

УДК 631.42+628.516]:632.954+621.039.85

## ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПОЛЕВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕГРАДАЦИИ <sup>14</sup>C-2,4-Д В ПОЧВАХ

Л. Г. КРЕТОВА, В. В. РАЧИНСКИЙ, А. Д. ФОКИН, В. А. БОРЗИЛОВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии и кафедра почвоведения)

Фенилоксикарбоновые соединения, в частности 2-4-дихлорфеноксикусная кислота и ее производные, более 30 лет широко применяются в качестве гербицида в посевах зерновых, кукурузы и других культур. При их обработке 2,4-Д не менее половины используемого препарата попадает в почву, отсюда понятна актуальность изучения его поведения в этой среде и прежде всего деградации гербицида. Под деградацией гербицида в почвах подразумевается вся совокупность процессов, приводящих к исчезновению его из почвы.

Широкое применение в сельском хозяйстве 2,4-Д связано с высокой гербицидной эффективностью, сравнительно низкой токсичностью, а также с небольшой персистентностью этого соединения. Разложение 2,4-Д обычно ограничивается одним вегетационным периодом, однако в течение этого срока наблюдаются широкие колебания в зависимости от конкретных условий — от 10—20 дней до нескольких месяцев [3]. Скорость разложения гербицида зависит от свойств почвы — кислотности, содержания органического вещества, активности микрофлоры.

Основная роль в разложении фенилоксикарбоновых кислот в почве, как правило, отводится почвенным микроорганизмам, что подтверждается снижением скорости разложения гербицида при стерилизации почвы, повышением интенсивности разложения при благоприятных для жизнедеятельности микроорганизмов условиях, наличием лаг-периода, характерного для микробиологических процессов.

В экспериментальных исследованиях принимали участие Труонг Динь Ханг, Т. А. Хегай и Е. А. Демченко.

Выделены микроорганизмы, способные разлагать 2,4-Д. Среди них имеются бактерии, грибы и актиномицеты. Часть этих микроорганизмов использует хлорфеноксикусные соединения как единственный источник углерода, часть — окисляет 2,4-Д только при наличии других субстратов (т. е. в условиях кометаболизма). Кроме того, данные микроорганизмы можно разделить на 2 группы по способности разлагать молекулу 2,4-Д: 1) разлагают полностью — деструкторы; 2) частично трансформируют вещество — трансформаторы. Полное разложение молекул обеспечивается в условиях «коменсализма», в микробной популяции, когда одни организмы начинают, другие — продолжают, третьи — завершают разложение. Подробно вопросы о микробиологическом разложении 2,4-Д, пути метаболизма, микроорганизмы, участвующие в разложении гербицида, и другие рассмотрены в работе [5].

Деградация фенилоксикарбоновых кислот зависит от химического воздействия компонентов почвенного раствора, содержания органического вещества в почве, а также от условий гидролиза.

Органическое вещество почвы может оказывать двоякое воздействие на скорость разложения хлорфеноксикусных соединений. С одной стороны, в почве, богатой органическим веществом, деятельность микроорганизмов может быть более активной, наличие в нем функциональных групп способствует разложению гербицида. С другой стороны, за счет сорбции органического вещества снижается доступность гербицида микроорганизмам, что ведет к увеличению периода его разложения. Так, в торфяных почвах скорость распада 2,4-Д была ниже, чем в дерново-подзолистых [2]. В серии лабораторных опытов с почвами различной гумусированности было установлено [7], что в наиболее богатой органическим веществом почве (3,8 %) 90 % внесенного 2,4-Д разлагается в течение длительного периода — до 25 сут, в наименее гумусированной (0,65 %) такое же количество гербицида — за 6 сут.

Кроме того, разложение фенилоксикарбоновых кислот во многом определяется температурой, влажностью и другими факторами, способными ускорять химические и микробиологические процессы. Известно, что 2,4-Д разлагается под действием ультрафиолетового излучения. Идентифицированы многие продукты фоторазложения 2,4-Д, в том числе оксикислоты, хлорфенолы, вещества, близкие по своим свойствам к гумусовым кислотам [6].

