ацетохлора ($\lg K_{ow} = 3.03$) также указывает на большее сродство гербицида к гидрофобным адсорбционным центрам почвы, представленным почвенным органическим веществом (Senesi et. al. 2001). Дополнительным подтверждением доминирующей роли органического вещества является меньшая вариабельность значений K_{OC} по сравнению с K_d , а также совпадение тенденций изменения K_d и содержания органического углерода в почвах..

Таким образом, на основании сопоставления физико-химических свойств почв и их адсорбционной способности по отношению к ацетохлору показана ведущая роль почвенного органического вещества и удельной поверхности почв в адсорбции ацетохлора.

* * *

Для выяснения вклада наиболее активной в адсорбционном отношении компоненты почв - илистой фракции, из четырех почв различного типа и сельскохозяйственного использования были выделены препараты илистой фракции, с которыми проводили адсорбционные эксперименты аналогичные почвенным. Кроме того, на примере модельных минералорганических комплексов каолинит-ГК изучали адсорбционные взаимодействия ацетохлора с ГК, иммобилизованными на глинистых минералах.

3.2. Исследование адсорбционной способности илистой фракции почв по отношению к ацетохлору

Илистая фракция почв, характеризующаяся микронным размером частиц, традиционно рассматривается как один из наиболее активных в адсорбционном отношении почвенных компонентов (Sposito, 1984). В связи с этим представляло интерес оценить ее вклад в адсорбционную способность почв в отношении ацетохлора. Для получения информации о том, как изменяется роль илистой фракции в зависимости от типовой принадлежности почв, необходимо было провести адсорбционные эксперименты на илистых фракциях, выделенных из почв разных типов.

3.2.1. Выделение и характеристика илистой фракции из почв различной типовой принадлежности

Илистые фракции (ИФ) выделяли из четырех почв – дерново-подзолистой целинной, дерново-подзолистой культурной, серой лесной пахотной и чернозема типичного. Для выделения использовали наиболее мягкий способ – метод растирания почвенных паст (Айдинян, 1960), вызывающий наименьшие изменения свойств ИФ.

В выделенных препаратах ИФ определяли содержание органического углерода, удельную поверхность и минералогический состав. Полученные результаты приведены в табл. 3.5 и 3.6.

Таблица 3.6

Свойства препаратов ИФ

Источник ИФ	Обозначение	$C_{\text{орг}}$, %	Удельная пов-ть, $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{П}_{\text{ц}}^{\text{Д}}$	ил $\text{П}_{\text{ц}}^{\text{Д}}$	5.94	346.9
$\text{П}_{\text{к}}^{\text{Д}}$	ил $\text{П}_{\text{к}}^{\text{Д}}$	5.25	417.1
$\text{СЛ}^{\text{П}}$	ил $\text{СЛ}^{\text{П}}$	3.23	332.4
$\text{Ч}^{\text{Т}}$	ил $\text{Ч}^{\text{Т}}$	5.64	417.0

Максимальное содержание $C_{\text{орг}}$ наблюдалось в ИФ дерново-подзолистой целинной почвы, минимальное – серой лесной пахотной почвы. Содержание углерода в выделенных ИФ соответствовало приводимым в литературе диапазонам значений (2.6-5.4 %) этого показателя (Когут и др. 1998, Gregorich et al., 1989).

Наибольшей удельной поверхностью характеризовались ИФ дерново-подзолистой культурной почвы и чернозема типичного, наименьшей – ИФ серой лесной почвы. Найденные значения удельной поверхности ИФ были близки к диапазонам ($186.2\text{-}419.0 \text{ м}^2/\text{г}$) приводимым в литературе для удельной поверхности ИФ гумусоаккумулятивных горизонтов (Шевченко, 1983; Niskanen and Mantylahti, 1987).

Данные по минералогическому составу выделенных препаратов ИФ приведены в табл. 3.7.

Минералогический состав выделенных препаратов ИФ

Содержание минералов, % от суммы	Препарат ИФ			
	илП ^Д _Ц	илП ^Д _К	илСЛ ^П	илЧ ^Т
Иллиты	38	39	51	58
Каолинит+хлорит	42	40	23	20
Лабильные минералы	20	21	26	22

В ИФ дерново-подзолистых почв преобладали минералы групп каолинита и хлорита (каолинит+хлорит), в то время как в ИФ серой лесной почвы и чернозема доминировали минералы группы иллита. ИФ обеих дерново-подзолистых почв были весьма близки по минералогическому составу, что можно объяснить однородностью почвообразующих пород (образцы обеих почв отбирали в Московской области на территории УОПЭЦ “Чашниково”).

Наибольшее содержание минералов группы иллита наблюдалось в ИФ чернозема типичного, наименьшее – в ИФ дерново-подзолистой целинной почвы. В этой же ИФ отмечалось наибольшее содержание минералов групп каолинита и хлорита, в ИФ чернозема типичного содержание этих минералов было наименьшим. Наибольшее количество лабильных минералов было отмечено в ИФ серой лесной почвы, наименьшее – в ИФ дерново-подзолистой целинной. Следует отметить, что в целом минералогический состав полученных препаратов ИФ соответствовал ИФ почв, из которых они были выделены (Соколова, 1985).

3.2.2. Оценка адсорбционной способности почвенных илистых фракций по отношению к ацетохлору

Для определения адсорбционной способности илистых фракций по отношению к ацетохлору использовали подход, аналогичный изложенному выше для почв. Изотермы адсорбции ацетохлора на ИФ получали по методике, аналогичной описанной для почв. Полученные результаты представлены на рис. 3.6.

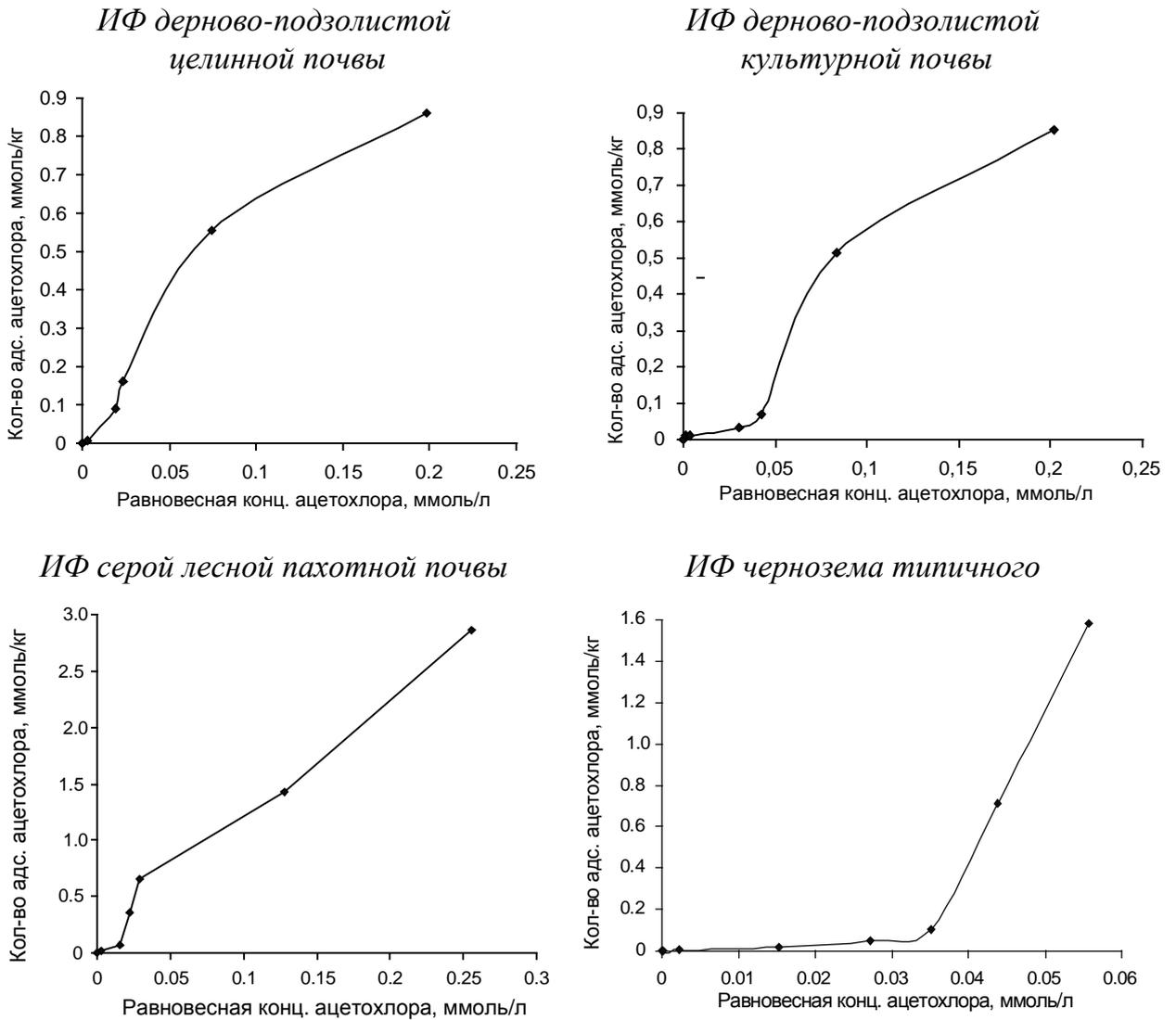


Рис. 3.6. Изотермы адсорбции ацетохлора на илистых фракциях почв различных типов.

Как и в случае почв, изотермы адсорбции ацетохлора на ИФ характеризовались наличием начального пологого участка (в диапазоне равновесных концентраций ацетохлора 0.003-0.03 ммоль/л), который сменялся экспоненциальным подъемом в области высоких концентраций.

Вид полученных изотерм свидетельствует о том, что при равновесной концентрации ацетохлора больше 0.03 ммоль/л происходит полное насыщение адсорбционных центров почвы и, как следствие, начинается многослойная адсорбция. Именно для такого типа адсорбции характерен экспоненциальный рост количества адсорбированного вещества (Парфит и Рочестерд, 1986). Однако в отличие от почв, изотермы адсорбции ацетохлора

на илП^Д_Ц и илП^Д_К после начала экспоненциального роста стремились к насыщению, но на плато не выходили. Подобный вид изотерм адсорбции может быть связан с изменением ориентации молекул адсорбата или с образованием второго слоя (Парфит и Рочестерд, 1986).

Как и в случае почв, начальный участок всех изотерм(рис. 3.7) имел S-образную форму. Это говорит о том, что сила взаимодействия между адсорбированными молекулами гербицида больше, чем сила взаимодействия между растворенным гербицидом и ИФ (Парфит и Рочестерд, 1986).

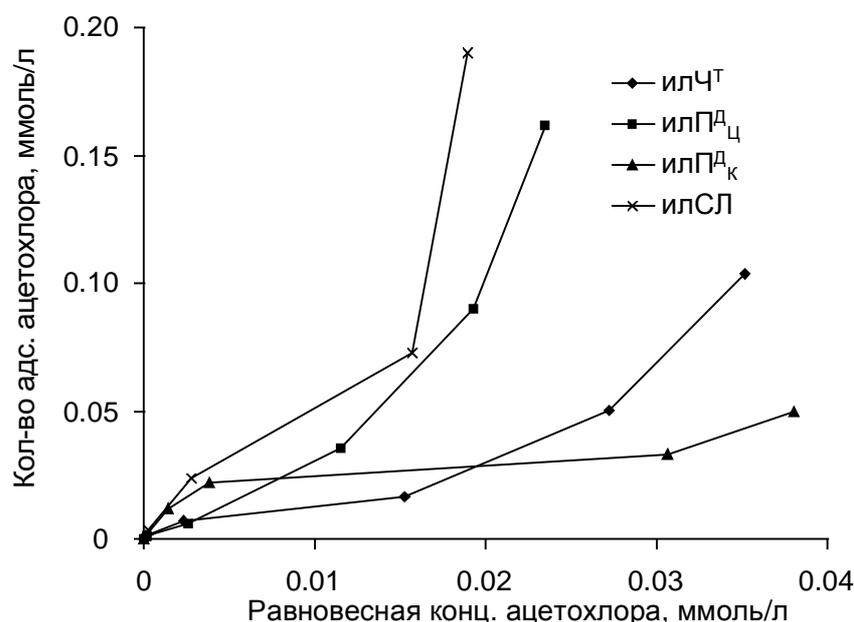


Рис 3.7. Начальные участки изотерм адсорбции ацетохлора на ИФ почв.

