

Холодов Владимир Алексеевич

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

03.00.27-почвоведение

03.00.16-экология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

МОСКВА - 2003

Работа выполнена на кафедре Общего земледелия факультета Почвоведения  
Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители:	кандидат биологических наук, доцент Г.Ф. Лебедева доктор химических наук И.В. Перминова
Официальные оппоненты:	академик РАСХН, доктор сельскохозяйственных наук В.Ф. Ладонин кандидат биологических наук Е.Ю.Милановский
Ведущее учреждение	Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии

Защита состоится "25" марта 2003 г. в 15 час. 30мин. в аудитории М-2 Факультета почвоведения МГУ на заседании Диссертационного Совета К.501.001.04.

Адрес: 119992, ГСП2, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет почвоведения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Факультета почвоведения МГУ.  
Автореферат разослан "25" февраля 2003 г.

Приглашаем Вас принять участие в обсуждении диссертации на заседании Диссертационного Совета по почвоведению в МГУ, а отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 119992, ГСП2, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет почвоведения, Ученый совет.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета

Л.Г. Богатырев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** 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.

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое исследование адсорбционного поведения и токсичности ацетохлора в непрерывном зональном ряду "дерново-подзолистые почвы - серые лесные почвы - черноземы". На основании комплекса экспериментов по исследованию адсорбционной способности почв и их компонентов – илистых фракций и гуминовых кислот, иммобилизованных на глинистых минералах – впервые показана ведущая роль органического вещества в адсорбции ацетохлора. Установлено, что для нативных почв основное влияние на адсорбционную способность оказывает общее содержание органического вещества, тогда как для модельных минералорганических комплексов большее значение имеет качественное своеобразие входящих в их состав ГК. На основании типа адсорбционных изотерм и характера корреляционных зависимостей сделан вывод о гидрофобном связывании как основном механизме адсорбционных взаимодействий ацетохлора с почвами и их компонентами. Установлено, что токсичность, проявляемая ацетохлором в почве, определяется адсорбционной способностью почвы по отношению к гербициду.

**Практическая значимость.** Полученные результаты могут быть использованы при разработке рекомендаций по оптимизации применения ацетохлора на почвах различных типов с учетом содержания в них органического вещества.

Полученные коэффициенты распределения ацетохлора могут быть использованы при прогнозировании его поведения адсорбционного поведения и токсичности в природных и модельных экосистемах.

Модификация методики определения ацетохлора с помощью поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА), направленная на анализ водных вытяжек из почв, позволит использовать указанный метод для определения гербицида в природных средах.

Материалы диссертации используются при чтении спецкурсов на кафедре общего земледелия факультета почвоведения МГУ.

**Апробация работы.** Результаты исследований были представлены на Международной научно-практической конференции молодых ученых "Молодые ученые – возрождению сельского хозяйства" (Брянск, 2000), 11-ой конференции Международного Гуминового Общества (IHSS) (Бостон, 2002), на Международном научно-практическом семинаре NATO-ARW "Использование гуматов для восстановления загрязненных природных сред: от теории к практике" (Звенигород, 2002).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 5 тезисов докладов.

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Исследование адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору**

Ацетохлор (2-хлор-2'-метил-6-этил-п-этоксиметилацетанилид) – производное хлорацетанилида, действующее вещество (д.в.) таких гербицидов как харнес, ацетал, аценит, гардиан, релай, сацемид, сарпас, трофи, винер, топ-хэнд и др. Ацетохлор действует преимущественно на корни проростков, ингибируя синтез белков. Ацетохлор – жидкость, растворимость в воде при 25°C - 23 мг/л,  $\lg K_{OW} = 3.03$ ,  $LD_{50}(\text{min})$  (крысы) = 2148 мг/кг.

*Отбор и характеристика почвенных образцов*

В работе использовали 11 образцов почв различной типовой принадлежности: дерново-подзолистые (3), серые лесные (3), черноземы (3) лугово-черноземная (1) и аллювиальную луговую насыщенную (1). Названия почв, места пробоотбора и использованные в работе сокращения представлены в табл. 1. Каждый почвенный образец был составлен из семи индивидуальных проб, отобранных из верхнего гумусоаккумулятивного горизонта на глубине 0-10 см.

Таблица 1

## Список использованных в работе почв и их условные обозначения

Почва	Шифр
Дерново-подзолистая целинная легкосуглинистая (Московская обл.)	П <sup>Д</sup> <sub>Ц</sub>
Дерново-подзолистая окультуренная легкосуглинистая (Московская обл.)	П <sup>Д</sup> <sub>ОК</sub>
Дерново-подзолистая культурная легкосуглинистая (Московская обл.)	П <sup>Д</sup> <sub>К</sub>
Серая лесная пахотная тяжелосуглинистая (Владимирская обл.)	СЛ <sub>П</sub>
Серая лесная целинная легкосуглинистая (Тульская обл.)	СЛ <sub>Ц</sub>
Темно-серая лесная целинная среднесуглинистая (Тульская обл.)	СЛ <sup>Т</sup>
Чернозем типичный мощный тяжелосуглинистый (Воронежская обл.)	Ч <sup>Т</sup> <sub>М</sub>
Чернозем типичный тяжелосуглинистый (Липецкая обл.)	Ч <sup>Т</sup>
Чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый (Курская обл.)	Ч <sup>ОБ</sup>
Лугово-черноземная тяжелосуглинистая (Воронежская обл.)	Чл
Аллювиальная луговая насыщенная супесчаная (Тульская обл.)	Ал

В отобранных почвенных образцах были определены содержание органического углерода ( $C_{ORG}$ ),  $C_{ГК}/C_{ФК}$ ,  $pH_{\text{водн}}$ , содержание кальция и магния в водной вытяжке и величина удельной поверхности. Результаты представлены в табл. 2. Кроме того, почвы были охарактеризованы по содержанию гранулометрических фракций пирофосфатным методом (табл. 3).

Изученные почвы значительно различались по физико-химическим характеристикам. Наименьшее содержание  $C_{ORG}$  было обнаружено в дерново-подзолистой окультуренной почве. Эта же почва характеризовалась минимальной величиной удельной поверхности. Максимальное содержание  $C_{ORG}$  и площадь удельной поверхности наблюдали в черноземе типичном мощном. Для всего ряда изученных почв была установлена значимая корреляция ( $r = 0.79$ ) между содержанием  $C_{ORG}$  и величиной удельной поверхности. Обнаруженная закономерность характерна

для гумусоаккумулятивных горизонтов, в которых именно содержание  $C_{ОРГ}$  определяет величину удельной поверхности.

Таблица 2

## Физико-химические характеристики исследуемых почв

Почва	$C_{ОРГ}$ , %	$C_{ГК}/C_{ФК}$	$pH_{водн}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	Удельная. поверхность, $м^2/г$
				в водной вытяжке, мг-экв/100 г		
$П_{Ц}^Д$	4.11	0.4	5.5	н.о.	н.о.	119
$П_{ОК}^Д$	1.22	0.9	7.6	7.1	1.4	67
$П_{К}^Д$	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
$Ч^Т_M$	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

Следует отметить anomalно высокое содержание  $C_{ОРГ}$  (4.92 %) и низкую степень гумификации ( $C_{ГК}/C_{ФК} = 0.3$ ), наблюдавшиеся в дерново-подзолистой культурной (огородной) почве. По-видимому, это связано с регулярным внесением органических удобрений на площадке отбора образцов почвы – опытном участке УОПЭЦ “Чашниково”. Нетипично высокие значения  $pH$  и содержание кальция, найденные для дерново-подзолистой культурной (7.6 и 7.1 мг-экв/100 г, соответственно), и для дерново-подзолистой окультуренной (7.4 и 9.2 мг-экв/100 г, соответственно) почвах объясняются регулярно проводимым известкованием.

