

экспериментальными данными по обработке тонкодисперсных фракций из исследованных почв МКО того же состава, что и в полевом опыте: после такой обработки значения рН водных суспензий илистой фракции были выше, чем до обработки (Козлова и др., 1999). Во-вторых, значительная часть опубликованных исследований относится к почвам под лесами более бореального типа и соответственно - с меньшим содержанием оснований в опаде и подстилке.

При увеличении протонных нагрузок до 36 и 60 кмоль га⁻¹ увеличение запасов кислотных компонентов происходит уже во всех исследованных горизонтах и соответственно - во всей исследованной части профиля в целом, которая содержит по сравнению с контролем на ~4000 и ~5000 ммоль(+) м⁻² больше этих компонентов соответственно при кислотных нагрузках 36 и 60 кмоль га⁻¹. Важно подчеркнуть, что в этом случае прибавка запасов обменных кислотных компонентов становится практически равной количеству поступивших в процессе эксперимента протонов (соответственно 40 и 50 кмоль га⁻¹). Такое соответствие в целом свидетельствует о том, что реакции катионного обмена являются одним из важнейших буферных механизмов при взаимодействии лесных суглинистых подзолистых почв с кислыми осадками.

6.3. Загрязнение почв гербицидами*

Сокращение объема применения гербицидов и нарушения в комплексе противосорняковых мероприятий, связанные с экономическими трудностями страны, привели к тому, что почти повсеместно наблюдается увеличение засоренности посевов сельскохозяйственных культур, причем 50-70% посевных площадей засорено в сильной или очень сильной степени. Потенциальные потери урожая в земледелии России от сорных растений за последние годы составляют от 15.5 до 26.6% для основных возделываемых культур. Суммарные потенциальные потери от сорняков

* Грант РФФИ

составляют в пересчете на зерно ежегодно 41 млн. т (Захаренко, 2000). Каждый год на засоренных землях сорными растениями отчуждается около 12 млн. т питательных веществ, что соответствует уровню производства минеральных удобрений в нашей стране и намного выше объема удобрений, вносимых на поля (в 1999 г. в сельскохозяйственных предприятиях было внесено всего 1.1 млн. т минеральных удобрений).

В 1998 г гербицидами в Российской Федерации было обработано 15.6 млн. га, что в два раза меньше по сравнению с применением гербицидов в 1986-90 гг. Следует отметить, что в мире производство, применение и ассортимент пестицидов, в том числе и гербицидов, с каждым годом увеличивается. Несомненно, что и в нашей стране с укреплением экономики возрастет применение средств защиты растений, что потребует еще более пристального внимания к проблеме экологической приемлемости применения гербицидов и реабилитации почв, загрязненных остатками ядохимикатов.

Применение гербицидов в нашей стране неравномерно по видам сельскохозяйственных культур, регионам и отдельным хозяйствам. При выращивании основных зерновых культур используется значительно меньше пестицидов, чем при возделывании риса, сахарной свеклы, картофеля, сои. За последнее 10-летие пестицидная нагрузка на гектар пашни была заметно выше в Астраханской, Ленинградской, Московской, Ростовской областях и Краснодарском крае по сравнению с другими регионами. Передовые хозяйства, получающие высокие урожаи, и в настоящее время применяют пестициды в значительных количествах, что может привести к загрязнению почв остатками токсикантов. Особенно опасно загрязнение почвы остатками гербицидов, так как они, в отличие от инсектицидов и фунгицидов обладают фитотоксичностью и могут значительно снизить урожай последующих культур севооборота.

Применяемые в земледелии гербициды должны быть высоко

эффективными, экономически приемлемыми и экологически безопасными. Более 80% гербицидов, прошедших регистрацию в Российской Федерации, малотоксичны и по степени безопасности для человека и теплокровных животных превосходят гербициды первых поколений. При соблюдении регламента применения современные гербициды в большинстве случаев не должны загрязнять почву и оказывать негативного действия на почвенные процессы и окружающую среду. Однако загрязнение почв гербицидами может наблюдаться при внесении завышенных доз препаратов, длительном применении на одном и том же участке (особенно в случае использования персистентных гербицидов), нарушении сроков и технологии внесения (неисправность опрыскивателя, перекрытии соседних полос при прохождении опрыскивателя и т.д.), при аварийных ситуациях.

Охрана почв от загрязнения гербицидами и восстановление плодородия уже загрязненных токсикантами почв требует знания основных аспектов поведения гербицидов в почве, осуществления контроля за остаточными количествами. В настоящее время накоплена значительная информация о поведении гербицидов в почве. Однако постоянное совершенствование ассортимента препаратов, появление высокоэффективных гербицидов нового поколения предполагает проведение исследований по изучению особенностей поведения гербицидов в конкретных почвенно-климатических условиях страны.

6.3.1. Поведение гербицидов в почве

Обычно гербициды вносят с водой путем опрыскивания вегетирующих растений или почвы. В первом случае на растения попадает только 5-30% гербицида, в то время как 70-95% ядохимиката поступает в почву. Во втором случае (при предпосевном или довсходовом опрыскивании) все 100% гербицида попадает в почву. Другие технологии

использования – разбрасывание гранулированных препаратов или их внесение с поливной водой – также приводят к тому, что в почву поступает весь примененный гербицид. В дальнейшем гербициды могут претерпевать в почве различные превращения (рис. 6.3.1).

Несмотря на разнообразие возможных превращений, основными процессами, определяющими поведение гербицидов в почве, являются их адсорбция, разложение и миграция, приводящие к инактивации (детоксикации) гербицида. В природных условиях указанные процессы протекают одновременно, а их разделение возможно только при проведении лабораторных экспериментов. В зависимости от конкретных почвенно-климатических условий и свойств гербицида может наблюдаться преимущественное протекание адсорбции, разложения или миграции гербицида. Тем не менее, инактивация гербицида всегда является суммарным результатом протекания всех указанных процессов.