Результаты адсорбционных экспериментов с ИФ были использованы для расчета K_d и K_{OC} (табл.3.8).

Таблица 3.8

Коэффициенты распределения (K_d и K_{OC}) ацетохлора для ИФ почв

Илистая фракция	K_d , л/кг ИФ	K_{OC} , л/кг ОС
илП ^Д _Ц	$4.8 \pm 0.3^*$	80 ± 6
илП ^Д _К	5.3 ± 0.4	100 ± 7
илСЛ ^П	11.5 ± 0.8	355 ± 25
илЧ ^Т	5.5 ± 0.4	97 ± 7

*Доверительный интервал рассчитывали для $P = 95\%$, $n = 3$

Наименьшие значения K_d и K_{OC} наблюдали при адсорбции ацетохлора на илП^Д_Ц, наибольшие – на илСЛ_Ц. При сопоставлении рассчитанных коэффициентов распределения была обнаружена тенденция увеличения значений K_d и K_{OC} с увеличением количества лабильных минералов: соответствующий коэффициент корреляции составил 0,97 для обоих коэффициентов. Полученный результат можно трактовать как демонстрацию превалирующей роли минеральной части в адсорбции ацетохлора илистыми фракциями, хотя недостаточный объем выборки не позволяет считать найденную закономерность статистически достоверной.

Таким образом, если для почв адсорбционная способность по отношению к ацетохлору зависела от содержания органического углерода, то в случае ИФ наблюдалась взаимосвязь с содержанием лабильных минералов. Полученное противоречие может быть связано с разным объемом выборок исследованных почв и выделенных препаратов ИФ. Для его разрешения необходимо расширение выборки ИФ почв.

3.3. Исследование адсорбционной способности модельных комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору

Несмотря на многочисленные указания на ведущую роль ГК в адсорбции ацетохлора, систематические данные о взаимосвязи между строением ГК и их адсорбционными свойствами в отношении ацетохлора отсутствуют. Наличие такой информации необходимо для прогноза поведения ацетохлора в присутствии ГК, сформированных в почвах различной типовой принадлежности. Принимая во внимание, что ГК в почве находятся преимущественно в виде комплексов с глинистыми минералами, постановка такого исследования состояла из трех этапов: (1) выделение ГК из почв различной типовой принадлежности, (2) получение модельных комплексов каолинит-ГК, (3) оценка адсорбционной способности комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору.

3.3.1. Выделение и характеристика гуминовых кислот из почв различной типовой принадлежности

ГК выделяли из семи исследуемых почв. Кроме того, в рабочую выборку вводили два препарата ГК торфа и один препарат ГК угля с целью расширения диапазона свойств и структуры ГК. Список всех использованных препаратов ГК и их источников приведен в табл. 3.9. Выделение ГК проводили с помощью щелочной экстракции по методикам, описанным в экспериментальной части.

Таблица 3.9

Список использованных в работе ГК

Источник ГК Почвы	Обозначение препарата	
	Английское	Русское
Дерново-подзолистая целинная	SHA-Pw98*	ГК-П^Д_Ц
Дерново-подзолистая окультуренная	SHA-Pp96	ГК-П^Д_{ОК}
Дерново-подзолистая культурная	SHA-Pg96	ГК-П^Д_К
Серая лесная целинная	SHA-Gw94	ГК-СЛ _Ц
Серая лесная пахотная	SHA-GpS00	ГК-СЛ_П
Аллювиальная луговая насыщенная	SHA-Am98	ГК-Ал
Чернозем типичный	SHA-CtL00	ГК-Ч^Т
Торф и уголь		
Верховой торф	PHA-TH798	ГК-Т7
Низинный торф	PHA-TL1098	ГК-Т10
Бурый уголь, коммерческий препарат фирмы Спецбиотех	CHA-AGK	АГК

*Жирным шрифтом показаны препараты, выделенные автором

Препараты ГК были охарактеризованы методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР ¹³C. Данные по элементному составу препаратов приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Элементный состав и зольность использованных в работе препаратов ГК

Образец ГК	Элементный состав, % (масс) *				Атомные соотношения			Зольность, %
	С	Н	N	O	H/C	O/C	C/N	
ГК-П ^Д _Ц	58.1	5.1	4.5	31.8	1.05	0.40	15	7.8
ГК-П ^Д _{ОК}	54.0	5.0	5.5	34.5	1.11	0.48	11	21.6
ГК-П ^Д _К	55.3	4.3	4.1	35.3	0.93	0.48	16	11.3
ГК-СЛ _Ц	56.7	4.3	5.8	30.7	0.96	0.43	12	10.1
ГК-СЛ _П	59.9	4.2	4.3	31.6	0.85	0.40	16	2.5
ГК-Ал	53.2	4.9	3.6	38.3	1.10	0.54	17	31.7
ГК-Ч ^Т	62.0	4.0	5.1	28.8	0.79	0.35	14	6.0
ГК-Т7	56.7	4.1	1.4	36.8	0.87	0.49	46	0.0
ГК-Т10	54.3	4.4	2.2	38.1	0.98	0.53	29	0.0
АГК	67.0	4.1	0.7	25.8	0.79	0.32	112	16.6

* В расчете на беззольную и безводную пробу. Содержание гигроскопической воды во всех препаратах принимали равным 8 % (Перминова, 2000).

Содержание углерода в ГК почв колебалось от 53.2 (ГК-Ал) до 62.0 % (ГК-Ч^Т). Содержание углерода в ГК торфов было близко ГК дерново-подзолистых и серых лесных почв. Максимальное содержание углерода наблюдалось для ГК угля и составляло 67.0 %. Содержание водорода было минимальным (4.0 %) в ГК-Ч^Т и максимальным (5.1 %) – в ГК-П^Д_Ц. По содержанию азота препараты ГК располагались в следующий ряд: ГК почв > ГК торфов > ГК бурого угля. Такое распределение ГК разных источников по содержанию азота хорошо согласуется с литературными данными (Rice and MacCarthy 1991; Орлов, 1993). По содержанию кислорода препараты образовывали ряд: ГК угля < ГК почв ≈ ГК торфов. Содержание кислорода в ГК бурого угля составило 25.8 %, диапазон значений для почв был 28.8 (ГК-Ч^Т) – 38.3 % (ГК-Ал), в ГК торфа содержание кислорода было близко к почвенным ГК (36.8-38.1%). В целом, элементный состав соответствует

данным, приводимым в литературе (Орлов 1985; Rice and MacCarthy 1991; Орлов, 1993).

По результатам элементного анализа были рассчитаны атомные соотношения Н/С, О/С, С/Н, позволяющие получить информацию о строении ГК и некоторых их свойствах (Орлов, 1985).

По соотношению Н/С, характеризующему степень ароматичности, оказались близки препараты ГК дерново-подзолистых почв, серых лесных почв и торфов: диапазон значений Н/С составил 0.85-1.11. Самые низкие значения этого показателя наблюдались для ГК чернозема типичного и угля (0.79), что свидетельствует о максимальной степени гумификации указанных препаратов ГК.

По соотношению О/С, возрастание которого соответствует увеличению вклада кислородсодержащих фрагментов в структуру ГК (Rice and MacCarthy, 1991), препараты образовывали следующий ряд: ГК угля < ГК почв \approx ГК торфов. В почвенном ряду наименьшее значение О/С (0.35) отмечалось для ГК чернозема типичного, максимальное (0.54) – для ГК аллювиальной луговой почвы. В целом, найденные показатели элементного состава соответствовали диапазонам значений, приводимым в литературе (Орлов, 1985; Rice and MacCarthy, 1991).

Распределение углерода по основным структурным фрагментам исследовали методом количественной ^{13}C ЯМР спектроскопии. Типичный спектр, условия регистрации спектров и диапазоны отнесений, использованные при интегрировании спектров, приведены в экспериментальной части (Рис.2.1). На рис. 3.8 приведены типичные спектры ГК целинных вариантов дерново-подзолистой и серой лесной почв и чернозема типичного.

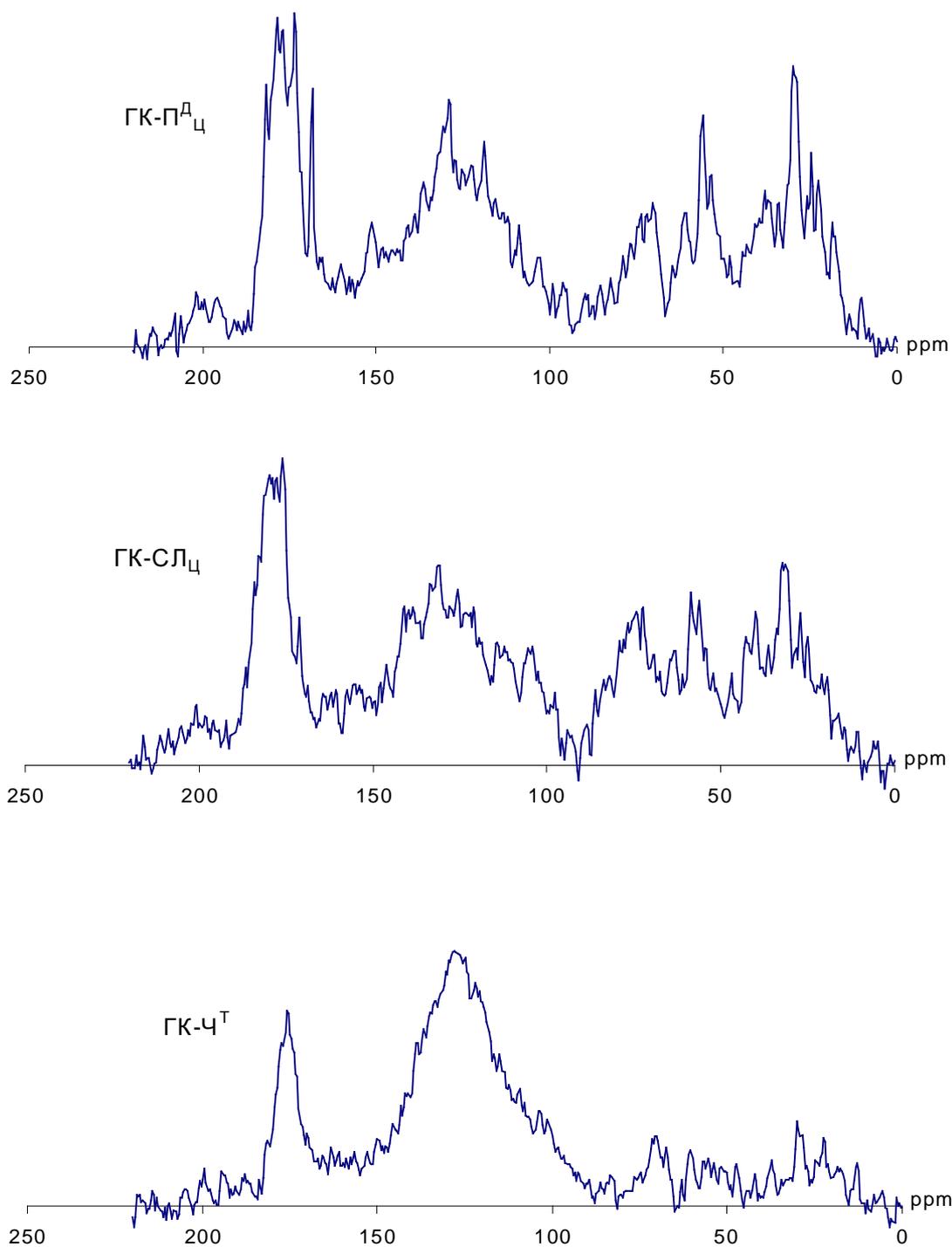


Рис. 3.8. Спектры ЯМР ^{13}C ГК почв различной типовой принадлежности.