Содержание физической глины (частиц  $<0.01$  мм) в исследованных образцах почв изменялась от 17.6 % (аллювиальная луговая) до 56.6 % (лугово-черноземная). Содержание илистой фракции (частиц  $<0.001$  мм) колебалось от 8.6 % (дерново-подзолистая культурная) до 37.0% (лугово-черноземная). Полученные данные позволили провести классификацию исследованных почв по гранулометрическому составу (табл. 1): 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 черноземы и лугово-черноземная почва – к тяжелосуглинистым почвам.

Таким образом, в результате проведенных исследований была создана и охарактеризована представительная выборка образцов почв различной типовой принадлежности.

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 <sup>Д</sup> <sub>Ц</sub>	5.9	21.2	44.6	7.1	7.7	13.5	28.2
П <sup>Д</sup> <sub>ОК</sub>	4.0	17.6	57.4	8.3	7.8	16.9	28.9
П <sup>Д</sup> <sub>К</sub>	9.5	22.4	42.9	3.3	13.2	8.6	25.1
СЛ <sub>Ц</sub>	0.5	22.4	50.3	8.8	8.5	9.5	26.8
СЛ <sub>П</sub>	0.1	6.2	48.3	13.0	11.3	21.1	45.4
СЛ <sup>Т</sup>	0.7	8.9	59.2	9.2	9.0	13.0	31.3
Ч <sup>Т</sup> <sub>М</sub>	0.2	20.6	25.2	6.7	25.2	22.1	54.0
Ч <sup>Т</sup>	0.4	3.0	40.3	7.2	15.1	33.9	56.2
Ч <sup>ОБ</sup>	0.4	2.3	42.3	8.1	15.4	31.5	55.0
Ч <sub>Л</sub>	1.2	19.1	23.1	12.3	7.3	37.0	56.6
Ал	6.2	53.0	23.2	2.0	4.2	11.4	17.6

*Оценка адсорбционной способности почв различной типовой принадлежности по отношению к ацетохлору*

В работе использовали гербицид харнес, содержащий 90% ацетохлора. Оценку адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору проводили методом адсорбционных изотерм. Для получения изотермы адсорбции в 6 центрифужных пробирок вносили навески подготовленной почвы (5 г) и раствор ацетохлора (25 мл) с концентрацией от 0.05 до 45.5 ммоль/л. В полученной суспензии поддерживали постоянную ионную силу (0.1 М) и рН (5.5) и встряхивали ее в течение 24 часов. Как показали предварительные эксперименты, указанного времени было достаточно для наступления равновесия в системе почва – ацетохлор. Затем суспензию центрифугировали (15 мин, 5000 об/мин) и в супернатанте определяли равновесную концентрацию ацетохлора.

Для анализа водных вытяжек на содержание ацетохлора использовали метод поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА), который был адаптирован для определения ацетохлора в почвенных вытяжках.

Для этой цели нами было предварительно исследовано мешающее влияние на определение ацетохлора методом ПФИА растворенного органического вещества (РОВ), переходящего в водные вытяжки из почв. На основании проведенных экспериментов было показано, что присутствие РОВ снижает поляризацию флуоресценции раствора. Поэтому использование калибровочных растворов ацетохлора, приготовленных стандартным способом на дистиллированной воде, приводило бы к завышению результатов анализа. Для устранения мешающего влияния РОВ было предложено использовать водные вытяжки из исследуемой почвы

вместо дистиллированной воды при приготовлении стандартных калибровочных растворов гербицида. Это позволило получать адекватные результаты определения ацетохлора методом ПФИА в почвенных вытяжках.

Количество ацетохлора, адсорбированного почвенной навеской, рассчитывали по разности содержаний внесенного и оставшегося в супернатанте гербицида. На основании полученных данных строили изотермы адсорбции (рис. 1).

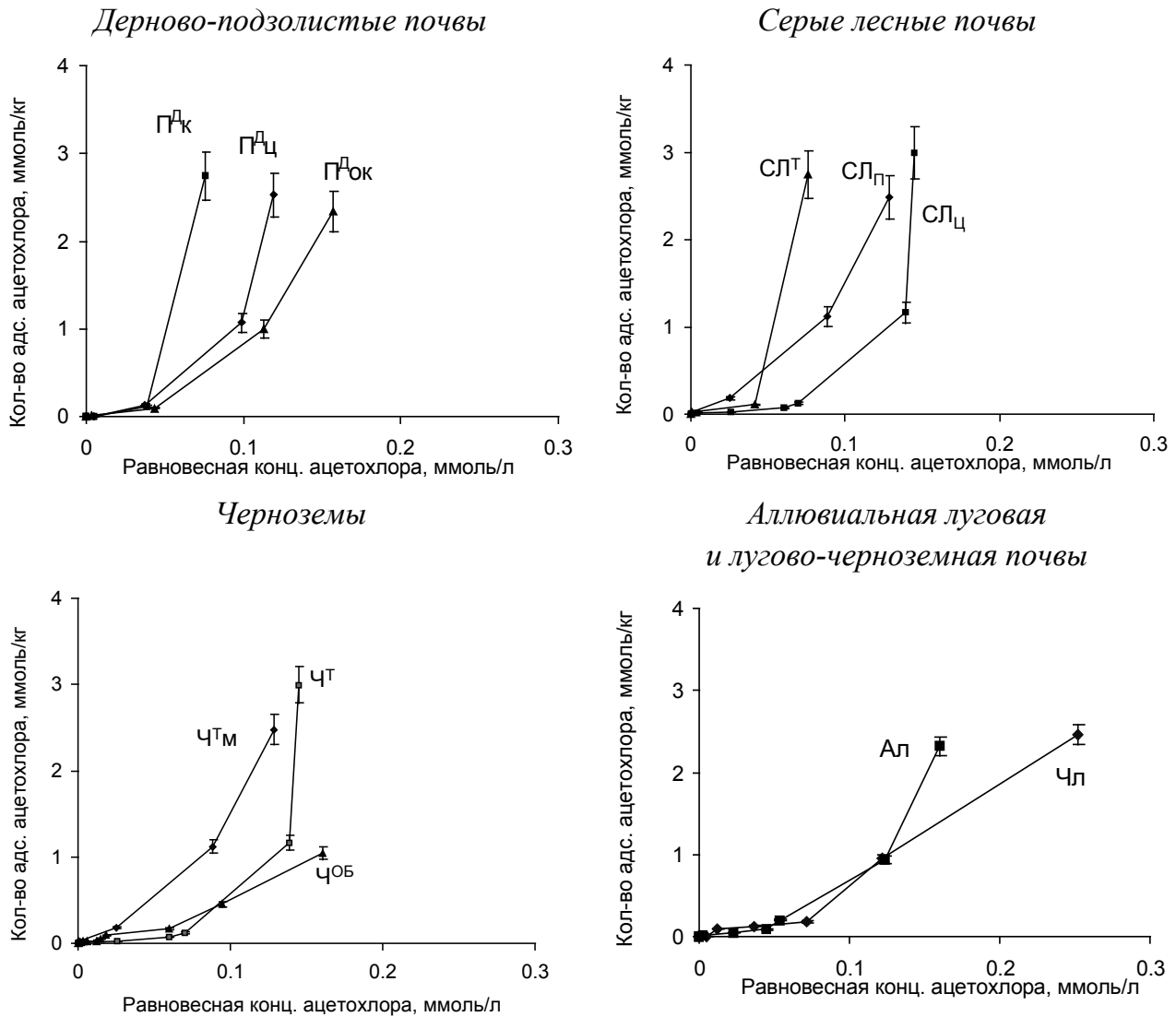


Рис. 1 Изотермы адсорбции ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности.