Адсорбция. При попадании в почву гербициды связываются с органическим веществом почвы или ее глинистой фракцией (Bailey, White, 1964). Оценить отдельный вклад органической и минеральной фракций, образующих единый глино-гумусовый комплекс, чрезвычайно трудно. Кроме того, при содержании в почве нескольких процентов органического вещества органические коллоиды эффективно блокируют минеральные и последние не функционируют как адсорбенты (Келдербенк, 1993). Так как адсорбция гербицида приводит к уменьшению его концентрации в почвенном растворе, то следствием адсорбции гербицида является снижение уровня его токсичности. С другой стороны, связывание гербицида почвенными коллоидами заметно снижает скорость его разложения. В экспериментах с меченым атразином через девять лет после внесения 83% метки ^{14}C все еще находилось в почве, а 50% этого остатка, включая исходное соединение, представляло собой связанное вещество (Carpriel et al., 1985). Показано, что сорбированный атразин

становится менее доступным для микроорганизмов (Соколов, Галиулин, 1987).

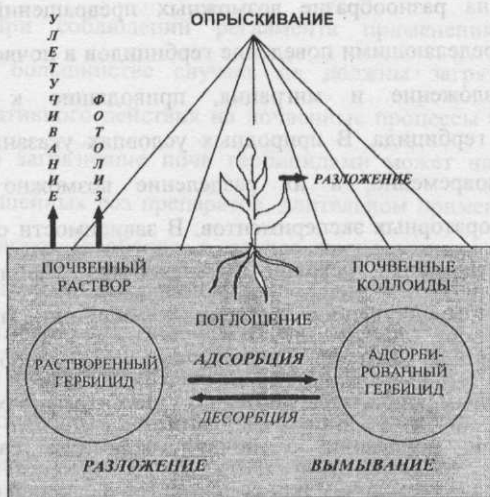


Рис. 6.3.1. Судьба гербицидов в почве

Степень адсорбции гербицида почвой определяется как его собственными свойствами, так и почвенными условиями. Как правило, гербициды со свойствами сильных оснований или с низкой растворимостью связываются почвой в больших, по сравнению с другими гербицидами, количествах. Гербициды со слабоосновными свойствами адсорбируются в умеренных количествах, а со свойствами слабых кислот — незначительно.

Основными почвенными свойствами, определяющими их адсорбционную способность по отношению к гербицидам, являются гранулометрический и минералогический состав, а также содержание органического вещества. Поэтому высокая обеспеченность черноземов, черноземно-луговых почв гумусом (4-12%) с очень высокой степенью

гумификации (содержание углерода ГК от общего содержания углерода составляет более 40%) обуславливает высокую инактивирующую способность этих почв по отношению к гербицидам. С другой стороны увеличение содержания в почве тонкодисперсных минералов, обладающих большой площадью поверхности, также приводит к значительной адсорбции гербицидов. Поэтому для получения одинакового гербицидного действия на почвах тяжелого механического состава требуются большие нормы расхода препаратов.

В адсорбции гербицидов участвуют органическая и минеральная части почвы, однако в большинстве случаев основная роль принадлежит органическому веществу, содержащему большое количество компонентов, способных к различным химическим и физическим взаимодействиям с гербицидами. По данным Соколова и Стрекозова (1970), обладая одинаковой удельной поверхностью в 500-800 м²/г верховой торф сорбировал 92 мг атразина на 1 кг торфа, а монтмориллонит только 4.3 мг/кг. Следует отметить также, что адсорбция гербицидов может зависеть не только от общего содержания органического вещества, но и от доли ГК, ФК и гумина в составе гумуса, т.к. эти компоненты обладают различной адсорбционной способностью. К сожалению, роль отдельных компонентов гумуса в адсорбции и разложении гербицидов изучена недостаточно и данные различных авторов весьма противоречивы. По некоторым данным (Hayes, 1970; Хлебникова, 1974, 1977; Орлов, 1990; Maqueta et al., 1990; Piccolo et al., 1992), наиболее реакционноспособную часть органического вещества почв во взаимодействии с веществами органической природы представляют гуминовые кислоты. Уанг с соавт. (Wang et al., 1990) в своих исследованиях также пришли к выводу, ведущую роль в связывании гербицидов играет высокомолекулярная фракция гумусовых кислот. С другой стороны, Сизов и др. (1990) приводит данные о том, что гербициды сорбируются в первую очередь

мобильными фульвокислотами и лишь затем – остальными фракциями органического вещества.

Адсорбция гербицидов почвой в значительной мере зависит также и от внешних условий, таких как pH, температура, влажность. Так, сухая почва адсорбирует большие количества гербицида по сравнению с влажной. При этом недостаток влаги способствует более прочному поглощению гербицидов. Влияние температуры обусловлено тем, что адсорбция является экзотермическим процессом и поэтому при повышении температуры адсорбция уменьшается. Влияние pH сказывается в том, что в зависимости от уровня кислотности среды могут меняться свойства гербицида. Например, при снижении pH происходит протонирование сим-триазиновых гербицидов, что приводит к увеличению их адсорбции почвой. Известкование, напротив, снижает степень связывания этих гербицидов почвой (Цимбалист, Ладонин, 1979).

Часть сорбированного почвой гербицида может быть необратимо связана компонентами почвы и не экстрагируется обычными методами, используемыми при определении – это так называемые связанные остатки. По данным различных исследователей связанные остатки, например, триазинов составляют 47-57% от примененного количества, содержание связанных остатков глифосата может колебаться от 12 до 95%. Прочно связанные остатки могут быть биологически неактивными, недоступными для растений и биологически активными – способными поглощаться растениями или почвенными микроорганизмами и быть фитотоксичными для чувствительных культур (Khan, 1982).