На основании полученных данных рассчитывали дескрипторы строения ГК (Ковалевский и др., 2000), характеризующие общее содержание алифатических ($\Sigma C_{\text{Alk}} = C_{\text{Alk-O}} + C_{\text{Alk-H,R}}$) и ароматических ($\Sigma C_{\text{Ar}} = C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar-H,R}}$)

фрагментов. Кроме того, рассчитывали отношение $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$, показывающее преобладание ароматического каркаса в молекулярном ансамбле ГК. Результаты приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Распределение углерода по структурным фрагментам в препаратах ГК*
(данные спектроскопии ЯМР ^{13}C)

Препарат ГК	Распределение углерода, % от общего С						^{13}C ЯМР дескрипторы		
	$C_{C=O}$	$C_{COO-H,R}$	C_{Ar-O}	$C_{Ar-H,R}$	C_{Alk-O}	$C_{Alk-H,R}$	ΣC_{Ar}	ΣC_{Alk}	$\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$
ГК-П _Ц ^Д	2.5	17.7	7.0	26.7	23.1	23.1	33.7	46.2	0.80
ГК-П _К ^Д	2.0	17.0	11.0	31.0	16.0	22.0	42.0	38.0	1.11
ГК-П _{ОК} ^Д	3.0	17.0	10.0	21.0	24.0	25.0	31.0	49.0	0.63
ГК-СЛ _Ц	2.1	17.9	7.1	30.0	21.3	21.4	37.1	42.7	0.91
ГК-Ч ^Т	3.2	15.6	11.4	40.8	14.4	12.6	52.3	27.0	2.16
ГК-Т7	4.1	11.0	9.4	31.7	20.3	19.8	41.1	40.1	1.02
ГК-Т10	4.0	16.1	8.1	25.0	21.8	22.7	33.1	44.5	0.74
АГК	0.5	16.9	10.0	47.8	4.0	20.8	57.8	24.8	2.33

* для препаратов ГК-СЛ_П и ГК-Ал исследование не проводилось.

Как видно из табл. 3.11, максимальное содержание ароматических фрагментов (ΣC_{Ar}) было обнаружено в препаратах ГК угля и чернозема типичного, что хорошо согласуется с данными элементного анализа – наименьшими значениями Н/С. Во всех остальных почвенных препаратах содержание ароматических фрагментов было близко к торфяным ГК. Наименьшее содержание ароматического углерода наблюдалось в ГК-П_{ОК}^Д.

Самое низкое содержание карбоксильных групп и их производных ($C_{COO-H,R}$) отмечалось в ГК торфа, для ГК почв и углей этот показатель был выше. В ряду почвенных ГК меньше всего карбоксильных групп и их производных содержалось в ГК-П_К^Д, больше всего – в ГК-СЛ_Ц.

По содержанию алифатических структур (ΣC_{Alk}) почвенные и торфяные препараты были близки, в угольных ГК содержание алифатических фрагментов было существенно меньше. Наиболее обогащены алифатическими структурами оказались ГК дерново-подзолистой окультуренной почвы, наименее – ГК чернозема типичного. При этом в ГК-П^Д_{ОК} отмечалось максимальное содержание как углерода углеводных фрагментов ($C_{\text{Alk-O}}$), так и алкильного углерода ($C_{\text{Alk-H,R}}$). Минимальное содержание углерода углеводных фрагментов отмечалось в ГК угля (ГК-АГК), а содержание алкильного углерода было наименьшим в ГК-Ч^Т.

Полученные закономерности свидетельствуют о наличии в макромолекулах ГК серых лесных и дерново-подзолистых почв менее трансформированных полисахаридных фрагментов, тогда как в ГК черноземов, вследствие высокой микробиологической активности среды их формирования, достигается самая высокая степень деградации углеводного комплекса и конденсации ароматического каркаса. Следует также отметить влияние вида сельскохозяйственного использования почв на строение ГК: минимальная степень ароматичности и максимальный вклад алкильных фрагментов наблюдается для ГК, выделенных из окультуренной дерново-подзолистой почвы.

3.3.2. Получение и характеристика комплексов каолинит-ГК

Выделенные препараты ГК были использованы для получения модельных адсорбционных комплексов. Для создания адекватной модели почвенных минералорганических соединений необходимо было получить комплексы каолинита с необратимо адсорбированными ГК. В качестве глинистого минерала был выбран каолинит, который имеет нерасширяющуюся решетку и характеризуется невысокой емкостью поглощения. Эти факторы должны были обеспечить минимальное влияние минеральной составляющей в комплексе каолинит-ГК, что предпочтительно для выявления взаимосвязи между свойствами ГК и адсорбционным поведением ацетохлора. Исходный каолинит насыщали ионами кальция (Ca^{2+}) с целью получения прочных адсорбционных комплексов с ГК (Evans and

Russell, 1959; Орлов, 1992). Использование трехвалентных катионов Al^{3+} или Fe^{3+} слишком бы усложнило систему в силу их амфотерности и многообразия форм существования.

Для насыщения ионами кальция навеску каолинита обрабатывали 1 М $CaCl_2$, а затем добавляли раствор ГК (500 мг/л) для получения адсорбционного комплекса. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М KCl и поддерживали pH 5.5. Рабочую концентрацию ГК и соотношение каолинит:раствор ГК выбирали на основании предварительных экспериментов по установлению условий, обеспечивающих образование насыщенных комплексов каолинит-ГК. Для удаления непрочно связанных ГК, все насыщенные комплексы каолинит-ГК подвергали десорбции, которую проводили 0.1 М KCl . В полученных комплексах определяли содержание необратимо адсорбированных ГК и удельную поверхность. Соответствующие результаты приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12

Свойства адсорбционных комплексов каолинит-ГК и использованные обозначения

Препарат ГК	Комплекс каолинит-ГК	Содержание $C_{орг}$, %	Уд. поверхность, m^2/g
SHA-Pw98	К-П _Ц ^Д	1.00	34.1
SHA-Pg96	К-П _К ^Д	0.86	47.6
SHA-Pp96	К-П _{ОК} ^Д	0.57	76.3
SHA-Gw98	К-СЛ _Ц	0.57	59.1
SHA-GpS00	К-СЛ _П	0.97	33.4
SHA-Am98	К-Ал	0.53	65.7
SHA-CtL00	К-Ч ^Т	0.41	94.3
PHA-T7H98	К-Т7	0.58	51.4
PHA-T10L98	К-Т10	0.54	40.9
CHA-AGK	К-АГК	1.17	117.0
–	К-Са	0.12	31.0

Наименьшее содержание углерода (0.41 %) было найдено в адсорбционном комплексе К-Ч^T, наибольшее (1.17 %) – в К-АГК. Полученные результаты соответствуют данным, приводимым в литературе. Так, в работе (Jones and Tiller, 1999) содержание углерода в Са-каолинит-ГК адсорбционных комплексах составило около 1 % (рассчитано на основании приведенных авторами данных), что укладывается в полученный диапазон содержания органического углерода (0.41-1.17 %). Указанные величины существенно превышают содержание углерода в адсорбционных комплексах Na-каолинит-ГК, которое, по различным данным, составляет 0.14-0.18 % (Куликова, 1999) и 0.01-0.5% (Murphy et. al., 1990). Более низкое содержание углерода в комплексах Na-каолинит-ГК можно объяснить существенно более слабой экранизацией отрицательного заряда каолинита монозарядными катионами натрия по сравнению с ионами двухвалентного кальция. Как следствие, Na-каолинит обладает меньшим сродством к сорбции ГК, чем Са-каолинит. В своей работе мы предпочли использование Са-каолинита как более адекватной модели почвенной частицы.

Содержание $S_{\text{орг}}$ в полученных комплексах каолинит-ГК было существенно ниже, чем в выделенных ИФ (табл. 3.6). Это можно объяснить присутствием в илистой фракции глинистых минералов с большей емкостью поглощения, чем у каолинита, наличием других органоминеральных частиц, а также не связанного с минеральной частью органического вещества. Данными факторами, по-видимому, обусловлены и меньшие величины удельной поверхности комплексов каолинит-ГК по сравнению с соответствующими ИФ.

Максимальная величина удельной поверхности в ряду комплексов каолинит-ГК отмечалось для препарата К-АГК (117.0 м²/г), минимальная – для К-СЛ_п (33.4 м²/г). Удельная поверхность чистого каолинита, не содержащего ГК (31.0 м²/г), была наименьшей. Полученные результаты хорошо согласуются с приводимыми в литературе (Murphy et al., 1990; Jones and Tiller, 1999; Заварзина, 2000). Величина удельной поверхности всех полученных Са-каолинит-ГК комплексов не достигала диапазона значений, найденных для ИФ (332.4-417.1 м²/г). Большую удельную поверхность ИФ

можно объяснить существенным вкладом глинистых минералов с развитой поверхностью (иллитов и минералов с расширяющейся решеткой) в минералогический состав ИФ. Кроме того, ИФ характеризовались более высоким содержанием органического вещества, способствующего возрастанию удельной поверхности.

Для полученных комплексов каолинит-ГК корреляционная взаимосвязь между содержанием $C_{\text{орг}}$ и удельной поверхностью отсутствовала ($r = 0.01$), хотя величина удельной поверхности чистого Са-каолинита была меньше, чем для всех препаратов каолинит-ГК. Поэтому было высказано предположение, что удельную поверхность комплексов определяет не общее содержание ГК, а их качественный состав. Установлению взаимосвязи свойств модельных комплексов со строением входящих в их состав ГК посвящен следующий раздел работы.

3.3.3. Взаимосвязь свойств комплексов каолинит-ГК со строением ГК

Для выявления взаимосвязи свойств комплексов каолинит-ГК со структурными характеристиками ГК, входящих в их состав, был проведен соответствующий корреляционный анализ. В качестве свойств использовали данные по содержанию органического углерода и величине удельной поверхности комплексов, в качестве параметров структуры ГК – данные по элементному и структурно-групповому составу.

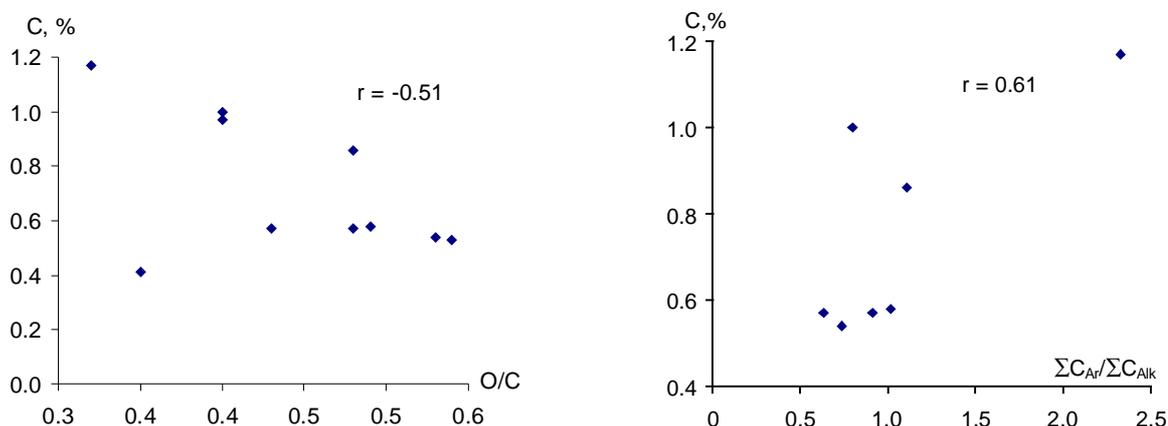


Рис. 3.9. Зависимость содержания органического углерода в комплексах каолинит-ГК от атомного соотношения О/С и степени ароматичности ГК.