Как видно из рис. 1, изотермы адсорбции ацетохлора на всех исследованных почвах характеризуются наличием начального пологого участка (в диапазоне равновесных концентраций ацетохлора 0.03-0.08 ммоль/л), который сменяется областью резкого подъема при дальнейшем повышении концентрации гербицида. Вид полученных изотерм свидетельствует о том, что при равновесной концентрации ацетохлора больше 0.08 ммоль/л происходит полное насыщение адсорбционных центров почвы и начинается многослойная адсорбция, о чем свидетельствует экспоненциальный рост количества адсорбированного ацетохлора. Данное предположение подтверждается 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 м<sup>2</sup>/г начальный участок подъема наблюдали при концентрациях ацетохлора 0.03-0.04 ммоль/л, в то время как для черноземов (удельная поверхность 154-259 м<sup>2</sup>/г) – при 0.06-0.08 ммоль/л.

По характеру начального участка все изотермы относились к S-типу согласно классификации Джайлса. Данный тип изотерм свидетельствует о том, что сила взаимодействия между адсорбированными молекулами гербицида больше, нежели между растворенным гербицидом и почвой, и молекулы адсорбата располагаются на поверхности адсорбента в виде цепей или кластеров.

Для описания адсорбции ацетохлора почвой использовали коэффициент распределения гербицида  $K_d$  между объемной и поверхностной фазами:

$$K_d = \frac{C_{ads}}{[C]} \quad (1)$$

где  $C_{ads}$  – количество адсорбированного ацетохлора, моль/кг,  $[C]$  – равновесная концентрация ацетохлора, моль/л.

Численные значения  $K_d$  находили, проводя линеаризацию уравнения (1) с помощью логарифмирования. В этом случае значение логарифма  $K_d$  соответствует отрезку, отсекаемому графиком полученной зависимости на оси ординат.

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

$$K_{OC} = \frac{K_d}{OC} \quad (2)$$

где  $OC$  – содержание органического углерода в почве, кг  $OC$ /кг почвы. Размерность  $K_{OC}$  – л/кг  $OC$ . Полученные значения  $K_d$  и  $K_{OC}$  приведены в табл. 4.

Таблица 4

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

Почва	$K_d$ , л/кг	$K_{OC}$ , л/кг $OC$
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  $K_d$  составил 2.1-18.6 л/кг. Минимальный  $K_d$  наблюдали для серой лесной пахотной почвы, максимальный – для чернозема типичного мощного. Для сопоставления полученных данных с литературными, были рассчитаны значения  $K_d$  на основе изотерм адсорбции ацетохлора почвами, опубликованными в работах (Wang et al., 1999; Liu et al., 2000). Найденные величины составили от 0.1 до 10.6 л/кг, что хорошо согласуется с полученными нами данными.

По значениям  $K_d$  изучаемые почвы располагались в следующий ряд:

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

Полученные результаты не позволяют выявить закономерность между типом почвы и ее адсорбционной способностью по отношению к ацетохлору. Однако внутри почвенных типов просматривается четкая зависимость  $K_d$  от содержания  $С_{ОРГ}$ . Так, для дерново-подзолистых почв и по  $K_d$ , и по содержанию  $С_{ОРГ}$  получен ряд:  $П^{Д}_{ОК} < П^{Д}_{Ц} \leq П^{Д}_{К}$ . Аналогичные ряды образовывали серые лесные почвы и черноземы:  $СЛ_{Ц} < СЛ_{Ц} < СЛ^T$ ;  $Ч^{Об} < Ч^T < Ч^T_{М}$ . Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что в почвах, сходных по минералогическому составу и типу гумуса, основным фактором, определяющим адсорбционную способность по отношению к ацетохлору, является содержание органического вещества.

По значениям  $K_{OC}$  изучаемые почвы располагались в следующий ряд:

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

Диапазон полученных значений  $K_{OC}$  составил 133-441 л/кг ОС, что позволяет отнести ацетохлор к гербицидам средней подвижности. Следует отметить аномально высокое значение  $K_{OC}$  для дерново-подзолистой окультуренной почвы (441 л/кг ОС), которое превышает  $K_{OC}$  для всех остальных почв в два раза (133-249 л/кг ОС). Это можно объяснить низким содержанием  $С_{ОРГ}$  в данной почве (1.22 % – наименьшее значение во всем рассматриваемом ряду почв). Малое содержание  $С_{ОРГ}$ , 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  $С_{ОРГ}$  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, что адсорбция гербицида в почве обусловлена преимущественно связыванием с органическим веществом. В этом случае значения  $K_{OC}$  для разных почв будут менее изменчивы по сравнению с  $K_d$ .

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

Для выяснения взаимосвязи физико-химических свойств почв и их адсорбционной способности по отношению к ацетохлору был проведен корреляционный анализ между найденными коэффициентами распределения ( $K_d$ ) ацетохлора (табл. 4) и свойствами почв (табл. 2 и 3). В результате были установлены статистически значимые взаимосвязи адсорбционной способности почв с содержанием  $C_{\text{ОРГ}}$  ( $r = 0.94$ ) и величиной удельной поверхности ( $r = 0.68$ ) (табл. 5). Как уже отмечалось, именно содержание органического углерода определяет величину удельной поверхности почв в гумусоаккумулятивных горизонтах, поэтому найденные корреляционные взаимосвязи указывают на ведущую роль органического вещества в адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору. Данный факт вполне закономерен, принимая во внимание довольно высокую гидрофобность ацетохлора ( $\lg K_{\text{ow}} = 3.03$ ), указывающую на его сродство к гидрофобным адсорбционным центрам почвы, представленным и почвенным органическим веществом. Об этом же свидетельствует более низкое значение коэффициента вариации  $v$  для величин  $K_{\text{OC}}$  (17.3 %) по сравнению с  $K_d$  (60.3 %), а также совпадение рядов  $K_d$  и  $C_{\text{ОРГ}}$  внутри почвенных типов.

Таблица 5

Коэффициенты корреляции между физико-химическими характеристиками исследованных почв и их адсорбционной способностью по отношению к ацетохлору\*

	$C_{\text{орг}}$ , %	$C_{\text{ГК}}/C_{\text{ФК}}$	$\text{pH}_{\text{водн}}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	Уд. пов-ть, м <sup>2</sup> /г	Содержание фракций (мм), %	
				в водной вытяжке, мг- экв/100 г			<0.001	<0.01
$K_d$	<b>0.94</b>	0.12	-0.06	0.12	-0.03	<b>0.68</b>	-0.01	0.20
$K_{\text{OC}}$	-0.22	-0.35	0.24	0.44	-0.08	-0.34	-0.28	-0.35

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

Таким образом, на основании сопоставления физико-химических свойств почв и их адсорбционной способности по отношению к ацетохлору показана ведущая роль почвенного органического вещества в адсорбции ацетохлора. Выявленное увеличение адсорбционной способности почв при возрастании величины удельной поверхности обусловлено взаимосвязью указанного показателя с содержанием  $C_{\text{ОРГ}}$ . Остальные почвенные свойства не оказывали значимого влияния на адсорбцию ацетохлора.

### Исследование адсорбционной способности илестых фракций почв по отношению к ацетохлору

#### *Выделение и характеристика илестой фракции почв*

Препараты илестой фракции (ИФ) были выделены из четырех почв различных типов и вида сельскохозяйственного использования (дерново-подзолистой целинной, дерново-подзолистой культурной, серой лесной пахотной и чернозема типичного)

методом растирания почвенных паст. В препаратах ИФ определяли содержание органического углерода, величину удельной поверхности и минералогический состав (табл. 6 и 7).