Однако все исследования фоторазложения 2,4-Д проводились в лабораторных условиях. Поэтому наряду с тем, что факт разложения 2,4-Д под действием света доказан, количественная оценка этого процесса по отношению к общим потерям еще не дана. То же самое можно сказать об исследованиях роли микроорганизмов в разложении 2,4-Д.

Важной составляющей деградации — общего процесса исчезновения — 2,4-Д из почвы является поступление препарата в растения. Поглощение гербицида растениями из почвы достигает значительных размеров, и это следует учитывать при прогнозировании поведения его в почве.

Таким образом, деградации 2,4-Д в почве — это совокупность нескольких процессов, наиболее важными из них являются: деятельность микроорганизмов, химическое разложение гербицида, разложение его под действием света и других физических факторов, поглощение и метаболизация растениями и др. Представляется интересным выделить указанные процессы и оценить вклад их в общие потери гербицида из почвы.

В настоящей работе наряду с попыткой количественно оценить вклад микроорганизмов в потери 2,4-Д из почвы изучается изменение скорости разложения гербицида в зависимости от содержания органического вещества в почве. Сопоставлялись результаты натурных опытов и модельных лабораторных, проведенных в контролируемых условиях на тех же почвах, что позволяло получить наибольшую информацию. Благодаря использованию в экспериментах  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д с меткой в

карбоксильной группе можно было проследить за судьбой карбоксильного углерода.

## Материалы и методы

Изучалась деградация 2,4-Д в дерново-подзолистой песчаной почве и обыкновенном черноземе. Содержание гумуса в дерново-подзолистой и черноземной почве составляло соответственно 2,0 и 5,6 %,  $\text{pH}_{\text{вод}}$  — 5,7 и 6,9. Образцы почвы отбирали из пахотного горизонта (0,25 см). Для лабораторных опытов почву высушивали до воздушно-сухого состояния, просеивали через сито 2 мм. Почву стерилизовали (в стерильных вариантах) путем внесения азотнокислой ртуты в количестве 50 мг на 100 г, затем почву увлажняли и оставляли на несколько суток. Микробиологический контроль, который проводили до и после стерилизации, а также в течение опыта и в конце его методом посева на плотные питательные среды [1], показал достаточную степень стерильности почвы.

В опытах использовали 2,4-дихлорфеноксикусиную кислоту, меченую  $^{14}\text{C}$  в карбоксильной группе ( $^{14}\text{C}$ -2,4-Д), поставляемую Всесоюзным объединением «Изотоп».

Безусловно, такое положение метки ограничивает возможности использования этого соединения в исследованиях метаболизма 2,4-Д. Однако применение вещества, меченого таким образом, в наших экспериментах представляется вполне правомерным, поскольку деградация 2,4-Д в почве ведет к декарбоксилированию молекулы, при этом в качестве промежуточных продуктов образуются хлорфенолы, хлоранизолы [3, 7] и выделяется  $\text{CO}_2$ , а измеряемая в почве активность  $^{14}\text{C}$  соответствует содержанию в ней  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д [7].

Для измерения радиоактивности  $^{14}\text{C}$  в почве, которое проводили на жидкостном сцинтилляционном счетчике с использованием жидкого сцинтилляционного раствора ЖС-8 (изготавливаемого Харьковским заводом химреактивов), навеску почвы (100—200 мг) помещали в виалу с жидким сцинтиллятором.  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, содержащаяся в почве, экстрагировалась благодаря наличию в нем органического растворителя (диоксана). Экстрагированное меченое вещество равномерно распределялось по всему объему сцинтиллятора, что обеспечивало достоверность измерений. Для измерения активности в жидких образцах аликвотную часть

раствора помещали в счетную виалу с жидким сцинтиллятором.