Существенным количеством связанных остатков гербицидов в почве считают любое количество не экстрагируемых остатков, превышающее 10% от исходного соединения, которые остаются спустя год после внесения препарата. Связанные остатки в почве представлены как исходным гербицидом, так и его метаболитами. Поскольку связанные

остатки не экстрагируются обычными методами, результаты анализов могут показать отсутствие остаточных количеств гербицидов в почве или их следовые количества, в то время как последующие чувствительные культуры испытывают фитотоксическое воздействие. Дело в том, что связанные остатки в почве могут высвобождаться, переходить в подвижные формы становиться доступными для растений, оказывая токсическое действие. Высвобождение связанных остатков происходит под действием деятельности почвенных микроорганизмов, при выпадении значительных количеств осадков и других факторов. Вследствие недостаточной еще изученности особенностей поведения связанных остатков, длительности их сохранения и накопления в почве, могут возникнуть непредвиденные негативные последствия.

Разложение. Разложение гербицидов в почве может происходить как химическим, так и биологическим путем. На поверхности почвы гербициды могут подвергаться разложению под действием ультрафиолета солнечных лучей – фотолизу. Скорость разложения гербицидов в почве зависит от многих факторов, прежде всего, биологической активности почвы, так как большинство гербицидов разлагаются в почве преимущественно биологическим путем. Поэтому все факторы, влияющие на биологическую активность (температура, влажность, содержание органического вещества и др.), в значительной мере определяют скорость разложения гербицидов. Биологическое разложение гербицидов происходит главным образом за счет почвенных микроорганизмов и ферментов; пути биологической деградации многих гербицидов к настоящему времени хорошо изучены. Например, разложение хлорсодержащих алифатических кислот (ТХА, далапон, суффикс, пропанид) под действием микроорганизмов осуществляется с помощью ферментативного катализа – происходит гидролиз и отщепление атома хлора. Разложение феноксиарилкарбоновых кислот (2,4-Д, 2М-4Х)

происходит путем гидрокислирования ароматического ядра и разрушения боковых цепочек (Захаренко, 1990).

В случаях, когда для гербицидов характерна преимущественно химическая деградация, его первой стадией обычно является гидролиз (Сюняев, 1984; Лунев, 1992), приводящий к образованию нефитотоксичной гидроксиформы гербицида. Гидролиз гербицидов ускоряется с повышением температуры и влажности почвы (Лунев, 1992). Повышение уровня кислотности, как правило, также приводит в увеличению скорости гидролиза (там же). В качестве катализаторов гидролиза могут выступать некоторые неорганические катионы (например Al^{3+}), а также гумусовые кислоты почв (Khan, 1978; Овчинникова, 1987).

Среди почвенных факторов, в наибольшей степени определяющих скорость деградации гербицидов, особую роль играет почвенный гумус. Согласно Соколову и Галиулину (1987), роль почвенного гумуса в разложении пестицидов неоднозначна:

- вблизи органоинеральных почвенных частиц наблюдается локальное повышение концентрации микроорганизмов, что способствует разложению пестицида;
- гумусовые кислоты могут выступать в качестве катализаторов химического гидролиза пестицида;
- гумусовые кислоты могут выступать в качестве косубстратов при биodeградации пестицидов;
- связывание пестицида гуминовыми веществами приводит к снижению доли доступного для микроорганизмов пестицида, то есть к снижению скорости биологического разложения;
- химическая трансформация пестицида не происходит, если он адсорбирован органическим веществом;
- комплекс гумус-пестицид может быть более устойчив в окружающей среде, чем свободная форма пестицида.

Овчинникова (1987) также отмечает двойственную роль почвенного гумуса в разложении гербицидов: если на первоначальных стадиях он способствует ускорению деградации, то впоследствии -- замедлению.

Длительность сохранения остаточных количеств гербицидов в почве и связанное с этим фитотоксическое действие на последующие культуры севооборота и загрязнение продукции зависит от свойств самого гербицида, почвенно-климатических условий региона и погодных особенностей данного вегетационного сезона, влияния растений и агротехники. Многолетние данные агрохимической службы России (Лунев, 1992) показывают, что период разложения гербицида на 95% (T_{95}) для 2,4-Д в среднем составлял 87 сут. при колебаниях от 10 до 270 сут.; для симазина аналогичные показатели были 270 и 43-570 сут., соответственно.

На длительность сохранения остаточных количеств гербицидов в значительной мере влияет доза его внесения. В опытах кафедры земледелия (Лебедева и др., 1990) было показано, что при норме расхода, рекомендуемой для дерново-подзолистых почв (2 кг/га), длительность сохранения симазина в изучаемой почве на уровне фитотоксической ПДК (0.01 мг/кг) составляла 13-16 месяцев, при внесении тройной дозы гербицида (6 кг/га) – 37 месяцев. В случае повторных внесений симазина в дозе 2 кг/га содержание остатков симазина в эти же сроки было несколько большим по сравнению с однократным внесением, но не превышало ПДК по общесанитарному показателю (0.2 мг/кг). При повторном применении симазина в дозе 6 кг/га остаточные количества гербицида в почве превышали ПДК в 2-6 раз. Аналогичные данные были получены для атразина. Таким образом, норма расхода изучаемых триазинов 2 кг/га оказалась предельно допустимой для применения на дерново-подзолистой почве, так как при этой дозе почва за один вегетационный период самоочищается от внесенных токсикантов до уровня ПДК. Однако после применения симазина или атразина на этих почвах в севообороте следует на следующий год высевать культуры, устойчивые к триазинам, так как уровень фитотоксической ПДК еще не достигнут.

Приведенные выше данные свидетельствуют, что превышение норм расхода выше рекомендуемых, а также систематическое внесение гербицидов может привести к загрязнению почвы. Тем не менее на почвах с высокой самоочищающей способностью (например красноземы) и в определенных гидрометеорологических условиях (влажные субтропики) инактивация стойких гербицидов, даже примененных в повышенных дозах, может происходить в течение одного вегетационного периода.