Таблица 6

## Свойства препаратов ИФ и использованные в работе обозначения

Почва	Препарат ИФ	$S_{\text{ОРГ}}$ , %	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
$\text{Ч}^{\text{T}}$	ил $\text{Ч}^{\text{T}}$	5.64	417.0

Как видно из данных, представленных в табл. 6, препараты ИФ дерново-подзолистых почв и чернозема характеризовались сходным содержанием  $S_{\text{ОРГ}}$ , в то время как этот показатель для ИФ серой лесной почвы был значительно ниже. По содержанию  $S_{\text{ОРГ}}$  препараты ИФ можно расположить в следующий ряд: ил $\text{СЛ}_{\text{П}}$  < ил $\text{П}_{\text{К}}^{\text{Д}}$  < ил $\text{Ч}^{\text{T}}$  < ил $\text{П}_{\text{Ц}}^{\text{Д}}$ . Следует отметить, что исходные почвы по содержанию  $S_{\text{ОРГ}}$  располагались в несколько иной последовательности:  $\text{СЛ}_{\text{П}}$  <  $\text{П}_{\text{Ц}}^{\text{Д}}$  <  $\text{Ч}^{\text{T}}$  <  $\text{П}_{\text{К}}^{\text{Д}}$ . Характер несоответствия рядов почв и выделенных из них илистых фракций свидетельствует о том, что в дерново-подзолистой культурной (огородной) почве значительная часть органического вещества находится в более крупных фракциях. Это может быть следствием регулярного внесения органического вещества в данную почву, которое еще не успело полностью трансформироваться в гумус и приобрести свойственную илистой фракции степень дисперсности.

Таблица 7

## Минералогический состав выделенных ИФ

Содержание минералов, % от суммы	Препарат			
	ил $\text{П}_{\text{Ц}}^{\text{Д}}$	ил $\text{П}_{\text{К}}^{\text{Д}}$	ил $\text{СЛ}_{\text{П}}$	ил $\text{Ч}^{\text{T}}$
Иллиты	38	39	51	58
Каолинит+хлорит	42	40	23	20
Лабильные минералы	20	21	26	22

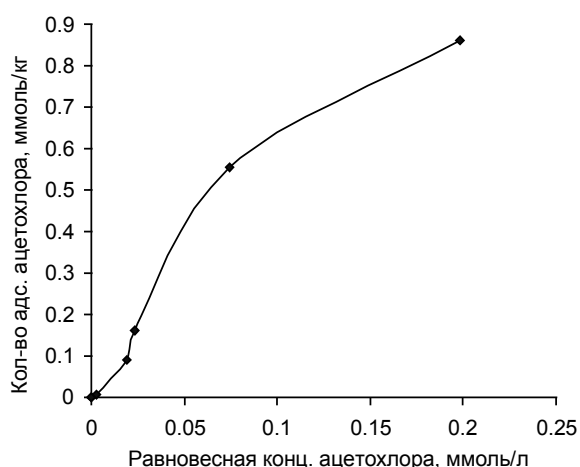
Помимо содержания органического углерода и удельной поверхности, во всех выделенных препаратах ИФ был определен минералогический состав (табл. 7). В ИФ дерново-подзолистых почв преобладали минералы групп каолинита и хлорита (каолинит+хлорит), в то время как в ИФ серой лесной почвы и чернозема доминировали минералы группы иллита. ИФ обеих дерново-подзолистых почв были весьма близки между собой 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. Минералогический состав ИФ в целом характерен для почв из которых они были выделены.

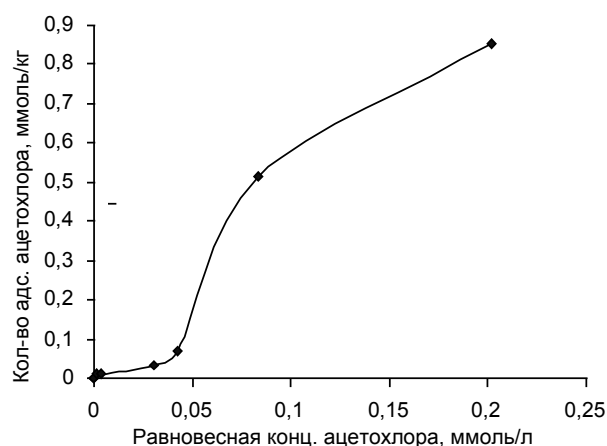
*Оценка адсорбционной способности почвенных илстых фракций по отношению к ацетохлору*

Исследование адсорбционной способности почвенных илстых фракций по отношению к ацетохлору проводили аналогично экспериментам с почвами: навеска илистой фракции – 1 г, концентрация ацетохлора – 0.05-45.5 ммоль/л, рН - 5.5, ионная сила – 0.1 М, время установления равновесия – 24 часа, соотношение навеска:раствор – 1:25. Полученные изотермы адсорбции ацетохлора на ИФ приведены на рис. 2.

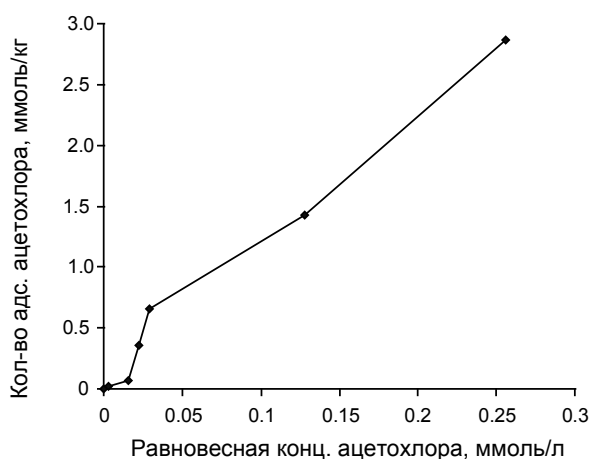
*ИФ дерново-подзолистой целинной почвы*



*ИФ дерново-подзолистой культурной почвы*



*ИФ серой лесной пахотной почвы*



*ИФ чернозема типичного*

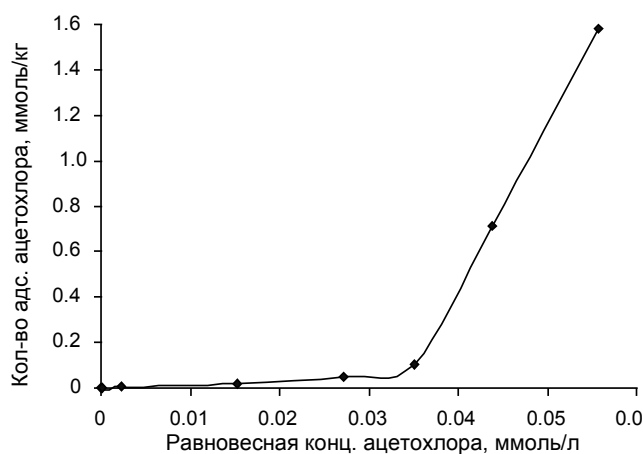


Рис. 2. Изотермы адсорбции ацетохлора на ИФ почв различных типов.