Методика постановки лабораторного опыта состояла в следующем. В колбу на 250 мл помещали 30 г почвы. Высушенную почву доводили до влажности 60 % от полной полевой влагоемкости, стерилизовали (в стерильных вариантах) и вносили в нее 0,1 мг  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д. Колбы герметически закрывали пробкой с двумя отводами, через которые регулярно (через 1—2 сут) прокачивали с помощью компрессора воздух, очищенный от  $\text{CO}_2$ . Вытесняемый из инкубационной колбы воздух, содержащий  $^{14}\text{CO}_2$ , пропускали через сосуд с 1 н.  $\text{KOH}$ . Об активности выделяющейся  $^{14}\text{CO}_2$  судили по активности  $^{14}\text{C}$  в щелочном растворе. Инкубационные колбы были помещены в термостат, где поддерживалась температура 28°. Кроме того, через определенное время измели активность в почве.

В микрополевых опытах подготовленную дерново-подзолистую почву (75 г) помещали в пластмассовые цилиндры с сетчатым дном и в верхний слой почвы вносили  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д (0,5 мг). Цилиндры устанавливали на опытной площадке так, чтобы их поверхность совпадала с поверхностью почвы. Для отбора образцов через заданные промежутки времени из двух цилиндров каждого варианта вынимали почву, разделяя ее на три слоя: 0—1 см, 1—5 и 5—10 см. Почву из каждого слоя перемешивали и в аликвотной части радиометрически определяли содержание  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д.

В лабораторном и микрополевых опытах изучалось распределение остаточной активности между минеральными и различными органическими компонентами почвы через 140 сут после внесения в почву  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д. Для этого почву, в которой инкубировали  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, в конце опыта обрабатывали по методикам, принятым для выделения и разделения органического вещества [4]: промывка ее 0,1 н.  $\text{HCl}$ , извлечение органического вещества из почвы 2 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  и разделение его центрифугированием и пересаждением  $\text{HCl}$  на коллоидные остатки, гуминовые кислоты и фульвокислоты. На всех этапах разделения проводили радиометрическое измерение активности  $^{14}\text{C}$  в каждой фракции.

## Результаты и обсуждение

В лабораторном опыте при постоянных влажности и температуре и отсутствии прямого солнечного света изучалась скорость деградации 2,4-Д в дерново-подзолистой и черноземной почве в стерильном и нестерильном вариантах. Результаты измерения  $^{14}\text{C}$  в почве представлены на рис. 1. Скорость деградации 2,4-Д при подавлении микробиологической деятельности в почве снижается (рис. 1). Если из нестерильной почвы половина меченого углерода исчезала за 6—7 сут, то из стерильной черноземной — за 16—17 сут, а из стерильной дерново-подзолистой — примерно за 30 сут. Через 140 сут в нестерильной почве осталось около 5 % исходной активности  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, в стерильной дерново-подзолистой — 38,5, в стерильном черноземе — 20,6 %.

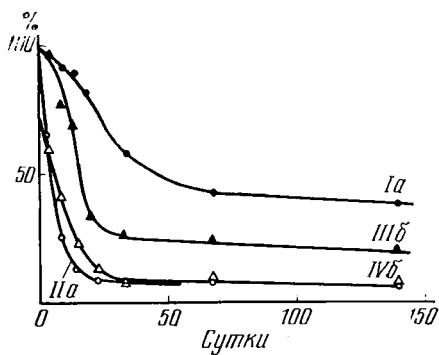


Рис. 1. Кинетика деградации  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д (% от исходной активности  $^{14}\text{C}$ ) в дерново-подзолистой (а) и черноземной (б) почве в лабораторном опыте.

I, III — стерильная почва; II, IV — нестерильная почва.

В нестерильных вариантах скорость разложения 2,4-Д в обеих почвах практически одинаковая (рис. 1, II и IV). В стерильных вариантах разница в интенсивности разложения гербицида значительная. В черноземной почве при тех же условиях инкубации скорость деградации 2,4-Д больше, чем в дерново-подзолистой. Так, за первые 20 дней интенсивность деградации гербицида в черноземной почве была в 2—3 раза выше, чем в дерново-подзолистой. По-видимому, органическое вещество почвы способствует химической трансформации 2,4-Д (стерильные варианты). Через 140 сут к концу инкубации в дерново-подзолистой почве оставалось около 40 %, а в черноземе — около 20 % активности  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, внесенной в почву.