Для содержания органического углерода в комплексах установлена обратная взаимосвязь с атомным соотношением О/С и прямая взаимосвязь - со степенью ароматичности препаратов ГК (показатель $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$) (рис. 3.9).

Аналогичные закономерности были получены и для величины удельной поверхности комплексов: она возрастала по мере уменьшения их полярности (обратная взаимосвязь с атомным соотношением О/С) (рис. 3.10) и увеличения ароматичности препаратов ГК (показатель $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$) - прямая значимая корреляция с коэффициентом $r = 0.83$.

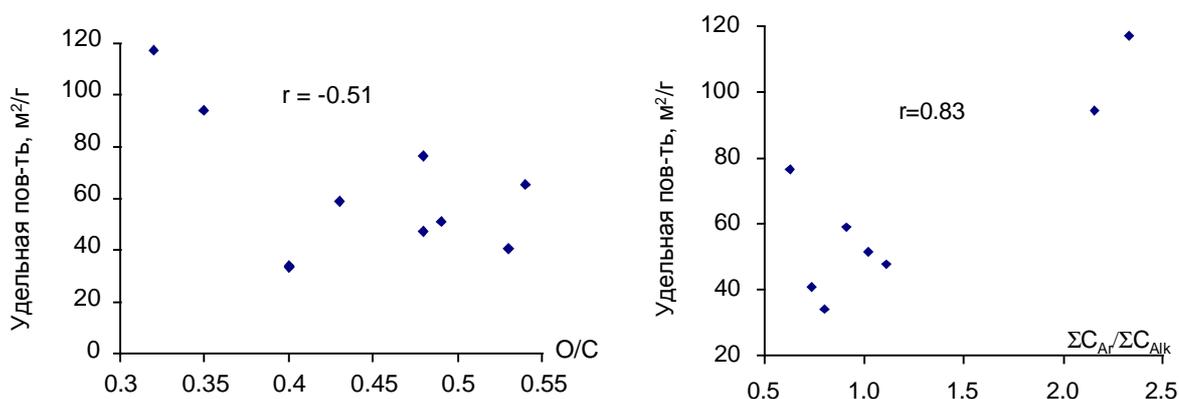


Рис. 3.10. Зависимость величины удельной поверхности комплексов каолинит-ГК от атомного соотношения О/С и степени ароматичности ГК.

Выявленные взаимосвязи указывают на существенную роль гидрофобных взаимодействий в адсорбции ГК на каолините. По-видимому, обогащенные ароматическими фрагментами гидрофобные ГК более интенсивно «выталкиваются» из водной фазы на поверхность адсорбента, чем более полярные, более окисленные ГК.

Следует отметить, что аналогичные взаимосвязи наблюдали и другие авторы. Так, Мерфи с сотр. (Murphy et al., 1990) установили, что содержание адсорбированных на каолините ГК было прямо пропорционально степени их ароматичности и обратно пропорционально отношению О/С. В диссертационном исследовании Куликовой Н.А. (Куликова, 1999) также указывается на существенно большее сродство ГК, обогащенных ароматическими фрагментами, к необратимой адсорбции на каолините.

* * *

Таким образом, в результате выполненных исследований было получено и охарактеризовано десять препаратов ГК и синтезировано десять соответствующих модельных минералорганических комплексов с каолинитом. Все комплексы имели в своем составе один и тот же носитель (Са-каолинит) и препараты ГК из различных почв и других источников с широким разнообразием строения и свойств. Использование подобной модели позволило оценить влияние на адсорбционное поведение ацетохлора состава и свойств ГК, входящих в состав минералорганических комплексов.

3.3.4. Оценка адсорбционной способности комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору

Изотермы адсорбции ацетохлора на комплексах каолинит-ГК получали аналогично ИФ и почвам. Изотермы адсорбции для всех комплексов приведены на рис 3.11.

Изотермы адсорбции ацетохлора на комплексах Са-каолинит-ГК почв и торфов имели сходную форму. Все изотермы были S-типа и выходили на плато, когда количество адсорбированного ацетохлора достигало 0.8-3.0 ммоль/кг. Изотерма адсорбции ацетохлора на комплексе каолинита-ГК угля (К-АГК) также относилась к S-типу, но, в отличие от ГК почв и торфа, на плато не выходила: при достижении равновесной концентрации 0.03 ммоль/л адсорбция ацетохлора экспоненциально возрастала.

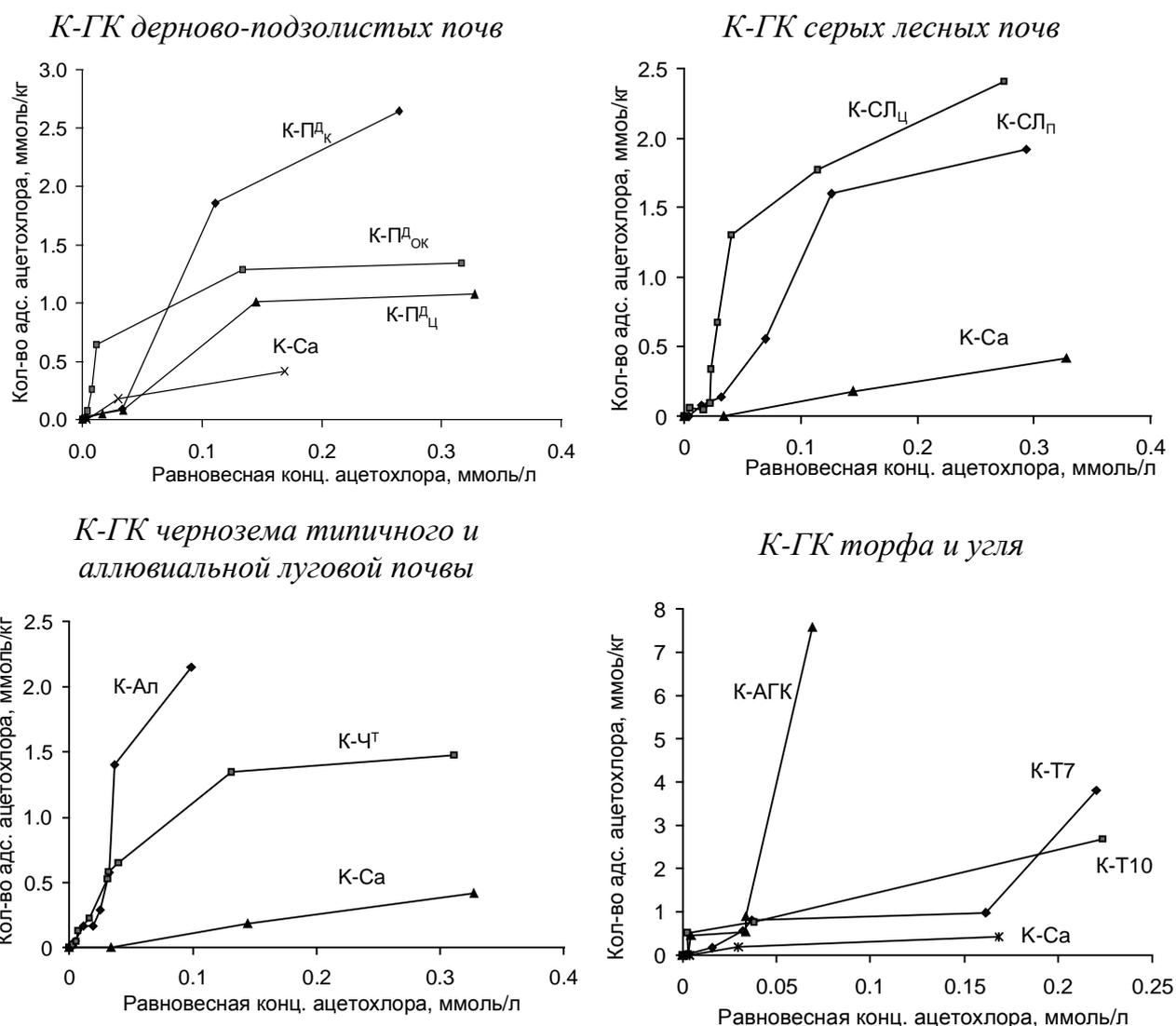


Рис. 3.11. Изотермы адсорбции ацетохлора на модельных комплексах каолинит-ГК.

По результатам адсорбционных экспериментов были рассчитаны K_d и K_{oc} . Полученные данные приведены в табл. 3.13.

В исследованном ряду адсорбционных комплексов ГК почв с каолинитом наименьшее значение K_d (5.2 л/кг) наблюдалось для ГК, выделенных из дерново-подзолистых почв, наибольшее – для ГК чернозема (30.7 л/кг). В целом, диапазон значений коэффициента K_d для комплексов каолинит-ГК оказался весьма близок полученным ранее для ИФ и почв. При этом значения K_d ацетохлора для модельных комплексов не зависели от содержания углерода в комплексе ($r = 0.13$), но значимо зависели от величины удельной поверхности ($r = 0.86$). Принимая во внимание, что величина удельной поверхности комплексов определяется строением входящих в их

состав ГК, логично было предположить существенный вклад качественного своеобразия ГК в характер адсорбционных взаимодействий комплексов с ацетохлором.

Таблица 3.13

Коэффициенты распределения (K_d и K_{OC}) ацетохлора, найденные для модельных комплексов Са-каолинит-ГК.

Препарат	K_d , л/кг	K_{OC} , л/кг ОС
К-П ^Д _Ц	5.2 ± 0.4	520 ± 40
К-П ^Д _К	6.4 ± 0.5	740 ± 50
К-П ^Д _{ОК}	12.1 ± 0.9	2130 ± 150
К-СЛ _Ц	29.9 ± 2.1	5250 ± 370
К-СЛ _П	10.7 ± 0.8	1100 ± 80
К-Ал	30.6 ± 2.1	5770 ± 400
К-Ч ^Г	30.7 ± 2.2	7490 ± 520
К-Т7	19.1 ± 1.3	3300 ± 230
К-Т10	10.5 ± 0.7	1940 ± 140
К-АГК	57.7 ± 4.0	4960 ± 350
К-Са	2.3 ± 0.2	—

На существенную роль ГК в адсорбции ацетохлора указывает также величина и характер изменения коэффициента распределения, нормированного на содержание органического углерода (K_{OC}), в ряду исследованных комплексов. Так, найденные значения K_{OC} для комплексов превосходили аналогичные показатели для почв и ИФ на два порядка. При этом для модельных комплексов наблюдалась отчетливая закономерность возрастания адсорбционной способности ГК в ряду: дерново-подзолистые почвы < серые лесные почвы < черноземы.

Указанные тенденции могут быть связаны с большей адсорбционной способностью ГК по отношению к ацетохлору в сравнении с общим пулом органического вещества почв, и существованием взаимосвязи строения ГК и

их средства к адсорбции ацетохлора. Выявлению данных взаимосвязей посвящен следующий раздел работы.

3.3.5. Взаимосвязь адсорбционной способности комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору со строением ГК

Для установления взаимосвязи адсорбционной способности модельных комплексов каолинит ГК по отношению к ацетохлору со строением ГК проводили корреляционный анализ между коэффициентами распределения ацетохлора (K_d и K_{OC}) и данными по элементному и структурно-групповому составу ГК.

В результате были выявлены значимые корреляции между K_d и содержанием ароматического углерода ($r=0.82$), а также степенью ароматичности ($\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$) ($r=0.82$, рис 3.11).