Аналогично почвам, изотермы адсорбции ацетохлора на ИФ имели начальный пологий участок в диапазоне равновесных концентраций ацетохлора 0.003-0.03 ммоль/л, который при дальнейшем увеличении концентрации гербицида сменялся резким подъемом. Существенным отличием изотерм, полученных для ИФ обеих дерново-подзолистых почв, является наличие второго перегиба в области высоких концентраций ацетохлора, соответствующей началу экспоненциального роста количества адсорбированного гербицида. Вид данных изотерм свидетельствует о том, что при равновесной концентрации ацетохлора в растворе больше 0.03 ммоль/л

происходит полное насыщение адсорбционных центров ИФ и начинается многослойная адсорбция. По характеру начального участка, все изотермы относились к S-типу.

Результаты адсорбционных экспериментов с ИФ были использованы для расчета  $K_d$  и  $K_{OC}$  (табл. 8) аналогично обработке результатов адсорбционных экспериментов на почвах.

Таблица 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 <sup>Д</sup> <sub>Ц</sub>	4.8 ± 0.3*	80 ± 6
илП <sup>Д</sup> <sub>К</sub>	5.3 ± 0.4	100 ± 7
илСЛ <sub>П</sub>	11.5 ± 0.8	355 ± 25
илЧ <sup>Т</sup>	5.5 ± 0.4	97 ± 7

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

Полученные диапазоны значений  $K_d$  ацетохлора на ИФ оказались очень близки диапазонам значений коэффициента полученного для почв. Однако в отличие от почв, установить взаимосвязь коэффициентов распределения ацетохлора с содержанием органического вещества и размером удельной поверхности ИФ не удалось. Напротив, была обнаружена тенденция увеличения значений  $K_d$  и  $K_{OC}$  с возрастанием количества лабильных минералов: коэффициент корреляции составил 0.97. 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 и его разрешение требует расширения выборки ИФ почв.

### **Исследование адсорбционной способности модельных минералорганических 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.

*Выделение и характеристика препаратов гуминовых кислот*

Препараты ГК были выделены из семи использованных в работе почв (дерново-подзолистых целинной, окультуренной и культурной, серых лесных целинной и пахотной, аллювиальной луговой и чернозема типичного) и двух образцов торфа (верхового и низинного). Также в работе использовался коммерческий препарат ГК угля (табл. 9). Все препараты ГК были охарактеризованы методами элементного анализа и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии.

Элементный анализ был выполнен на C,H,N-анализаторе. Содержание гигроскопической воды во всех препаратах принимали равным 8 %. Содержание кислорода рассчитывали по разности между массой беззольной безводной навески и суммарным содержанием C H N.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре VXR-400. Содержание углерода (C) различных типов определяли интегрированием соответствующих спектральных областей (м. д.): 220-187 – C кетонных и хинонных групп ( $\text{C}_{\text{C=O}}$ ); 187-165 – C карбоксильных и сложноэфирных групп ( $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$ ); 165-145 – углерод O-замещенных ароматических фрагментов ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 145-108 – C незамещенных и C-замещенных ароматических фрагментов ( $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ ); 108-48 – углерод O-замещенных алифатических фрагментов ( $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ ); 48-5 – C алифатических фрагментов, не связанных с гетероатомами ( $\text{C}_{\text{Alk}}$ ). На основании полученных данных рассчитывали общее содержание алифатических ( $\Sigma\text{C}_{\text{Alk}} = \text{C}_{\text{Alk-O}} + \text{C}_{\text{Alk-H,R}}$ ) и ароматических ( $\Sigma\text{C}_{\text{Ar}} = \text{C}_{\text{Ar-O}} + \text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ ) фрагментов. Для характеристики степени ароматичности препаратов ГК рассчитывали отношение  $\Sigma\text{C}_{\text{Ar}}/\Sigma\text{C}_{\text{Alk}}$ .

Данные по элементному составу использованных в работе препаратов ГК приведены в табл. 9, по структурно-групповому – в табл. 10.

Как следует из данных табл. 9, содержание углерода в ГК торфов было близко ГК дерново-подзолистых и серых лесных почв. Максимальное содержание углерода наблюдалось для ГК бурого угля, ГК-Ч<sup>T</sup> занимали промежуточное положение. Содержание водорода было минимальным в ГК-Ч<sup>T</sup> и максимальным – в ГК-П<sup>D</sup><sub>Ц</sub>. По содержанию азота препараты ГК располагались в следующий ряд: ГК почв > ГК торфов > ГК бурого угля. По содержанию кислорода препараты образовывали ряд: ГК угля < ГК почв  $\approx$  ГК торфов. Содержание кислорода в ГК бурого угля было наименьшим, в препаратах почвенных ГК содержание кислорода было близко к торфяными ГК.

По соотношению Н/С, характеризующему степень ароматичности, оказались близки препараты ГК дерново-подзолистых почв, серых лесных почв и торфов. Самыми низкими значениями этого показателя наблюдались для ГК чернозема типичного и угля, что свидетельствует о самой высокой степени гумификации указанных препаратов ГК.

По соотношению О/С, возрастание которого соответствует увеличению вклада периферических кислородсодержащих фрагментов в структуру ГК, препараты образовывали следующий ряд: ГК угля < ГК почв  $\approx$  ГК торфов.

Элементный состав использованных в работе препаратов ГК

Источник ГК	Образец ГК*	Элементный состав, % (масс.)**				Атомные соотношения			Зольность, %
		С	Н	N	О	H/C	O/C	C/N	
$P_{Ц}^D$	<b>ГК-<math>P_{Ц}^D</math></b>	58.1	5.1	4.5	31.8	1.05	0.40	15	7.8
$P_{ОК}^D$	<b>ГК-<math>P_{ОК}^D</math></b>	54.0	5.0	5.5	34.5	1.11	0.48	11	21.6
$P_{К}^D$	<b>ГК-<math>P_{К}^D</math></b>	55.3	4.3	4.1	35.3	0.93	0.48	16	11.3
СЛ <sub>Ц</sub>	ГК-СЛ <sub>Ц</sub>	56.7	4.3	5.8	30.7	0.96	0.43	12	10.1
СЛ <sub>П</sub>	<b>ГК-СЛ<sub>П</sub></b>	59.9	4.2	4.3	31.6	0.85	0.40	16	2.5
Ал	ГК-Ал	53.2	4.9	3.6	38.3	1.10	0.54	17	31.7
Ч <sup>T</sup>	<b>ГК-Ч<sup>T</sup></b>	62.0	4.0	5.1	28.8	0.79	0.35	14	6.0
Верховой торф	<b>ГК-Т7</b>	56.7	4.1	1.4	36.8	0.87	0.49	46	0.0
Низинный торф	<b>ГК-Т10</b>	54.3	4.4	2.2	38.1	0.98	0.53	29	0.0
Бурый уголь	АГК	67.0	4.1	0.7	25.8	0.79	0.32	112	16.6

\*Жирным шрифтом показаны препараты, выделенные автором.

\*\*В расчете на беззольную и безводную пробу.

Таблица 10

Распределение углерода по структурным фрагментам в препаратах ГК\*  
(данные спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C)

Препара т ГК	Распределение углерода, % от общего С						<sup>13</sup> C ЯМР дескрипторы		
	С <sub>C=O</sub>	С <sub>COO-H,R</sub>	С <sub>Ar-O</sub>	С <sub>Ar-H,R</sub>	С <sub>Alk-O</sub>	С <sub>Alk-H,R</sub>	ΣС <sub>Ar</sub>	ΣС <sub>Alk</sub>	ΣС <sub>Ar</sub> /ΣС <sub>Alk</sub>
ГК- $P_{Ц}^D$	2.5	17.7	7.0	26.7	23.1	23.1	33.7	46.2	0.80
ГК- $P_{К}^D$	2.0	17.0	11.0	31.0	16.0	22.0	42.0	38.0	1.11
ГК- $P_{ОК}^D$	3.0	17.0	10.0	21.0	24.0	25.0	31.0	49.0	0.63
ГК-СЛ <sub>Ц</sub>	2.1	17.9	7.1	30.0	21.3	21.4	37.1	42.7	0.91
ГК-Ч <sup>T</sup>	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<sub>П</sub> и ГК-Ал исследование не проводилось.