Содержание органического вещества, гранулометрический состав почвы, ее окультуренность оказывают влияние на длительность токсического действия гербицидов. В опытах кафедры земледелия (Лебедева и др., 1990) в Подмоскowie на дерново-подзолистой легкосуглинистой сильноокультуренной почве (гумус 3.65, рН 5.8) симазин, внесенный в дозе 3 кг/га спустя 10-12 месяцев оказывал лишь небольшое токсическое действие, в то время как на слабоокультуренной (гумус 1.85, рН 4.2) спустя 12-14 месяцев растения-биоиндикаторы полностью погибли и только через 17-20 месяцев токсичность этой почвы начала заметно снижаться. В вегетационных опытах на торфяной почве токсическое действие симазина (3 кг/га) продолжалось всего 1 месяц, на дерново-подзолистой суглинистой сильноокультуренной почве (гумус 4.31%) – 6 месяцев, слабоокультуренной (гумус 2.91%) – 12 месяцев, а в опыте с песчаными культурами – 20 и более месяцев.

Продолжительность токсического действия гербицидов зависит также от обработки почвы: на вариантах с глубокой вспашкой токсичность была более низкой по сравнению с вариантами, где проводилась поверхностная культивация на глубину 10-12 см. Различия в скорости детоксикации при глубокой вспашке и культивации объясняются тем, что при пахоте гербициды перемешиваются с большим объемом почвы, их концентрация снижается (эффект разбавления) и токсическое действие ослабевает (Лебедева, Шустрова, 1971). Применяя различную обработку почвы,

можно в известной мере регулировать продолжительность токсического действия гербицидов в нужном направлении – несколько сокращая его, либо, наоборот, продлевая (в последнем случае, для борьбы с сорными растениями).

В лабораторно-вегетационных опытах (Лебедева, Шустрова, 1971) было выявлено, что в сухой или стерилизованной почве, а также при низких температурах токсичность гербицидов (симазин, атразин, пропазин и прометрин) сохранялась значительно дольше, чем в нестерилизованной почве при оптимальных влажности и температуре. Кроме того, авторами было показано, что продолжительность токсического действия гербицидов может быть уменьшена путем посева растений на загрязненную почву. Было установлено, что быстрее всего потеря токсичности происходила в почве вариантов, где неоднократно высевалась устойчивая к действию триазинов кукуруза, тогда как в вариантах с посевами чувствительной культуры пшеницы токсичность снижалась значительно медленнее.

Обобщая данные по динамике содержания гербицидов в почве, необходимо отметить, что характер инактивации гербицидов определяется не просто влиянием отдельных метеорологических факторов, а зависит от суммарного совокупного воздействия всех экологических воздействий. При этом почва в течение вегетационного периода по-разному реагирует на одно и то же дозу внесенного гербицида, т.е. почва в данном случае ведет себя как нелинейная нестационарная система, обладающая «памятью» к предшествующим воздействиям (Лебедева и др., 1990).

Как уже говорилось выше, адсорбция и разложение гербицида приводят к детоксикации гербицида, т.е. снижению его фитотоксичности. При этом интенсивность протекания адсорбции и разложения гербицида оценить априорно, опираясь только на данные о почвенных свойствах, практически невозможно. Поэтому оценку токсичности гербицида на конкретной почве обычно проводят с помощью биотестирования.

Полученные результаты служат основой для разработки рекомендаций по применению гербицида на почвах различных типов и выявления почвенных факторов, определяющих уровень токсичности конкретного гербицида.

Нами были проведены исследования токсичности гербицидов атразина, трефлана и харнеса на 9 почвах различных почвенно-географических зон и сельскохозяйственного использования (Анисимова, 1997; Anisimova et al., 1997; Холодов и др., 2000). Биотестирование проводили с помощью экспрессного метода проростков продолжительностью 3 дня (трефлан и харнес) или путем выращивания растений на почве, загрязненной гербицидом, в течение 30 дней (атразин). В качестве тест-культуры использовали растения мягкой пшеницы *Triticum aestivum* (атразин и харнес) и кукурузы *Zea mays* (трефлан). Уровень токсичности гербицидов характеризовали с помощью величины ED50 – концентрации гербицида, вызывающей 50% снижение величины тест-отклика (табл. 6.3.1).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что из изученных гербицидов наиболее токсичным является атразин, ED50 которого составлял 0.3-2.0 мг/кг почвы; наименее токсичным -- харнес, аналогичный показатель для которого колебался в пределах 3-12 мг/кг почвы. Следует отметить также, что единого ряда почв по уровню проявляемой на них токсичности гербицидов составить нельзя, что свидетельствует о том, что токсичность для разных гербицидов определяется различными почвенными факторами. Так, минимальный уровень токсичности атразина был отмечен на черноземах и целинной дерново-подзолистой почве. В то же время, на черноземе обыкновенном и черноземно-луговой почве наблюдали максимальный уровень токсичности харнеса, а на черноземе типичном – трефлана.

Таблица 6.3.1.

Токсичность гербицидов атразина, трефлана и харнеса на различных почвах по данным биотестирования

Почва	ED50, мг/кг почвы		
	атразин	трефлан	харнес
Целинная дерново-подзолистая (П ^ц цел)	0.6	8.0	8
Окультуренная дерново-подзолистая (П ^о ок)	0.3	6.0	5
Культурная дерново-подзолистая (П ^к к)	0.4	1.0	12
Целинная серая лесная (СЛцел)	0.3	5.0	15
Освоенная серая лесная (СЛосв)	0.3	2.5	3
Целинная темно-серая лесная (СЛ ^т цел)	1.1	1.0	10
Чернозем типичный (Ч ^т)	0.7	3.9	10
Чернозем обыкновенный (Ч ^о)	0.9	5.0	3
Черноземно-луговая (Чл)	2.0	6.9	3

Для выявления почвенных факторов, определяющих уровень токсичности изучаемых гербицидов, нами было проведено сопоставление данных по ED50 атразина, трефлана и харнеса с основными свойствами почв (содержание и групповой состав органического вещества, гранулометрический состав, ЕКО, содержание подвижного алюминия и др.). Было установлено, что уровень токсичности атразина определялся главным образом типовой принадлежностью почв и снижался с ростом содержания в почве органического вещества и гуминовых кислот в его составе. В то же время типовая принадлежность почв в целом не играла существенной роли в определении уровня токсичности трефлана. При этом наблюдалось снижение показателя ED50 на почвах, вовлеченных в сельскохозяйственное использование, по сравнению с их целинными вариантами. Сопоставление данных по ED50 харнеса с почвенными характеристиками также показало, что для всего ряда исследуемых почв какой-либо зависимости между уровнем токсичности гербицида и свойствами почв установить не удается. Однако для почв сходного

гранулометрического состава была отмечена тенденция увеличения ED50 с увеличением содержания органического углерода. При этом наиболее ярко эта тенденция была выражена в ряду почв легкого гранулометрического состава. По всей видимости, это свидетельствует о том, что в почвах тяжелого гранулометрического состава связывание харнеса происходит преимущественно с минеральной частью почвы, тогда как для легких почв определяющую роль в этом процессе играет органическое вещество.