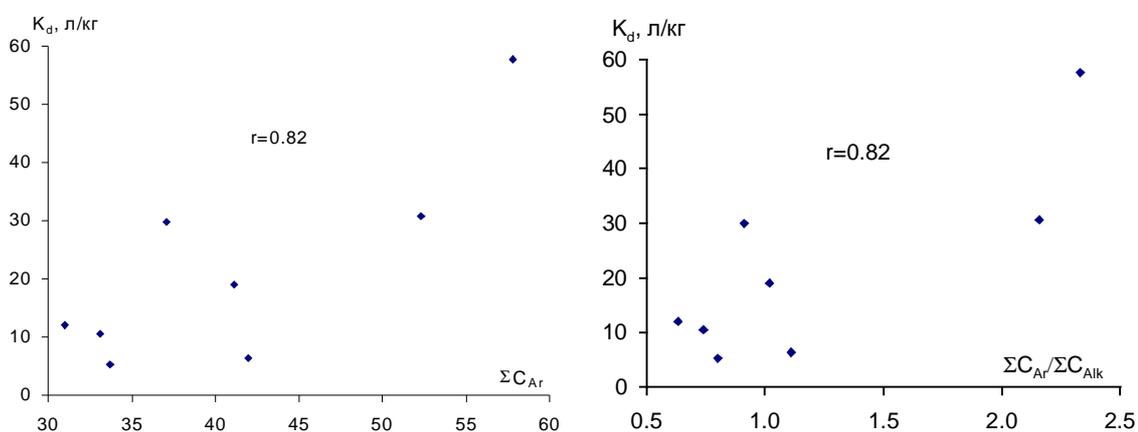


Рис. 3.12. Зависимость K_d ацетохлора на комплексах каолинит-ГК от содержания ароматических фрагментов в ГК и степени ароматичности ГК.

Указанные корреляции весьма сходны с установленными ранее зависимостями «величина удельной поверхности комплекса каолинит-ГК – строение ГК». Это вполне закономерно, если принять во внимание, что между величиной удельной поверхности и K_d также существует тесная взаимосвязь. Для ответа на вопрос о влиянии свойств ГК на адсорбцию ацетохлора, необходимо рассмотреть взаимосвязь строения ГК и коэффициента распределения, нормированного на содержание органического углерода (K_{OC}).

Анализ полученных данных позволил выявить наличие прямой значимой взаимосвязи между K_{OC} и степенью ароматичности ГК (показатель $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$, $r = 0.72$, рис 3.13).

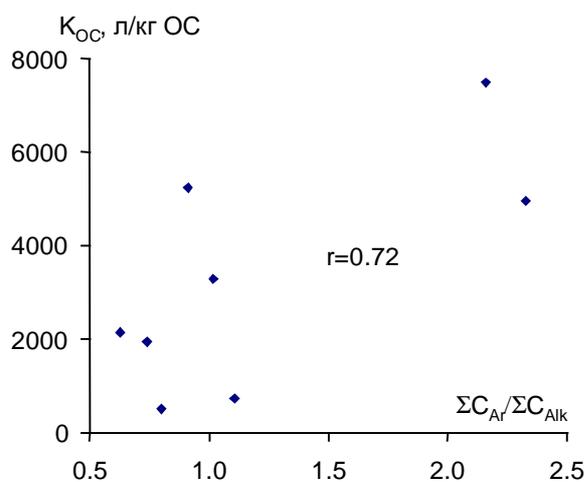


Рис. 3.13. Зависимость K_{OC} полученных для комплексов каолинит-ГК от степени ароматичности ГК

Полученные данные свидетельствуют о преимущественном связывании ацетохлора ароматическими фрагментами ГК. Это согласуется с литературными данными (Wang et al., 1999; Liu et al., 2000) о гидрофобном взаимодействии как преобладающем механизме связывания ацетохлора ГК.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что адсорбционная способность комплексов Са-каолинит-ГК в отношении ацетохлора определяется величиной их удельной поверхности и содержанием ароматических фрагментов в иммобилизованных ГК.

3.4. Исследование токсичности ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности

3.4.1. Оценка токсичности ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности

Для количественной оценки токсичности ацетохлора на всех исследованных почвах были поставлены лабораторные эксперименты на проростках. Для этой цели в почвы вносили ацетохлор в дозах от 0.2 до 200 мкл/кг, что соответствовало рекомендованным производственным дозам

внесения ацетохлора – 0.01-2 л/га. Объем раствора гербицида подбирали таким образом, чтобы после его внесения влажность почвы составила 60% от полевой влагоемкости (ПВ). Для расчета необходимого объема раствора в почвах предварительно определяли полевую влагоемкость (Вадюнина и Корчагина, 1986). Полученные значения полевой влагоемкости исследованных почв приведены в табл. 3.13.

Таблица 3.13

Величина полевой влагоемкости в исследованных почвах

Почва	П ^Д _Ц	П ^Д _К	П ^Д _{ОК}	СЛ ^Т	СЛ _Ц	СЛ _П	Ч ^Т _М	Ч ^Т	Ч ^{ОБ}	Ч _Л	Ал
ПВ,%	66.2	66.8	69.7	61.6	64.4	70.6	65.1	67.4	68.0	66.1	68.6

Тест-культурой служила озимая пшеница *Triticum aestivum* (сорт “Московская-35”), тест откликом – длина побегов и корешков (рис. 3.14).

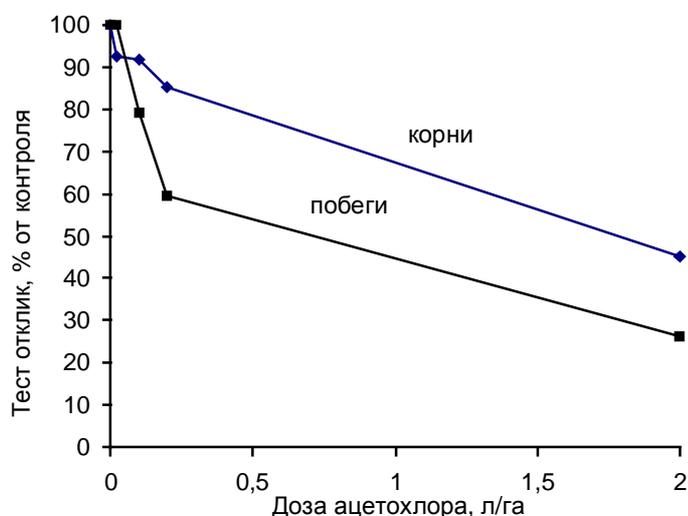


Рис. 3.14. Зависимость длины побегов и корешков от дозы ацетохлора (на примере СЛ_П).

Как видно из рис. 3.14, длина побегов является более чувствительной к действию ацетохлора, чем длина корешков. Так, на серой лесной пахотной почве при возрастании дозы гербицида от 0 до 2 л/га средняя длина побегов уменьшилась на 74 % от контроля, в то время как длина корешков - только на 55 %. Подобные закономерности наблюдались на всех исследованных почвах. Поэтому в дальнейшем оценку токсичности ацетохлора проводили по длине побегов.

Время проращивания во всех экспериментах составляло 72 часа. После этого у проростков измеряли длину побегов и строили кривые “доза-эффект”. Полученные зависимости приведены на рис. 3.15.

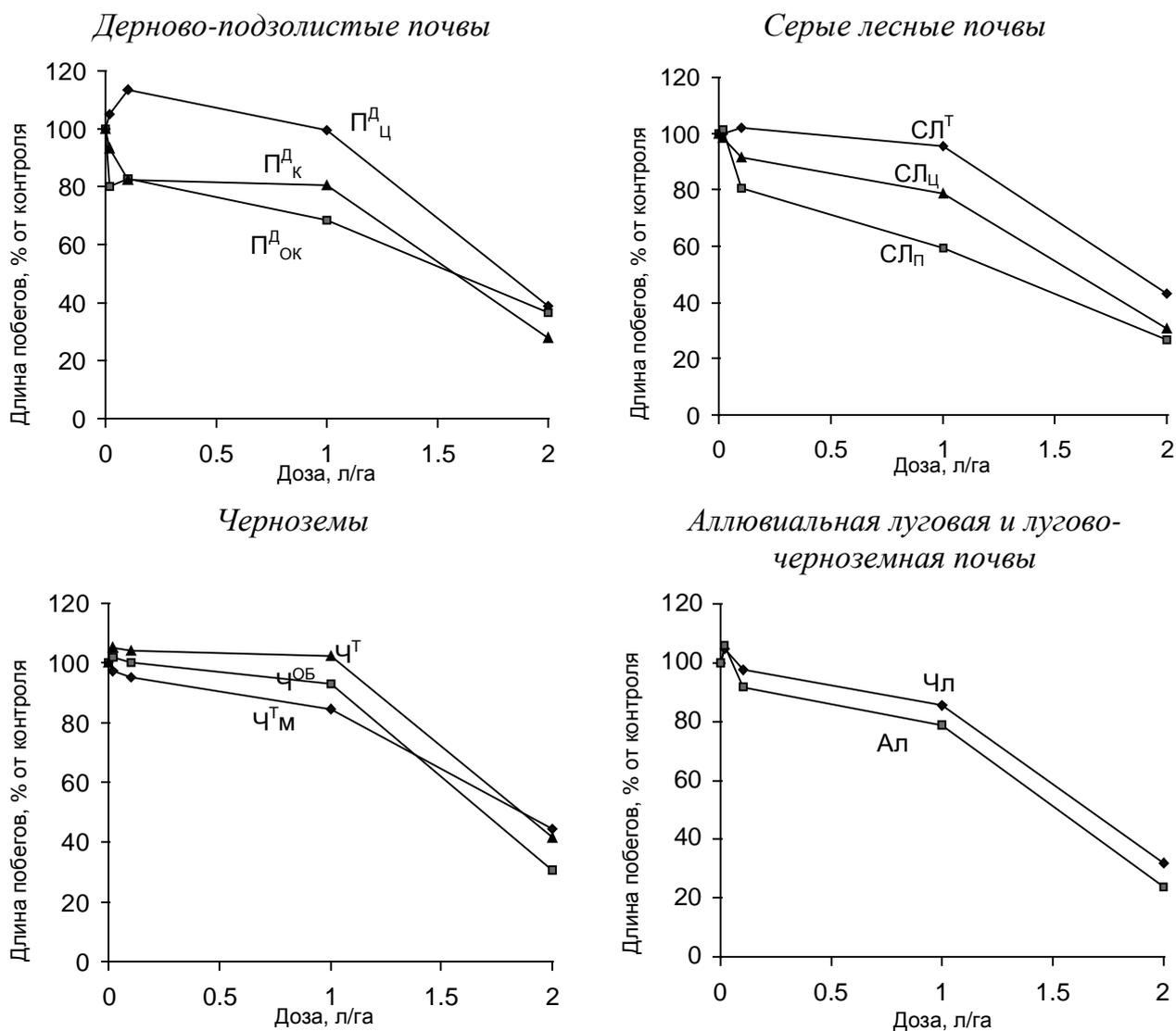


Рис. 3.15. Зависимости “доза - эффект”, полученные для ацетохлора на исследованных почвах различной типовой принадлежности.