Как видно из табл. 10, максимальное содержание ароматических фрагментов (ΣС<sub>Ar</sub>) наблюдалось 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- $P_{ОК}^D$ .

Самое низкое содержание карбоксильных групп и их производных (С<sub>COO-H,R</sub>) 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- $P_{К}^D$ , больше всего – в ГК-СЛ<sub>Ц</sub>.

По содержанию алифатических структур (ΣС<sub>Alk</sub>) почвенные и торфяные препараты были близки, в угольных ГК содержание алифатических фрагментов было существенно меньше. Наиболее обогащены алифатическими структурами оказались



ГК-П<sub>ОК</sub><sup>Д</sup>, наименее – ГК-Ч<sup>Т</sup>. При этом в ГК-П<sub>ОК</sub><sup>Д</sup> отмечалось максимальное содержание как углерода углеводных фрагментов (С<sub>Алк-О</sub>), так и алкильного углерода (С<sub>Алк-Н,Р</sub>).

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.

#### *Получение и характеристика комплексов каолинит-ГК*

Получение модельных минералорганических комплексов каолинит-ГК включало в себя стадии насыщения минерала катионом Ca<sup>2+</sup>, адсорбцию ГК на полученном Са-каолините и десорбцию обратимо связанных ГК с насыщенными комплексами Са-каолинит-ГК.

Для насыщения ионами кальция навеску каолинита (1 г) пять раз обрабатывали 1 М СаСl<sub>2</sub> (соотношение навеска:раствор 1:20) с последующим промыванием суспензии дистиллированной водой до отрицательной реакции на Сl<sup>-</sup>. Затем к навеске Са-каолинита добавляли раствор ГК (500 мг/л) в том же соотношении (1:20). В качестве фонового электролита использовали 0.1 М КСl и поддерживали рН 5.5. Время контакта каолинита с раствором ГК составляло 48 часов. Для удаления непрочно связанных ГК полученные комплексы промывали раствором 0.1 М КСl с рН 5.5. Содержание десорбированных ГК определяли спектрофотометрически при  $\lambda = 254$  нм. Процедуру повторяли восьмикратно до достижения постоянной оптической плотности раствора. Полученные комплексы лиофильно высушивали и определяли в них содержание С<sub>ОРГ</sub> и величину удельной поверхности (табл. 11).

Таблица 11

Свойства адсорбционных комплексов каолинит-ГК и использованные обозначения

Препарат ГК	Комплекс каолинит-ГК	Содержание С <sub>ОРГ</sub> , %	Уд. поверхность, м <sup>2</sup> /г
ГК-П <sub>Ц</sub> <sup>Д</sup>	К-П <sub>Ц</sub> <sup>Д</sup>	1.00	34.1
ГК-П <sub>К</sub> <sup>Д</sup>	К-П <sub>К</sub> <sup>Д</sup>	0.86	47.6
ГК-П <sub>ОК</sub> <sup>Д</sup>	К-П <sub>ОК</sub> <sup>Д</sup>	0.57	76.3
ГК-СЛ <sub>Ц</sub>	К-СЛ <sub>Ц</sub>	0.57	59.1
ГК-СЛ <sub>П</sub>	К-СЛ <sub>П</sub>	0.97	33.4
ГК-Ал	К-Ал	0.53	65.7
ГК-Ч <sup>Т</sup>	К-Ч <sup>Т</sup>	0.41	94.3
ГК-Т7	К-Т7	0.58	51.4
ГК-Т10	К-Т10	0.54	40.9
АГК	К-АГК	1.17	117.0
–	К-Са	0.12	31.0

Наименьшее содержание углерода было найдено в адсорбционном комплексе К-Ч<sup>T</sup>, наибольшее – в К-АГК. Сравнение с литературными данными показывает, что полученные величины близки к содержанию С<sub>ОРГ</sub> в комплексах, полученных в сходных условиях (адсорбция ГК на Са-каолините); выше, чем при использовании одновалентных катионов для насыщения каолинита; и ниже, чем при использовании трехвалентных катионов или при адсорбции ГК на минералах с расширяющейся решеткой.

Содержание С<sub>ОРГ</sub> в полученных комплексах каолинит-ГК было существенно ниже, чем в выделенных ИФ. 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 модельных комплексов отмечалась для К-АГК, минимальная – для К-СЛ<sub>П</sub>. Корреляционная взаимосвязь между содержанием С<sub>ОРГ</sub> и удельной поверхностью комплексов отсутствовала ( $r = 0.01$ ), хотя величина удельной поверхности чистого Са-каолинита была меньше, чем для всех препаратов каолинит-ГК.

#### *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 комплексов использовали данные по содержанию органического углерода и величине удельной поверхности, в качестве параметров структуры ГК – данные по их элементному и структурно-групповому составу.

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

Аналогичные закономерности были получены и для величины удельной поверхности комплексов: она возрастала по мере увеличения ароматичности препаратов ГК (показатель  $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$ ,  $r = 0.80$ ) и уменьшения их полярности (обратная взаимосвязь с атомным соотношением О/С).

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 окисленные ГК.

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 структуры и свойств. Использование подобной модели позволило оценить влияние на адсорбционное

поведение ацетохлора состава и свойств ГК, входящих в состав минералорганических комплексов.

*Оценка адсорбционной способности комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору*

Исследование адсорбционной способности модельных минералорганических комплексов каолинит-ГК по отношению к ацетохлору проводили аналогично экспериментам с почвами и почвенными илистыми фракциями: навеска комплекса каолинит-ГК – 0.2 г, концентрация ацетохлора – 0.05-45.5 мМ, рН – 5.5, ионная сила – 0.1 М (KCl), время взаимодействия – 24 часа, соотношение навеска:раствор – 1:50.

Полученные изотермы адсорбции приведены на рис 3.