В условиях лабораторных экспериментов миграции гербицида за пределы вегетационных сосудов не происходит, поэтому процессами, определяющими уровень его токсичности, являются адсорбция и разложение. Биотестирование по методу проростков продолжительностью не более 3 дней позволяет также не учитывать разложение как процесс, существенно влияющий на детоксикацию гербицида, которая в данном случае определяется адсорбцией. Таким образом, полученные нами данные по токсичности трефлана и харнеса косвенно характеризуют связывающую способность исследуемых почв по отношению к гербицидам. Однако для корректной интерпретации данных, полученных при проведении долгосрочных опытов (атразин) необходимо также контролировать разложение гербицида. Поэтому после завершения эксперимента по изучению токсичности атразина был проведен анализ всех исследованных почв на содержание гербицида и его метаболитов. Как показали результаты, в большинстве случаев в почве после проведения биотестирования обнаруживались остаточные количества только атразина, а его метаболиты практически полностью отсутствовали. Незначительные количества дезизопропил-атразина и дезэтил-атразина были обнаружены только в варианте окультуренной дерново-подзолистой почвы.

Наибольшее содержание атразина (21-35% от внесенного) было

обнаружено в черноземных почвах, наименьшее – в целинной дерново-подзолистой почве (12% от внесенного) (рис. 6.3.2).

Сопоставление высокого содержания атразина в типичном и обыкновенном черноземах и в темно-серой лесной почве с наблюдаемым в этих почвах минимальным уровнем токсичности гербицида может свидетельствовать о переходе атразина в нетоксичную форму в результате связывания почв. С другой стороны, низкий уровень токсичности атразина на целинной дерново-подзолистой почве, характеризующейся самой кислой реакцией среды среди всех исследованных почв и самым низким содержанием гербицида после проведения биотестирования, свидетельствует о том, что детоксикация атразина в значительной степени обусловлена его разложением. Это согласуется с результатами предыдущих исследований, показавших, что в почвах с понижением значения рН происходит усиление кислотного гидролиза атразина с образованием нефитотоксичных производных (Жерни, Кауфман, 1971).

Перемещение. Перемещение гербицидов по профилю почвы тесно связано с их свойствами, свойствами почвы, условиями увлажнения (осадки, поливы). Чем более растворим гербицид, чем меньше он адсорбируется, тем выше скорость его перемещения в почве и тем больше вероятность его попадания в поверхностные и грунтовые воды и загрязнение последних. Растворимость гербицидов влияет на характер его выноса: соединения, растворимость которых в воде превышает 10 мг/л выносятся в основном с водной фазой стока, менее растворимые гербициды сорбируются на почвенных частицах и выносятся преимущественно с твердым стоком.

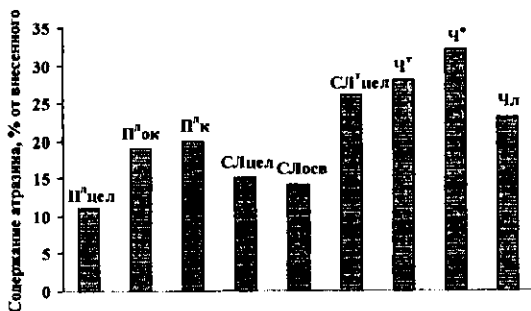


Рис. 6.3.2. Содержание атразина в различных почвах после проведения биотестирования (30 дней) при дозе внесения 0.5 мг/кг. (обозначения почв см. в табл. 6.3.1.)

При изучении миграции 12-ти гербицидов, существенно отличающихся по свойствам друг от друга, в различных почвенно-климатических условиях, максимальное содержание ксенобиотиков обнаружено в верхнем 0-5 (10)- см слое почвы практически во все сроки взятия образцов (Сметник, Спиридонов, 2000). Авторы указывают, что только микроколичества некоторых, наиболее растворимых гербицидов (пиклорам, дикамба), проникли к концу эксперимента на глубину до 70-80 см.

В наших полевых исследованиях (Лебедева и др., 1990) с различными триазиновыми препаратами на дерново-луговой легкосуглинистой почве (гумус 1.2%) наиболее высокое содержание гербицидов отмечено в верхнем (0-5 см) слое почвы (табл. 6.3.2).

В первой половине вегетационного периода миграция гербицида по профилю почвы была незначительной и несколько увеличилась к концу второго месяца после внесения препарата. Но во все сроки наблюдений при норме расхода 2 кг/га гербицид не мигрировал глубже 15 см, а при увеличенной дозе перемещался и в более глубокие слои. Аналогичные результаты получены также в опытах с атразином и прометрином.

Следует отметить, однако, что при высоких нормах расхода, в

случаях многолетнего применения персистентных препаратов, при поливах и в определенных почвенных (песчаные или малогумусные почвы) и гидрометеорологических условиях возможно проникновение даже сравнительно малоподвижных гербицидов в глубокие горизонты и подземные воды (Овчинникова, 1987; Лебедева и др., 1990). В наших опытах (Лебедева, Шустрова, 1971) во влажный 1980 г. атразин вымывался из верхнего слоя настолько интенсивно, что в слоях 5-10 и 10-15 см его концентрация спустя три месяца после внесения была выше, чем в слое 0-5 см.

Таблица 6.3.2.