На основании полученных зависимостей рассчитывали эффективную дозу ацетохлора (л/га), вызывающую снижение выбранного тест-отклика на 50 % (показатель ED50). Расчет ED50 проводили графически. Полученные значения ED50 приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Доза ацетохлора, вызывающая 50 %-ное снижение длины побегов на различных почвах

Почва	П ^Д _Ц	П ^Д _{ОК}	П ^Д _К	СЛ _П	СЛ _Ц	СЛ ^Т	Ч ^Т _М	Ч ^Т	Ч ^{ОБ}	Ч _Л	АЛ
ED50, л/га	1.6	1.1	1.3	0.7	1.3	1.5	1.7	1.6	1.4	1.2	1.1

Наименьшее значение ED50 наблюдалось для серой лесной почвы, наибольшее - в черноземе типичном мощном. В целом на основании величины ED50 почвы можно расположить в следующий ряд по токсичности, проявляемой на них ацетохлором:

$$СЛ_{П} > П_{ОК}^{Д} \approx АЛ > ЧЛ > СЛ_{Ц} > П_{К}^{Д} > Ч^{ОБ} > СЛ^{Т} > П_{Ц}^{Д} \approx Ч^{Т} > Ч_{М}^{Т}.$$

Полученные результаты не позволяют выявить однозначной зависимости гербицидной эффективности ацетохлора от типовой принадлежности почв. Хотя в целом можно отметить, что в черноземах токсичность ацетохлора была меньше по сравнению с дерново-подзолистыми и серыми лесными почвами.

В то же время довольно существенную роль в рассматриваемых процессах играл фактор сельскохозяйственного использования почв. Так, для дерново-подзолистых и серых лесных почв токсичность, проявляемая ацетохлором, была существенно выше на распаханых вариантах по сравнению с целинными: разница в значениях ED50 для П^Д_Ц и П^Д_{ОК} составила 0.5 л/га, для СЛ_П и СЛ_Ц – 0.6 л/га. Кроме того, для дерново-подзолистых почв наблюдалось довольно отчетливое снижение токсичности ацетохлора с увеличением степени окультуренности: разница ED50 для пары П^Д_К и П^Д_{ОК} составила 0.2 л/га.

Для черноземов фактор сельскохозяйственного использования не оказывал столь существенного влияния на токсичность, проявляемую ацетохлором. Это можно объяснить большей устойчивостью черноземов к техногенным нагрузкам по сравнению с дерново-подзолистыми и серыми лесными почвами (Добровольский и Гришина, 1985).

3.4.2. Взаимосвязь токсичности ацетохлора с физико-химическими и адсорбционными свойствами почв

Для установления взаимосвязи между токсичностью ацетохлора (показатель ED50) и почвенными свойствами был проведен корреляционный анализ. Полученные результаты обобщены в табл. 3.15.

Таблица 3.15

Корреляционные взаимосвязи между токсичностью ацетохлора (ED50) и почвенными свойствами

	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$	$pH_{\text{водн}}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Уд. пов-ть, м ² /г	Размер фракций, мм	
	%			в водной вытяжке, мг-экв/100 г			<0.001	<0.01
ED50	0.79	0.08	-0.23	-0.05	0.15	0.64	0.14	0.25

*Жирным шрифтом выделены значимые коэффициенты корреляции Спирмена (при $\alpha = 0.05$, $n = 11$, $r \geq 0.61$)

Как видно из таблицы, токсичность ацетохлора снижалась с увеличением содержания органического вещества и величины удельной поверхности: коэффициенты корреляции для этих показателей составили 0.79 и 0.64, соответственно (рис. 3.16).

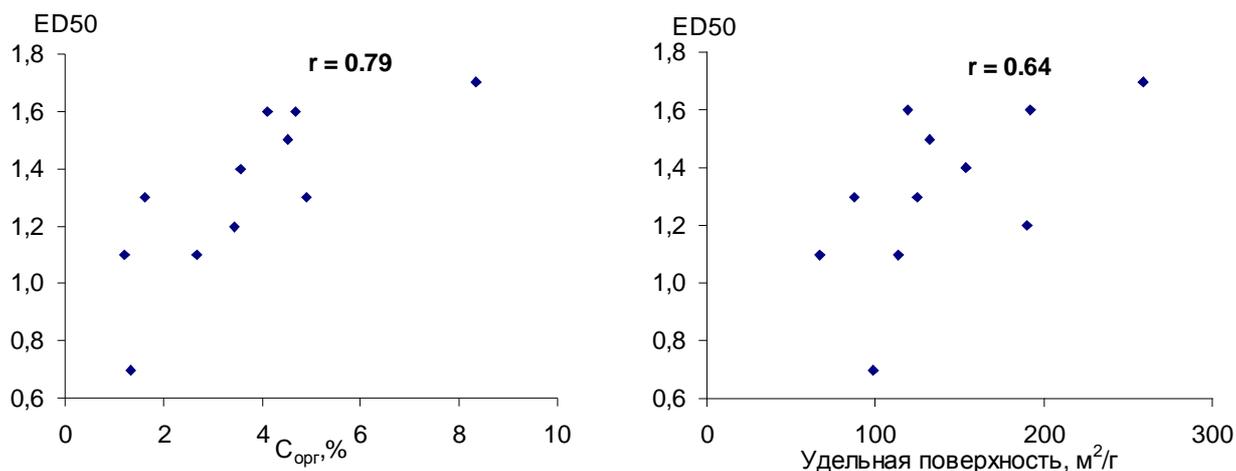


Рис. 3.16. Корреляционные взаимосвязи ED50 с содержанием органического углерода и удельной поверхностью почв.

В разделе 3.1.3 было показано, что эти же почвенные свойства играли определяющую роль в адсорбционной способности почв по отношению к

ацетохлору. Поэтому логично было предположить наличие тесной взаимосвязи между адсорбционным поведением и токсичностью ацетохлора в почве. И действительно, почвенные ряды, расположенные в порядке возрастания ED50, практически полностью совпали с аналогичными рядами по величине K_d (п. 3.1.2.): уровень токсичности ацетохлора снижался с возрастанием адсорбционной способности почв по отношению к гербициду. Единственное отличие заключалось в том, что в ряду дерново-подзолистых почв культурный и целинный варианты поменялись местами. Установленное совпадение почвенных рядов указывает на наличие явной взаимосвязи между уровнем токсичности ацетохлора и адсорбционной способностью почв, что подтверждается значимой корреляцией между K_d и ED50 ($r = 0.75$). Соответствующее корреляционное поле приведено на рис.3.17.

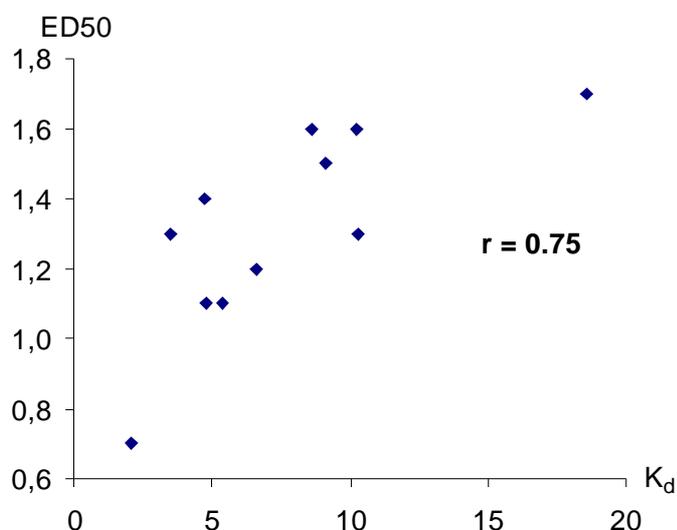


Рис. 3.17. Корреляционное поле показателей K_d и ED50.

Таким образом, токсичность ацетохлора, проявляемая на почвах, уменьшается по мере увеличения содержания органического углерода в почве и величины ее удельной поверхности. В целом наблюдается тесная взаимосвязь между адсорбционной способностью почв и их устойчивости к токсическому действию ацетохлора: возрастание адсорбционной способности сопровождается снижением уровня проявляемой ацетохлором токсичности.

* * *

Проведенный комплекс экспериментов по исследованию адсорбционной способности почв и их компонентов – илистых фракций и гуминовых кислот, иммобилизованных на глинистых минералах – позволяет судить о ведущей роли органического вещества в адсорбции ацетохлора. При этом для нативных почв основное влияние на адсорбционную способность по отношению к ацетохлору оказывает общее содержание органического вещества, тогда как для модельных минералорганических комплексов на первый план выдвигается качественное своеобразие входящих в их состав ГК. Принадлежность всех полученных изотерм адсорбции ацетохлора к S-типу, вне зависимости от вида использованного адсорбента – почвы, илистые фракции и комплексы каолинит-ГК – указывает на гидрофобное связывание как основной механизм адсорбционных взаимодействий в рассматриваемых системах. Данный факт еще раз подтверждает ведущую роль органического вещества, которым представлены гидрофобные центры связывания в почвах, в адсорбционном поведении ацетохлора.

Эксперименты по оценке токсичности ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности, в свою очередь, показали тесную взаимосвязь между адсорбционной способностью почв и их устойчивости к токсическому действию ацетохлора: возрастание адсорбционной способности сопровождается снижением уровня проявляемой ацетохлором токсичности. Самая низкая токсичность наблюдалась на почвах с самым высоким содержанием органического углерода.

Отмеченные закономерности указывают на доминирующую роль органического вещества как для адсорбционного поведения, так и токсичности, проявляемой ацетохлором на почвах различного типа.

ВЫВОДЫ

1. Адсорбционная способность одиннадцати почв различной типовой принадлежности по отношению к ацетохлору характеризуется диапазонами значений K_d 2.1-18.6 л/кг и K_{OC} 133-441 л/кг ОС, что позволяет классифицировать ацетохлор как среднеподвижный гербицид. Установлена ведущая роль органического вещества в формировании адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору.
2. Токсичность ацетохлора в одиннадцати почвах различной типовой принадлежности характеризуется диапазоном значений эффективной дозы (ED50) от 0.7 до 1.7 л/га. Установлена обратная зависимость токсичности ацетохлора от содержания органического вещества и величины удельной поверхности почвы. Показана тесная взаимосвязь токсичности ацетохлора и адсорбционной способности почв.
3. Адсорбционная способность илистых фракций четырех почв различной типовой принадлежности по отношению к ацетохлору характеризуется диапазонами значений K_d 4.8-11.5 л/кг и K_{OC} 80-355 л/кг ОС. Показан вклад минералогического состава в формирование адсорбционной способности илистых фракций по отношению к ацетохлору.
4. Содержание необратимо адсорбированных ГК в модельных комплексах каолинит-ГК, полученных для ГК семи почв различной типовой принадлежности, составило от 0.4 до 1.0 %. Установлено, что сродство ГК к необратимой адсорбции на Са-каолините возрастает с увеличением степени их ароматичности.