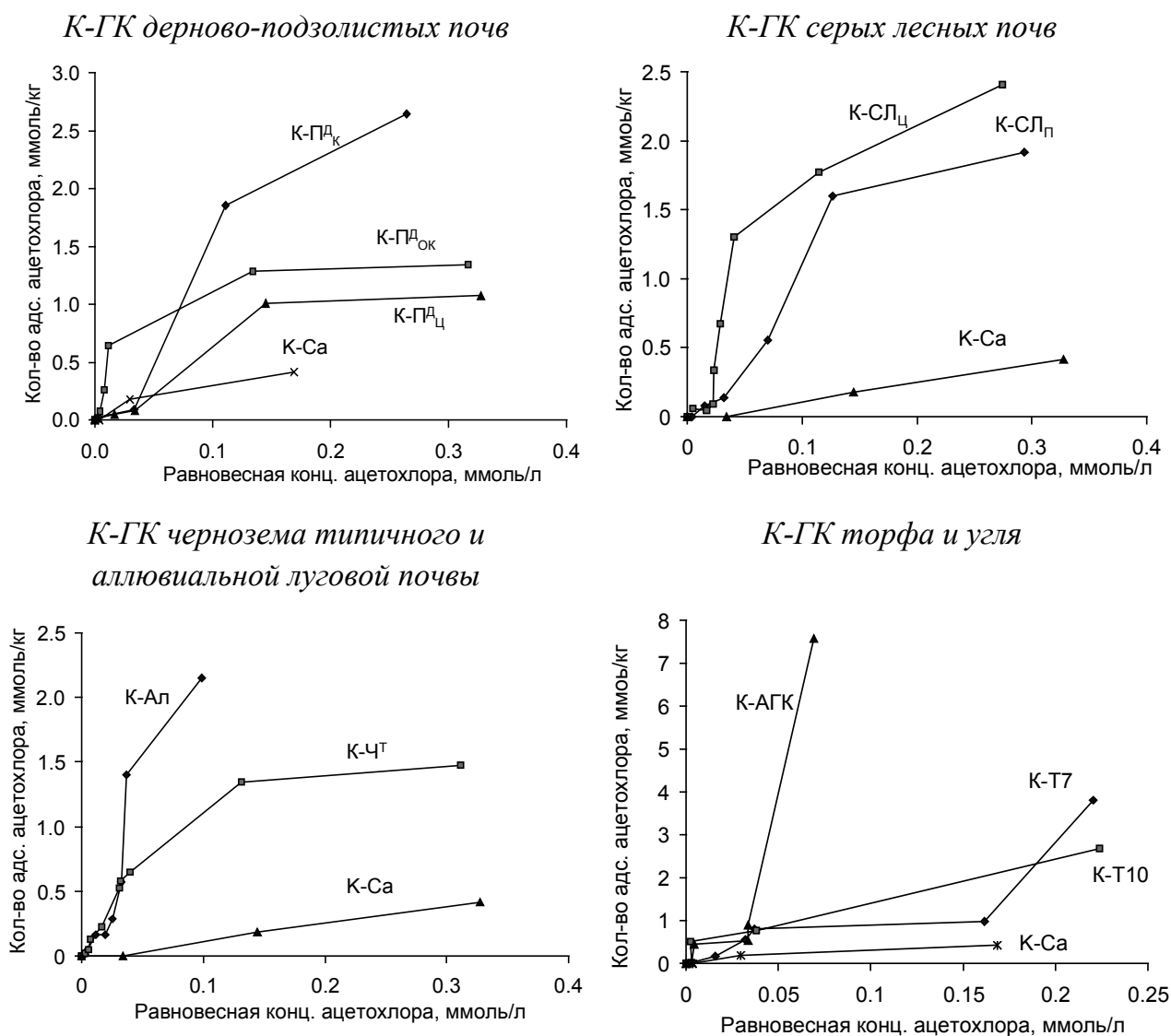


Рис. 3. Изотермы адсорбции ацетохлора на модельных адсорбционных комплексах каолинит-ГК.

Изотермы адсорбции ацетохлора на комплексах 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 каолинит-ГК угля (K-АГК) также относилась к S-типу, но, в отличие от комплексов с ГК почв и торфа, на плато не выходила: при достижении равновесной концентрации 0.03 ммоль/л адсорбция ацетохлора

экспоненциально возрастала. По результатам адсорбционных экспериментов были рассчитаны  $K_d$  и  $K_{OC}$ . Полученные данные приведены в табл. 12.

Таблица 12

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

Препарат	$K_d$ , л/кг	$K_{OC}$ , л/кг ОС
К-П <sup>Д</sup> <sub>Ц</sub>	5.2 ± 0.4	520 ± 40
К-П <sup>Д</sup> <sub>К</sub>	6.4 ± 0.5	740 ± 50
К-П <sup>Д</sup> <sub>ОК</sub>	12.1 ± 0.9	2130 ± 150
К-СЛ <sub>Ц</sub>	29.9 ± 2.1	5250 ± 370
К-СЛ <sub>П</sub>	10.7 ± 0.8	1100 ± 80
К-Ал	30.6 ± 2.1	5770 ± 400
К-Ч <sup>Г</sup>	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	-

В ряду исследованных препаратов наименьшие значения  $K_d$  и  $K_{OC}$  наблюдались для комплексов с ГК, выделенными из дерново-подзолистых почв, наибольшее – для ГК чернозема. 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 значимо зависели от величины удельной поверхности ( $r = 0.86$ ), но не зависели от содержания углерода в комплексе ( $r = 0.13$ ).

Несмотря на отсутствие выраженной взаимосвязи величины  $K_d$  с общим содержанием органического углерода, на существенную роль ГК в адсорбции ацетохлора модельными минералорганическими комплексами указывает: (1) минимальная адсорбционная способность чистого каолинита ( $K_d = 2.3$  л/кг) по сравнению со всеми исследованными комплексами каолинит-ГК, (2) 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 сродства к адсорбции ацетохлора. Выявлению данных взаимосвязей посвящен следующий раздел работы.

*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. Для коэффициента  $K_d$  проведенный анализ выявил значимую обратную зависимость ( $r = -0.75$ ) с соотношением О/С и прямую взаимосвязь с общим содержанием ароматического углерода ( $r = 0.82$ ) и степенью ароматичности ( $\sum C_{Ar} / \sum C_{Alk}$ ) ( $r = 0.82$ ).

Для коэффициента распределения, нормированного на содержание органического углерода ( $K_{OC}$ ), была установлена обратная взаимосвязь с атомным соотношением Н/С ( $r = -0.80$ ), уменьшение которого соответствует возрастанию вклада ненасыщенных фрагментов в структуру ГК, и прямая взаимосвязь со степенью ароматичности ГК (показатель  $\sum C_{Ar} / \sum C_{Alk}$ ) ( $r = 0.72$ ). Характер полученных корреляционных зависимостей указывает на ведущую роль ароматических фрагментов ГК в адсорбции ацетохлора модельными комплексами каолинит-ГК. Данный факт может свидетельствовать о гидрофобном взаимодействии как преобладающем механизме адсорбции ацетохлора на модельных комплексах каолинит-ГК.

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

\*\*\*

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.

### **Исследование токсичности, проявляемой ацетохлором на почвах различной типовой принадлежности**

#### *Оценка токсичности ацетохлора на почвах различной типовой принадлежности*

Биотестирование проводили на проростках мягкой пшеницы *Triticum aestivum* (сорт “Московская-35”). Тест-откликом служила длина проростков. Ацетохлор вносили в дозах 0.2-20.0 мкл/кг почвы, что соответствует производственным нормам внесения гербицида - 0.02-2 л/га. Семена пшеницы инкубировали 72 часа при 25°C. Для каждого опыта рассчитывали усредненную величину тест-отклика по 10

проросткам. Повторность опыта трехкратная. Полученные зависимости "доза-эффект" приведены на рис. 4.

На основании полученных зависимостей графически определяли дозы ацетохлора (л/га), вызывающие снижение тест-отклика на 50 % (показатель ED50). Полученные значения ED50 приведены в табл. 13.