Средние многолетние данные по динамике и перемещению симазина в дерново-луговой легкосуглинистой почве.
Звенигородская биостанция МГУ, 1978-1982 гг.

Симазин, кг/га	Глубина взятия образца, см	Содержание симазина, мг/кг воздушно-сухой почвы						
		Время после внесения гербицида, дни						
		5	15	30	60	90	120	365
2 кг/га	0-5	1.59	1.96	1.27	0.54	0.40	0.12	0.12
	5-10	0.01	0.08	0.05	0.22	0.16	0.19	0.02
	10-15	0.02	0.01	0.01	0.03	0.05	0.07	0.04
	15-20	0	0	0	0	0	0	0
6 кг/га	0-5	4.44	6.25	5.66	4.36	3.65	2.07	0.24
	5-10	0.07	0.20	0.13	0.41	0.53	0.66	0.28
	10-15	0.05	0.06	0.04	0.11	0.47	0.38	0.58
	15-20	0	0	0.03	0.07	0.19	0.20	0.24

Так как в более глубоких слоях почвы гербициды разлагаются значительно медленнее, нежели в верхних горизонтах, что связано с меньшим содержанием гумуса и более низким уровнем микробиологической деятельности, то в случаях миграции гербицидов в глубокие слои возможно нежелательное накопление их остатков в почве.

В колоночных опытах (Лебедева, Шустрова, 1971) было установлено, что при имитации 200 мм осадков (примерная норма за вегетационный период) симазин на торфе и глине не перемещался ниже 5 см, в дерново-подзолистой среднесуглинистой почве проникал на глубину до 15 см, а в песке гербицид полностью вымывался ниже 20 см и промывные воды были токсичными для растений-биотестов. В таком же опыте с прометрином гербицид на торфе и глине мигрировал до глубины 7 см, в дерново-подзолистой почве до 20 см, а в песке глубже 20 см. Более интенсивное перемещение прометрина, по-видимому, связано с его большей растворимостью (48 мг/л) по сравнению с симозином (5 мг/л). В то же время при имитации 100 мм осадков симазин в дерново-подзолистой почве перемещался до глубины 10 см, а при режиме увлажнения 50, 25 и 12.5 мм осадков, токсикант не перемещался ниже 5 см.

Свойства почвы даже в пределах небольшого участка могут существенно различаться в разных точках (Дмитриев, 1983). Изучение пространственной неравномерности перемещения гербицидов, показало, что миграция триазинов происходит в разных точках делянки очень неравномерно. Спустя 15 дней после внесения содержание симазина в слое 5-10 см колебалось от 0.27 до 2.17, при среднем арифметическом индивидуальных образцов 0.87 мг/кг (20 точек). Значительная неравномерность миграции токсиканта наблюдалась также в сроки 30, 60 и 90 дней после внесения препарата. Неравномерность перемещения гербицидов по профилю почвы в разных точках поля может создать угрозу загрязнения грунтовых вод за счет локального проникновения токсиканта в глубокие слои почвы.

На склонах, подверженных эрозии может наблюдаться смыв гербицидов и аккумуляция их в нижних частях склона (Atkinson, Allan, 1976; Либерштейн и др., 1979; Браукила, Риликшене, 1983; Лебедева и др., 1990). Это обстоятельство является важной экологической проблемой, так

как смытый гербицид может попасть в водосмы и далее включиться в биологический круговорот.

Изучение смыва гербицидов по склону было проведено нами в Молдавии (Лебедева и др., 1990) на южном черноземе среднесуглинистом на лессовидных породах (гумус 5.5) на склонах различной крутизны. На полях с крутизной склона 1° , 3.5° , $6-7^\circ$ и $8.5-9^\circ$ был внесен симазин 3.6кг/га; на склоне крутизной 4° внесен прометрин 2 кг/га. Как видно из данных, приведенных в табл. 6.3.3, на участке с очень незначительным уклоном ($0.5-1^\circ$) смыв симазина практически отсутствует. Некоторую пестроту распределения симазина по участку можно объяснить неравномерностью внесения препарата и факторами микрорельефа.

На склонах с крутизной 3.5° и более наблюдался значительный смыв гербицида. В средней части склона в шести случаях из восьми наблюдали более высокое (в 1.8-3.1 раза) содержание симазина в слое 0-10 см по сравнению с верхней частью склонов. И только в двух случаях содержание симазина в верхней и средней частях склона были близкими по значению.

Содержание симазина в нижней части склона через 60 дней после внесения гербицида было в 4-8 раз, а в срок 120 дней в 4-20 раз большим по сравнению с содержанием симазина в верхней части склона. Причем наибольший смыв гербицида наблюдался на самом крутом склоне ($8.5-9^\circ$). В опыте с прометрином в нижней части склона содержание гербицида в эти сроки было в 1.8-5.5 раз более высоким по сравнению с верхней частью склона.

Содержание симазина в слое 10-20 см к концу вегетационного периода составляло не более 7-10% от содержания гербицида в верхнем 0-10 см слое. Таким образом, миграция по профилю почвы была незначительной, но абсолютные значения содержания гербицида в слое 10-20 см также увеличивалась в средней и нижней части склона.

Таблица 6.3.3.

Содержание гербицидов в почве на склонах различной крутизны (мг/кг)

Время после внесения гербицида, дни	Часть склона	Симазин				Прометрин
		Крутизна склона, град.				
		0.5-1	3.5	6-7	8.5-9	4
60	Верхняя	2.02	1.00	0.40	1.16	0.55
	Средняя	1.79	1.83	1.06	1.05	0.44
	Нижняя	2.01	4.09	3.56	5.45	1.01
130	Верхняя	0.78	0.40	0.04	0.11	0.02
	Средняя	0.83	0.80	0.11	0.35	0.04
	Нижняя	0.66	1.63	0.37	2.20	0.11

У подножья склона крутизной 3.5° было русло пересохшего к концу вегетационного периода ручейка, по которому происходил сток талых и дождевых вод со всего поля в расположенный ниже небольшой пруд. По всему руслу ручейка обнаружено высокое содержание симазина, особенно в нижней, ближайшей к пруду части (9.14 и даже 13.08 мг/кг), а пруд используется как место водопоя для сельскохозяйственных животных.