5. Адсорбционная способность модельных комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору характеризуется диапазонами значений K_d 5.2-57.7 л/кг и K_{OC} 520-7490 л/кг ОС. Установлена прямая взаимосвязь величины K_{OC} со степенью ароматичности входящих в их состав ГК, что указывает на преимущественное связывание ацетохлора ароматическими фрагментами ГК.
6. На основании вида адсорбционных изотерм и анализа корреляционных взаимосвязей адсорбционная способность - свойства почв и их компонентов показана ведущая роль гидрофобных взаимодействий в адсорбционном поведении ацетохлора на почвах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, 568 с.
2. Айдинян Р.Х. Извлечение ила из почвы. Краткая инструкция. М.: Гипроводхоз, 1960, 10 с.
3. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980
4. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970, 488 с.
5. Березин П.Н., Воронин А.Д. Применение седиграфа для гранулометрического анализа почв и грунтов. Почвоведение, № 5, 1981, с. 56-63.
6. Березин П.Н., Воронин А.Д. Применение седиграфа для гранулометрического анализа почв и грунтов. Почвоведение, № 5, 1981, с. 56-63.
7. Березовский М.Я., Немова Г.Н. Особенности применения гербицидов производных симм-триазина на торфяных почвах. Агрохимия, № 12, 1973, с. 102-110.
8. Бокштейн Б.С. Менделев М.И. Краткий курс Физической химии. М.: ЧеРо. 1999, 230 с.
9. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.:Агропромиздат, 1986.
10. Витязев В.Г. Энергетика воды в почвах в зависимости от состава и строения их твердой фазы. Дисс... канд. биологических наук. М.: МГУ, 1971, 142 с.
11. Войтехова В.А. О поглощении гербицидов почвой. Агрохимия, № 9, 1969, с. 102-110.
12. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
13. Воронин А.Д. Основы физики почв. М.: Изд-во МГУ, 1986. 244 с.
14. Гришина Л.А. Гумусообразование и гумусное состояние почв. М.: Изд-во МГУ, 1986, с.361

15. Жирмунская Н.М., Стонов Л.Д. Некоторые вопросы взаимодействия суспензии атразина с почвой. Химия в сельском хозяйстве, № 11, 1968, с. 41-44.
16. Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв. Автореф. дисс... канд. биологических наук. М.: МГУ, 2000, 25 с.
17. Захаренко В.А. Гербициды. М., 1990, 238 с.
18. Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О. Матричная организация почв. М.: Русаки, 2001, 296 с.
19. Келдербенк А. Распространение и роль связанных почвой остатков пестицидов. В кн.: Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикологии. М.: Мир, 1986, с. 84-117.
20. Ковалевский Д.В. Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР Н1 и 13С. Дисс... канд. химических наук. М.: МГУ, 1998, 144 с.
21. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990, 256 с.
22. Когут Б.М., Травникова Л.С., Титова Н.А., Куваева Ю.В., Ярославцева Н.В. Влияние длительного применения удобрений на содержание органического вещества в легких и илистых фракциях черноземов. Агрохимия, №5, 1998, с.13-20.
23. Корнблум Э.А., Дементьева Т.Г., Зырин Н.Г., Бирина А.Г. Изменение глинистых минералов при образовании южного и слитого чернозёмов, лиманной солоди и солонца. Почвоведение, № 1, 1972, с. 107-114.
24. Кузьмич М.А. Влияние гуминовых веществ на почву и растение. Агрохимия, № 8, 1990, с. 146.
25. Куликова Н.А. Связывающая способность и детоксицирующие свойства гумусовых кислот по отношению к атразину. Дисс... канд. биологических наук. М.: МГУ, 1999, 169 с.
26. Ладонин В.Ф., Крамарев С.М., Клявзо С.П., Головкин А.И., Бондарь В.П. Особенности поведения гербицидов кукурузного комплекса при

- различных способах их внесения на обыкновенных черноземах степи Украины. Агрохимия, №1, 1995, с. 72-78.
27. Лебедева Г.Ф., Агапов А.Б., Благовещенский Ю.Н., Самсонова В.П. Гербициды и почва (Экологические аспекты применения гербицидов). М.: Изд-во МГУ, 1990, 208 с.
 28. Лунев М.И. Пестициды и охрана фитоценозов. М.: Колос, 1992, 263 с.
 29. Майер-Боден Г. Гербициды и их остатки. М.: Мир, 1972, 206 с.
 30. Методические рекомендации по оценке токсического действия пестицидов на микрофлору почвы. Л., 1981. 44с.
 31. Миланова С. Придвижване на ацетохлор в почвения профил. Растениевъдни науки. т. 35 (4) с. 326-328.
 32. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990, 325 с.
 33. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ. В сб.: Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993, с. 16-27.
 34. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1985, 376 с.
 35. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992, 259 с.
 36. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н. и Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской федерации. М.: Наука, 1996, 256 с.
 37. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981, с. 119-126.
 38. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986, 488с.
 39. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот. Дисс... докт. химических наук. М.: МГУ, 2000. 359с.
 40. Порай-Кошиц М.Л. Практический курс рентгеноструктурного анализа т 2. М.: Изд-во МГУ, 1960, 625 с.
 41. Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм М., 1969, 328 с.
 42. Почвоведение ч 2. Типы почв, их география и использование. Под ред. Ковды В.А, Розанова Б.Г. М.: Высшая школа, 1988, 368 с.

43. Практикум по агрохимии. Под ред. Минеева В.Г. М.: Изд-во МГУ, 1989, 304 с.
44. Препараты для защиты растений. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, регуляторов роста растений и феромонов, разрешенных для применения в сельском, в том числе фермерском, лесном и коммунальном хозяйстве. М.: Колос, 1998, 208 с.
45. Применение метода рентгенографии в почвоведении, мелиорации и сельском хозяйстве (методические указания). М., 1978, 24 с.
46. Разложение гербицидов. Под ред. П. Керни, Д. Кауфман. М.: Мир, 1971, 272 с.
47. Сметник А.А. Прогнозирование миграции пестицидов в почвах. Автореф. дисс... докт. биологических наук. М.: МГУ, 2000, 52 с.
48. Соколов М.С., Галиулин Р.В. Микробиологическое самоочищение почвы от пестицидов. М., 1987
49. Соколов М.С., Стрекоза Б.П. Особенности поведения гербицидов в почве. Сельское хозяйство за рубежом. Растениеводство, №12, 1970, с. 8-16.
50. Соколова Т.А. Глинистые минералы в почвах гумидных областей СССР. М.: Наука, 1985, 250 с.
51. Спиридонов Ю.Я., Каменский В.И. Факторы, определяющие устойчивость атразина в почве. Агрохимия, 1970, № 6, с. 112-120.
52. Спиридонов Ю.Я., Ларина Г.Е., Шестаков В.Г. Скрининговые исследования поведения гербицидов в агроценозах: наука и практика. Материалы второго всероссийского научно-производственного совещания "Состояние и развитие гербологии на пороге 21 столетия", Голицино, 17-20 июня 2000 г. Голицино, 2000, с. 351-372.
53. Список пестицидов и агрохимикатов разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2001. М.: Колос, 2001, 193 с.
54. Сюняев Х.Х. Радиоиндикаторное исследование трансформации и миграции симазина в почвах подзолистого и черноземного типов. Автореф. дисс... канд. биологических наук. М.: МГУ, 1984, 15 с.

55. Тейт Р. Ш. Органическое вещество почвы. М.: Мир, 1991, 162 с.
56. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982, 281 с.
57. Толмачева Н.А. Аценит (д.в. ацетохлор). Защита растений, №2, 1995, с. 34.
58. Филипчук О.Д., Писклов А.А., Пережогина Т.А. Особенности поведения ацетохлора в черноземной почве. Агрохимия, № 10, 1993, с. 73-79.
59. Шаймухаметов М.Ш., Титова Н.А., Травникова Л.С., Лабанец Е.М. Применение физических методов фракционирования для характеристики органического вещества почв. Почвоведение, № 8, 1984, с. 131-141.
60. Шевченко А. В. Удельная поверхность подзолистых и дерново-подзолистых почв в связи с особенностями их генезиса и сельскохозяйственного использования. Дисс... канд. биологических наук. М., МГУ, 1983, 172 с.
61. Bailey G.W., White J.L. Soil-Pesticide Relationships, Review of Adsorption and Desorption of Organic Pesticides by Soil Colloids, with Implication Concerning Pesticide Bioactivity. J. Agric Food Chem., v. 12 (4), 1964, p. 324-332.
62. Balcke G. U, Kulikova N.A., Hesse S., Kopinke F.D., Perminova I.V., Frimmel F.H. Adsorption of Humic Substances onto Kaolin Clay Related to Their Structural Features. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 66, 2002, pp. 1805-1812.
63. Balinova A.M. Acetochlor - a comparative study on parameters governing the potential for water pollution. J. Environ. Sci. Health., v. B32(5), 1997, p. 645-658.
64. Banks P.A., Robinson E.L. Soil reception and activity of acetochlor, alachlor, and metolachlor as affected by wheat (*Triticum aestivum*) straw and irrigation. Weed Sci., v. 34, 1986, p. 607-611.
65. Barriuso E. Calvet R. Soil type and herbicides adsorption. Intern. J. Environ. Anal. Chem., v. 46: 1992, 117-128.
66. Barriuso E., Koskinen W.C. Incorporating Nonextractable Atrazine Residues into Soil Size Fraction as a Function of Time. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 60, 1996, p. 150-157.

67. Beck A.J., Jones K.C. The effect of partical size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, v. 32, 1996, p. 2345-2358.
68. Berger B.M., Bernd T., Menne H.J., Hackfeld U., Siebert C.F. Effect of Crop Management on the Fate of 3 Herbicides in Soil. *J. Agric. Food Chem.*, v. 44, 1996, p. 1900-1905.
69. Carringer R.D., Weber J.B., T.J. Monaco. Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. *J. Agric. Food. Chem.*, v. 23, 1975, p. 569-572.
70. Celis R., Cornejo J., Hermosin M.C., Koskinen W.C. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 61, 1997, p. 436-443.
71. Celis R., Cornejo J., Hermosin M.C., Koskinen W.C. Sorption of atrazine and simazine by model associations of soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 62, 1998, pp. 165-171.
72. Cox L., Hermosin M.C., Celis R., Cornejo J. Sorption of two polar herbicides in soil and soil clays suspensions. *Water Res.*, v. 31 (6), 1997, p. 1309-1316.
73. Davis J.A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 46, 1982, p. 2381-2393.
74. Evans L.T. Russell E.W. The adsorption of humic and fulvic acids by clays. *J. Soil Sci.*, v. 10 (1), 1959, p. 119-132.
75. *Farm Chemicals Handbook*. Meister Publishing Co. Willoughby, OH. 1995, 313 p.
76. Gilchrist G.F.R., Gamble D.S., Kodama H., S.U. Khan. Atrazine interaction with Clay Minerals: Kinetics and Equilibria of Sorption. *J. Agric. Food Chem.*, v. 41, 1993, p. 1748-1755.
77. Gilmour J.T., Coleman N.T., S-Trizines Adsorbtion Studies: Ca-H-humic Acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v. 35 (2), 1971, p. 256-259.
78. Golab T., Althaus W.A., H.L. Wooten. Fate of [14C]Trifluralin in Soil. *J. Agric. Food Chem.* v. 27 (1), 1979, p. 163-179.
79. Greenland D.J. Interactions between clays and organic compounds in soils. Part I and II. *Soil and Fert.*, v. 28: 1965, p. 412-425; 521-523,

80. Gregorich E.G.; Kachanoski R.G.; Voroney R.P. Carbon mineralization in soil size fractions after various amounts of aggregate disruption. *J. Soil Sci.*, v. 40 (3), 1989, p. 649-659.
81. Hance R.J. Influence of pH, exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *Can. J. Soil Sci.*, v. 49, 1969, p. 357-364.
82. Hayes M.H.B. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Rev.*, v. 32 1970, p. 131-174.
83. Inoue T. Wada K. Adsorption of humified clover extracts by various clays. *Trans. 9th int. Congr. Soil Sci., Adelaide.* v. 3, 1968, p. 289-298.
84. Jones K.D., Tiller C.L. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: a comparison of dissolved and clay bound humic. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, 1999, p. 580-587.
85. Kaufman D.D. Kearny P.C. Degradation of herbicides. Marcel Dekker Inc., New York, 1969.
86. Kearney P. C. Summary of soil bound residues discussion session. In: Kaufman D.D., Still G.G., Paulson G.D., Bandal S.K. (eds.): *Bound and Conjugated Pesticide Residues.* ACS Symp. Series, v. 29, 1976, p. 378-382.
87. Kutilek M. A new method for surface specific area determination. *Rostlinna Viroba*, v. 6. 1962, p. 767-772.
88. Liu W.; Gan. J.; Papiernik S. K.; Yates S. R. Structural Influences in Relative Sorptivity of Chloroacetanilide Herbicides on Soil. *J. Agric. Food Chem.*, v. 48 (9), 2000, p 4320-4325.
89. Maqueda C., Morillo E., Perez J.L., A. Justo. Adsorption of chlordimeform by humic substances from different soils. *Soil Sci.*, v. 150 1990, p. 431.
90. Menzer R.E., Nelson J.O. Water and Soil Pollutants. In: Doubl J.D., Klaassen C.D., Amdur M.O. (eds.) *Casaret and Doull's Toxicology: The basis science of poisons*, Macmillan Pub. Co. Inc. New York, 3rd Ed., 1986, p. 825-853.
91. Mills M. S.; Hill I. R.; Simmons N. D. Pesticide degradation in subsurface soils: risk assessment and regulatory considerations. *Hum. Environ. Exposure*