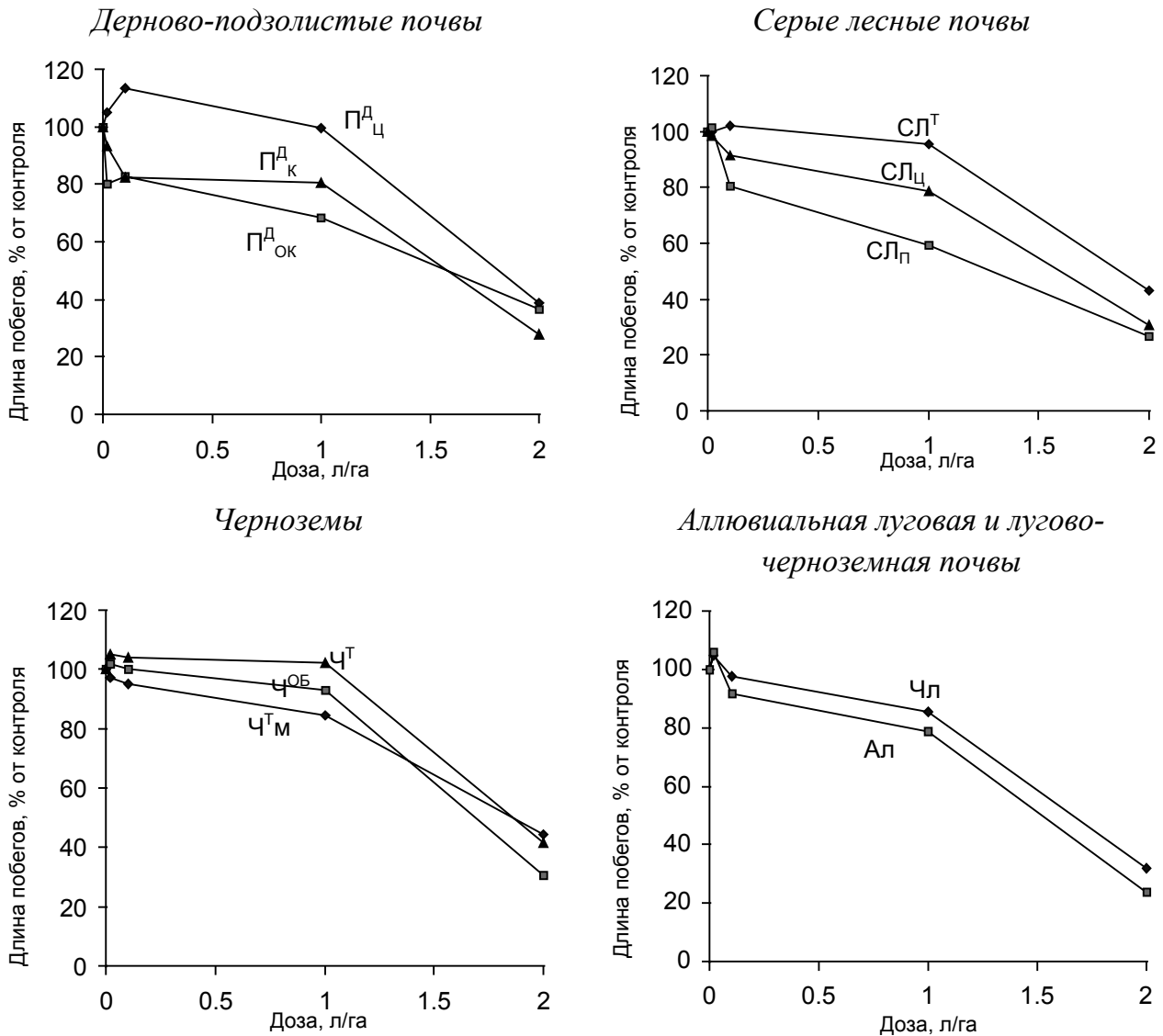


Рис. 4. Зависимость "доза-эффект" для ацетохлора на исследованных почвах различной типовой принадлежности.

Таблица. 13

Доза ацетохлора, вызывающая 50 %-ное снижение тест-отклика в различных почвах.

Почва	П <sup>Д</sup> <sub>Ц</sub>	П <sup>Д</sup> <sub>ОК</sub>	П <sup>Д</sup> <sub>К</sub>	СЛ <sub>П</sub>	СЛ <sub>Ц</sub>	СЛ <sup>Т</sup>	Ч <sup>Т</sup> <sub>М</sub>	Ч <sup>Т</sup>	Ч <sup>ОБ</sup>	Ч <sub>Л</sub>	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

На основании ED50 ацетохлора почвы располагались в следующий ряд:

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

Полученные результаты не позволяют выявить однозначную зависимость токсичности 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<sup>Д</sup><sub>Ц</sub> и П<sup>Д</sup><sub>ОК</sub> составила 0.5 л/га, для СЛ<sub>П</sub> и СЛ<sub>Ц</sub> - 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<sup>Д</sup><sub>К</sub> и П<sup>Д</sup><sub>ОК</sub> 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.

#### *Взаимосвязь токсичности ацетохлора с почвенными свойствами*

Сопоставление физико-химических характеристик почв с показателем ED50 показало, что токсичность ацетохлора снижалась с увеличением содержания С<sub>ОРГ</sub> и величины удельной поверхности: коэффициенты корреляции для этих показателей составили 0.79 и 0.64, соответственно.

При этом ряды ED50 ацетохлора внутри почвенных типов практически полностью совпали с рядами  $K_d$ . Единственное отличие заключалось в том, что в ряду дерново-подзолистых почв культурный и целинный варианты поменялись местами. Совпадение рядов указывает на явную взаимосвязь между уровнем токсичности ацетохлора и адсорбционной способностью почв: токсичность снижалась по мере возрастания адсорбционной способности почв. Об этом свидетельствует и наличие значимой корреляции между  $K_d$  и ED50 ( $r = 0.75$ ).

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.

## 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 РАБОТ

1. Холодов В.А. Детоксицирующая способность препарата активированных гуминовых кислот по отношению к гербицидам атразину и диурону в дерново-подзолистых почвах. Тезисы докладов международной конференции студентов и аспирантов Ломоносов 98. Москва, МГУ, 5- 10 апреля 1998 г. с.с. 73-74.
2. Холодов В.А., Куликова Н.А., Лебедева Г.Ф., Перминова И.В. Детоксикация загрязненных диуроном почв. Тезисы докладов на Всероссийской научной конференции «Микробиология почв и земледелие». Санкт- Петербург, 13- 17 апреля 1998 г. с. 110.
3. Холодов В.А. Взаимодействие препарата активированных гуминовых кислот с атразином как механизм дезактивации этого гербицида в почве. Тезисы докладов Докучаевских молодежных чтений “Почва, экология город”. Санкт-Петербург, 1-4 марта 1999 г. с. 212.
4. Холодов В.А., Куликова Н.А., Лебедева Г.Ф., Токсичность гербицида харнес на различных почвах . Материалы международной научно-практической конференции молодых ученых. Брянск, 2-5 октября 2000 г. с 168-171.
5. Naumova G.V., Kholodov V.A., Kulikova N.A. et al. Detoxification of acetochlor by preparations of humic acids from different sources, Abstract Book of the 11th IHSS (Boston, USA, 2002), pp.163-165.
6. Kholodov V.A., Kulikova N.A., Perminova I.V. Detoxifying effects of humic acids on acetochlor: structure-activity relationship. Abstract Book of the NATO ARW "Use of humates to remediate polluted environments: from theory to practice", Zvenigorod, Russia, Sept. 23-29, 2002, pp. 22-23.
7. Kholodov V.A., Kulikova N.A., Perminova I.V., Lebedeva G.F. Adsorption of acetochlor onto kaolinite–humus complexes. Abstract Book of the NATO ARW "Use of humates to remediate polluted environments: from theory to practice", Zvenigorod, Russia, Sept. 23-29, 2002, p. 24.
8. Лебедева Г.Ф., Куликова Н.А., Холодов В.А. Загрязнение почв гербицидами. В монографии “Деградация и охрана почв”, глава 6.3. Под ред. Г.В. Добровольского. М., изд. МГУ, 2002, с. 332-358.
9. Perminova, I.V., N.A. Kulikova, D.M. Zhilin, N.Yu. Gretsishcheva, V.A. Kholodov, G.F. Lebedeva, D.N. Matorin, P.S. Venediktov, V.S. Petrosyan. Mediating effects of humic substances in aquatic and soil environments. In: NATO Science Series. Environmentally-Acceptable Reclamation and Pollution Endpoints: Scientific Issues and Policy Development. Kluwer Academic Publisher. 2003. (in press).

**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).