Таким образом, даже гербициды, имеющие низкую растворимость, достаточно интенсивно передвигаются вниз по склону, накапливаясь у подножья, и могут попадать в водосмы. Важнейшим фактором, определяющим интенсивность смыва, является крутизна склона, а также количество и характер выпадения осадков, норма расхода препарата.

6.3.2. Охрана почвы от загрязнения гербицидами

Эффективность гербицидов в борьбе с сорной растительностью подтверждена отечественной и мировой практикой земледелия. Так, сокращение объема применения гербицидов в России за последние 7 лет с 32 до 17 млн. га привело к удвоению потерь от сорняков (Захаренко, 1998). Однако в настоящее время все большее внимание уделяется недостаткам данного метода борьбы с сорняками, наиболее серьезным из которых является накопление гербицидных остатков в почве вследствие

их персистентности. Для предотвращения возможного загрязнения почв гербицидами в настоящее время рекомендуются следующие предупредительные меры:

- Строгое соблюдение регламентов применения препаратов (норма расхода, сроки, технология внесения).
- Совершенствование ассортимента гербицидов – применение менее опасных, с низкой степенью токсичности препаратов, замена персистентных гербицидов на быстро разлагающиеся в почве.
- Чередование гербицидов различных по длительности токсического действия и механизмам действия на сорные растения.
- Совершенствование технологии внесения (ленточное, точечное внесение и др.).
- Правильное обустройство мест заправки, мойки и стоянок опрыскивателей; строгое соблюдение мер безопасности при транспортировке и хранении гербицидов.
- Контроль за остаточными количествами гербицидов в почве и сельскохозяйственной продукции.
- Применение интегрированных систем защиты растений, предусматривающих сочетание химических и агротехнических мер борьбы с сорняками.
- Повышение квалификации специалистов по защите растений и охране окружающей среды от загрязнения.

Несоблюдение указанных мер (завышение норм расхода, использование неисправных опрыскивателей, неучет погодных условий и рельефа местности и др.) при применении гербицидов может приводить к загрязнению почв. В результате, повреждение культурных растений, возделываемых на поле, где применялись гербициды, может происходить

через один или более вегетационных периодов после непосредственного их внесения. Описанное явление обусловило возникновение проблемы детоксикации остаточных количеств гербицидов, которая по мере возрастания масштаба и ассортимента применяемых гербицидов приобретает все большую актуальность и важность. Решение данной проблемы требует интенсивного поиска эффективных и надежных способов детоксикации почвы, которые позволили бы устранить фитотоксичность гербицидных остатков. При этом результативность такого поиска будет во многом определяться уровнем знаний о процессах миграции, трансформации гербицидов в почвенной среде и их возможных способах поступления в растения.

В настоящее время применяют следующие способы по восстановлению загрязненных гербицидами почв:

I. Снижение концентрации свободного гербицида в пахотном слое.

- Внесение высоких доз органических удобрений, торфа и других органических материалов с высокой степенью поглощательной способности.
- Применение активированных углей (АУ), цеолитов и препаратов на их основе.
- Использование химических соединений, являющихся катализаторами или индукторами различных процессов разложения гербицидов.
- Глубокая вспашка с оборотом пласта, снижающая концентрацию остатков гербицидов в пахотном слое.
- Проведение промывных поливов на загрязненных участках; особое внимание в этом случае должно уделяться мерам, направленным на предотвращение загрязнения грунтовых вод.

II. Защита культурных растений.

- Применение антидотов – химических соединений, способных обезвреживать попавшие в растения токсические вещества.
- Инкрустация семян культурных растений комплексными полифункциональными препаратами (копранги), содержащих набор фунгицидов, инсектицидов, физиологически активных веществ и антидотов. Антидоты добавляются для предотвращения фитотоксического действия остатков гербицидов на семена и проростки культурных растений.
- Правильный подбор культур севооборота, размещение на загрязненных участках культурных растений, устойчивых к данному гербициду.

Среди указанных способов по восстановлению загрязненных гербицидами почв путем снижения концентрации последних наиболее распространенными и доступными являются методы, основанные на внесении различных сорбентов. Многочисленными исследователями доказана эффективность использования с этой целью АУ, цеолитов, торфов, и сорбентов на их основе. Спиридонов с соавт. (2000) сообщили, что разработанные ими сорбенты-детоксиканты Агрсорб-1Г (препарат на основе чистого промышленного АУ) и Агрсорб ЦГ (препарат аналогичного типа с включением в его состав цеолита) в дозах 100-200 кг/га эффективно восстанавливали плодородие дерново-подзолистых почв, загрязненных остатками гербицидов различных классов (хлорсульфурон, имазетапир, дикамба, трифлуралин, ацетохлор).

В трехлетних опытах кафедры земледелия МГУ (Пильщикова и др., 1991) на дерново-подзолистой почве на вариантах, где для имитации загрязнения почвы был внесен симазин в дозе 1 кг/га, часть растений белокочанной капусты полностью погибла, уцелевшие растения имели

угнетенный вид и мелкие кочаны. Урожай на этих вариантах колебался в пределах 140-154 ц/га, в то время, как на контроле урожай достигал 386-441 ц/га. Внесение АУ в дозе 100-200 кг/га полностью снимало токсическое действие симазина и приводило к повышению урожая капусты до 398-446 ц/га. При этом концентрация симазина была примерно одинакова на вариантах без АУ и с его внесением, т. е. уровень токсичности симазина уменьшался за счет его сорбции АУ, а не разложения гербицида.