- Xenobiot., Proc. Symp. Pestic. Chem., 11th, Edited by: Del Re, Attilio Amerigo Maria, 2000, p 737-745.
92. Mueller T. C.; Shaw D. R.; Witt W. W. Relative dissipation of acetochlor, alachlor, metolachlor, and SAN 582 from three surface soils. *Weed Technol.*, v. 13 (2), 1999, p 341-346.
 93. Murphy E. M. Zachara J.M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma*, v. 67 1995, p. 103-124, .
 94. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, v. 24 p. 1990, 1507-1516.
 95. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., Phillips J.L. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *Sci. Total Environ.*, v. 117/118, 1992, p. 413-423.
 96. Nelson J.E., Meggitt W.F., Penner D. Fractionation of Residues of Pendimethalin, Trifluralin, and Oryzalin during Degradation in Soil. *Weed Science*, v. 31, 1983, p. 68-75.
 97. Niskanen R.; Mantylahti V. 1. Determination of soil specific surface area by water vapor adsorption. 2. Dependence of soil specific surface area on clay and organic carbon content *J. agr. Sc. in Finland*, v. 59 (2),1987, p. 67-72.
 98. Parfitt R.L., Fraser A.R., Farmer V.C. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.*, v. 28, 1977, p. 289-296.
 99. Peneva, A. A. Influence of environmental conditions and soybean agrotechniques on detoxification of herbicides in soil. *Weeds*, v. 2, 1999, p 705-710.
 100. Piccolo, A., Celano, G. De Simone, C. Interaction of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products. *Sci.Total Environ.*, v. 117/118, 1992, p. 403-412.
 101. Reinhardt C.F., Nel P.C. Importance of selected soil properties on the bioactivity of acetochlor and metazachlor. *South African Journal of Plant and Soil*, v. 7 (2), 1990, p.101-104.

102. Rice J.A. MacCarthy P. Stastical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.*, v. 17 (5), 1991, p. 635-648.
103. Riley D., Tucker B.V., Wilkinson W. Biological unavailability of bound paraquat residues in soil. In: Kaufman D.D., Still G.G., Paulson G.D., Bandal S.K. (eds.): "Bound and Conjugated Pesticide Residues". ACS Symp. Series, v. 29, 1976, p. 301-353.
104. Senesi N., Loffredo E., D'Orazio V., Brunetti G., Miano T.M., La Cava P.. Adsorption of Pesticides by humic Acids from Organic Amendments and soil. Book: humic Substances and Chemical Contaminats. Soil Science Society of America, Inc. 2001, p. 129-154.
105. Shea P.J. Role of humified organic matter in herbicide adsorption. *Weed technology*, v 3, 1989, p. 190-197.
106. Sheets T.J., Crafts A.S., Drever H.R. Influence of soil properties on the phytotoxicities of the s-triazine herbicides. *J. Agric. Food. Chem.*, v. 10, 1962, p. 458-462.
107. Smith A.E. Herbicides and the soil environment in Canada. *Can. J. Soil Sci.*, v. 62 (3), 1982, p. 452.
108. Smith A.E., Aubin A.J., Derksen D.A. Loss of Trifluralin from Clay and Loam Soils Containing Aged and Freshly Applied Residues. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 41, 1988, p. 569-573.
109. Sposito G. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York, Clarendon Press, Oxford, 1984, 234 p.
110. Swift R.S. Organic matter characterisation. In.: *Methods of Soil Analysis*, 1996. p. 1011-1069.
111. Terse M., Calvet R. Adsorption of Several Herbicides by Montmorillonite, Kaolinite and Illite Clays. *Chemosphere*, v. 4, 1978, p. 365-370.
112. Thomson, W.T. . *Agricultural Chemicals. Book II: Herbicides.* Thomson Publications, Fresno, CA. 1993, 364p.
113. Tipping E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 45 p. 1981, 191-199.
114. Wang Q.; Liu W. Adsorption of acetochlor and metolachlor on soil. *Turang Xuebao*, v. 37 (1), 2000, p 95-101.

115. Wang Q.; Liu W. Correlation of imazapyr adsorption and desorption with soil properties. *Soil Sci.*, v. 164 (6), 1999, p. 411-416.
116. Wang Q.; Yang W.; Liu W. Adsorption of acetanilide herbicides on soils and its correlation with soil properties. *Pestic. Sci.*, v. 55 (11), 1999, p 1103-1108.
117. Weber J.B. Mechanism of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. *Res. Rev.*, v. 32, 1970, p. 93-130.
118. Wheeler W.B., Stratton G.D., Twilley R.R., Li-Tse Ou, Carlson D.A., J.M. Davidson. Trifluralin Degradation and Binding in Soil. *J. Agric. Food Chem.*, v. 27 (4), 1979, p. 702-705.

ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность:

сотрудникам кафедры общего земледелия факультета почвоведения МГУ и лично к.б.н. Куликовой Н.А. за постоянную поддержку и помощь в работе, к.б.н. Витязеву В.Г. и к.б.н. Самсоновой В.П. за консультации в процессе проведения исследований;

сотрудникам лаборатории физической органической химии кафедры органической химии химического факультета МГУ за помощь в получении и обсуждении результатов;

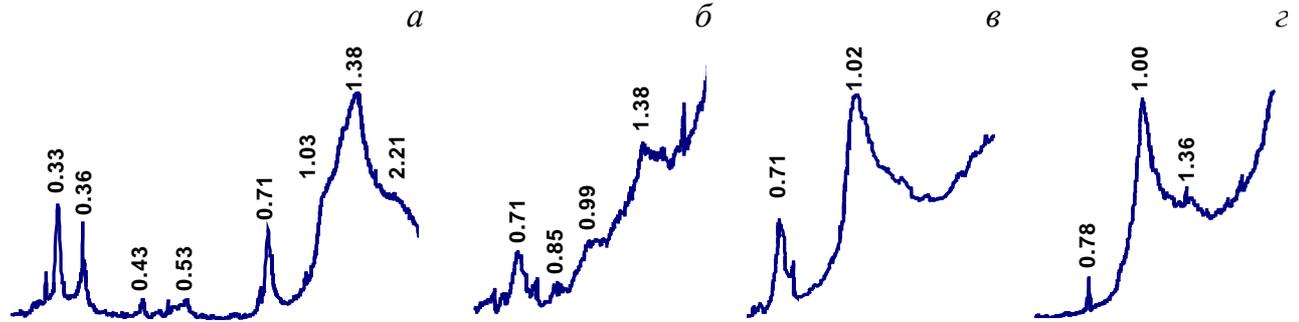
сотрудникам лаборатории иммуноанализа химического факультета МГУ и лично к.х.н. Еремину С.А. за экспериментальное обеспечение работ по определению ацетохлора методом ПФИА, консультации и помощь в интерпретации результатов;

а также организациям, оказавшим финансовую поддержку при выполнении работы: Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты 00-04-48692, 01-04-06384МАС, 02-04-06662МАС, 01-03-32664), фонду INTAS (грант INTAS-1997 № 1129) и МГУ им. М.В. Ломоносова (Междисциплинарные научные проекты 2001-2002).

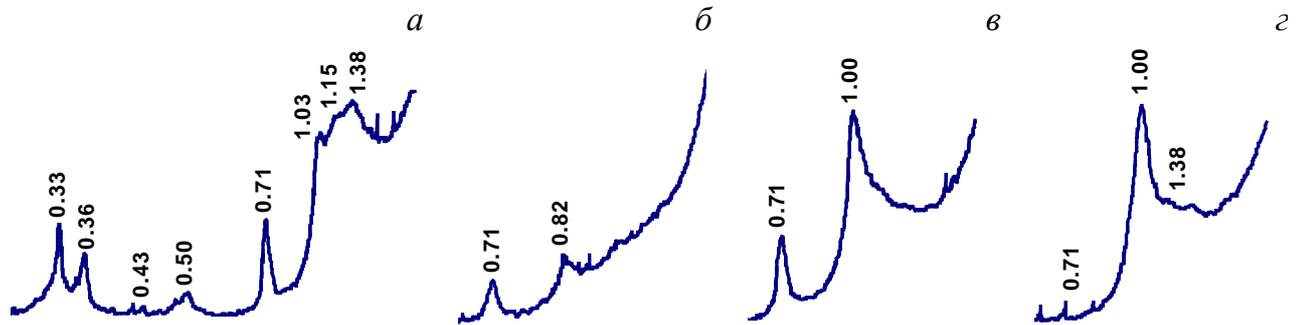
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Рентгendifрактограммы илстых фракций исследованных почв

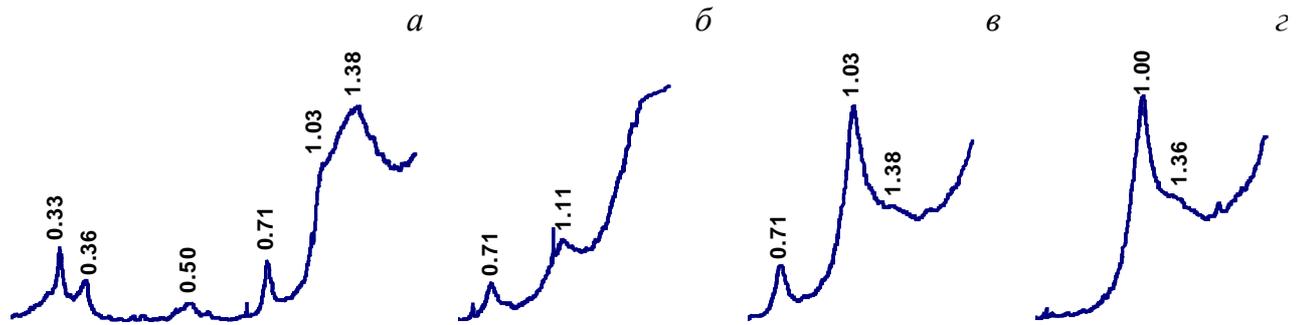
Дерново-подзолистая целинная



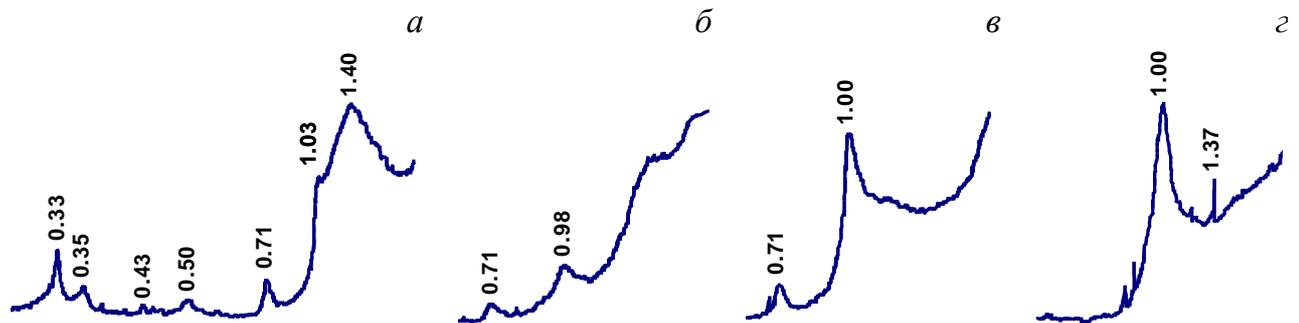
Дерново-подзолистая-культурная



Серая лесная пахотная



Чернозем типичный



a – исходные образцы;

б – образцы, насыщенные глицерином;

в – образцы, прокаленные при 350°C;

г – образцы, прокаленные при 550°C.