В лабораторных и полевых опытах (Старостина, Лебедева, 1994) было изучена возможность использования природных цеолитов для детоксикации почв, загрязненных атразином, симазинном и пропазином. Установлено, что цеолит обладает высокой сорбционной способностью: 83-93% от общего количества сорбированных триазинов закрепляется цеолитом и становится недоступным для растений. Внесение 10-20 т цеолита на дерново-подзолистой почве обеспечивало защиту чувствительных культурных растений при достаточно высоком содержании триазинов в почве (1 кг/га). Использование цеолита для детоксикации почв ограничено необходимостью внесения высоких доз и дороговизной перевозок. Однако на полях вблизи цеолитных месторождений, а также на небольших особо ценных участках (сады, питомники) использование цеолита для восстановления плодородия загрязненных почв вполне возможно.

Нами также была исследована возможность использования различных торфов для восстановления почв, загрязненных атразином и хлорсульфувроном (Филиппова и др., 1997). Внесение торфов осуществляли в дозах 10-80 т/га. Было показано, что при концентрациях гербицидов, вызывающих снижение биомассы тест-культуры не более, чем на 20%, внесение торфа в дозе 40 т/га приводит к полному снятию токсического эффекта гербицидов. Для атразина было установлено, что

даже при его экстремально высоких концентрациях (снижение биомассы растений в варианте с внесением гербицида составляло 80% по сравнению с контролем), его токсическое действие может быть полностью нивелировано путем внесения торфа в дозе 80 т/га. На основании проведенных экспериментов были выявлены свойства торфов, определяющие их детоксицирующую способность по отношению к изученным гербицидам. Было показано, что для детоксикации почв, загрязненных атразином и хлорсульфуоном, предпочтительнее использовать торфа высокой степени разложения (более 50%) с низким содержанием зольных элементов (менее 10%). При этом инактивация атразина более интенсивно происходит при внесении кислых торфов, что объясняется, по-видимому, оптимизацией условий для связывания и разложения атразина при снижении уровня pH в почве. При проведении детоксикации почв, загрязненных хлорсульфуоном, следует использовать более влажные торфа с целью улучшения условий для физической адсорбции хлорсульфуона поверхностью торфа.

Возможность использования препарата активированных гумусовых кислот (АГК) – продажного препарата гумусовых кислот угля («Спецбиотех», Москва) исследовали на примере гербицидов атразина и диурона на трех дерново-подзолистых почвах, различающихся главным образом содержанием органического вещества и pH (Холодов, 1998; Куликова, 1999). Результаты экспериментов показали, что дозы препарата 100-150 мг/кг почвы приводили к практически полному снятию токсического эффекта атразина и диурона на всех почвах. Исключение составила дерново-подзолистая почва, характеризующаяся щелочной реакцией почвенного раствора. В условиях этой почвы наблюдали лишь незначительное снижение уровня токсичности диурона. По-видимому, это связано с тем, что степень связывания диурона с гумусовыми кислотами существенно снижается при повышении pH среды. Необходимо также

отметить, что наименьшая эффективность препарата АГК как детоксиканта атразина отмечалась на дерново-подзолистой почве с максимальным содержанием органического вещества. Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что внесение препарата АГК способствует снижению уровня токсичности атразина и диурона, однако величина наблюдаемого эффекта детоксикации может в существенной степени зависеть от почвенных условий, прежде всего, от исходного содержания органического вещества и рН почвы.

В связи с тем, что вопрос о дальнейших превращениях обратимо связанных токсикантов в природе до сих пор остается нерешенным, чрезвычайно перспективным являются методы, направленные на усиление процесса разрушения гербицидов или их ковалентное связывание с органическим веществом почв с потерей химической индивидуальности и полной инактивацией. Существует гипотеза, что различные ксенобиотики, имеющие в своем составе ароматические соединения, могут включаться в структуру гумуса по механизму окислительного связывания (Bollag, Mayers, 1992) – одному из наиболее важных процессов гумусообразования. (Кононова, 1967; Александрова, 1980; Орлов, 1992). Этот процесс катализируется ферментами-оксидоредуктазами – пероксидазой и полифенолоксидазой (Гулько, Хазиев, 1992). Таким образом, внося в почву вещества, являющиеся субстратами для оксидоредуктаз, можно ускорить процесс вовлечения ряда гербицидов в окислительное связывание. Для проверки данного предположения нами была исследована возможность использования пирокатехина, являющегося субстратом одновременно для пероксидазы и полифенолоксидазы (Berry, Boyd, 1985), для детоксикации дерново-подзолистой почвы, загрязненной диуроном (Холодов и др., 1998). Результаты эксперимента показали, что внесение пирокатехина в дозе 1.65 мг/г почвы, снимает токсическое действие диурона в дозе 0.2 кг/га. Это

свидетельствует, по-видимому, о том, что данный способ детоксикации является перспективным и нуждается в дальнейшей разработке.

Таким образом, используя существующие методы восстановления почв можно снизить или полностью устранить негативное действие гербицидов для последующих культур севооборота и предотвратить поступление токсикантов в сельскохозяйственную продукцию. Однако очевидно, что оптимальным решением проблемы загрязнения почв гербицидами является их грамотное применение, позволяющее избежать отрицательных последствий для окружающей среды. С этой точки зрения наиболее перспективным является их точечное применение, предусматривающее дифференцированное внесение с учетом уровня засоренности конкретного участка посевов.

6.4. Изменение свойств почв под влиянием нефтяного загрязнения

В районах интенсивной нефтедобычи в течение последних десятилетий произошло значительное ухудшение состояния окружающей природной среды, обусловленное в том числе и деградацией почвенного покрова. В значительной мере это связано с загрязнением почв, которое происходит практически на всех стадиях технологического процесса нефтедобычи в результате разливов нефти и нефтесодержащих продуктов (подтоварной воды, промывочной жидкости), сильно минерализованных пластовых вод, химреагентов, выбросов продуктов сгорания. Негативное воздействие нефтедобычи обусловлено как непосредственной деградацией почвенного покрова на участках разлива нефти, так и воздействием ее компонентов на сопредельные среды (растительность покров, поверхностные и грунтовые воды, животный мир), вследствие чего продукты трансформации нефти обнаруживаются в различных объектах биосферы (Hostettler et al., 1992; Ganster, Bonnevie, Gillis, Wenning, 1993). Между тем, несмотря на чрезвычайную остроту