Деградация  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д в почве фиксировалась также по количеству выделяющейся  $^{14}\text{CO}_2$  (рис. 2). На рис. 2 видно, что микробиологическое разложение играет важную роль в деградации 2,4-Д. Это подтверждается данными о потерях активности  $^{14}\text{C}$  из почвы (табл. 1).

Более частые измерения активности выделяющейся  $^{14}\text{CO}_2$ , чем активности  $^{14}\text{C}$  в почве, позволили обнаружить наличие в кинетике деградации  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д в нестерильной почве лаг-периода (2—4 сут), необходимого для адаптации микроорганизмов к гербициду. При этом лаг-период в черноземной почве более растянут, чем в дерново-подзолистой, что можно объяснить не только адаптацией, но и большей сорбцией гер-

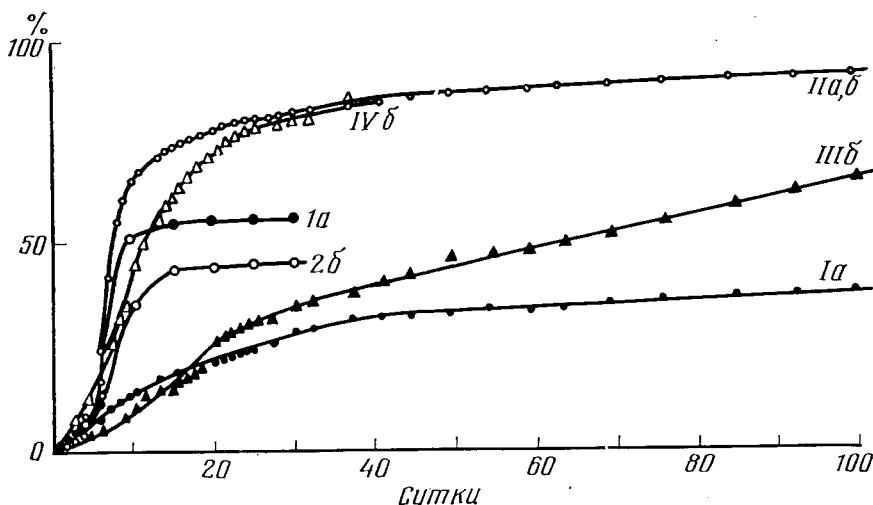


Рис. 2. Кинетика выделения  $^{14}\text{CO}_2$  при деградации  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д (% от исходной активности) в дерново-подзолистой (а), черноземной (б) почве и за счет микробиологического разложения (1а и 2б).

Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

Таблица 1

Оценка роли микробиологического фактора в деградации  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д

Период инкубации, сут	Потери $^{14}\text{C}$ от исходной активности $^{14}\text{C}$ в дерново-подзолистой почве, %		Доля* микробиологического фактора	Потери $^{14}\text{C}$ от исходной активности $^{14}\text{C}$ в черноземной почве, %		Доля* микробиологического фактора
	стерильная (I)	нестерильная (II)		стерильная (III)	нестерильная (IV)	
6	7,9	25,1	0,66	5,4	18,4	0,72
10	15,0	66,5	0,77	10,7	46,7	0,77
15	19,3	75,5	0,74	17,3	62,7	0,72
20	21,8	79,2	0,72	26,2	73,0	0,60
25	25,1	81,7	0,69	31,6	79,0	0,60
30	28,2	83,4	0,67	35,1	81,9	0,57

\* За единицу приняты общие потери  $^{14}\text{C}$  из почвы в варианте I и IV в каждый заданный срок.

бицида в черноземе, в результате доступность препарата микроорганизмам временно ухудшается. В стерильных условиях выделение  $^{14}\text{CO}_2$  было более интенсивно также в черноземе.

В стерильных вариантах (I и III) наблюдался полный баланс  $^{14}\text{C}$ , т. е. потери меченого углерода из почвы компенсировались выделяющейся  $^{14}\text{CO}_2$ . Это свидетельствует о достоверности радиометрических измерений (сходимость показателей баланса активности).

В стерильных вариантах такого баланса установить не удалось (попыткам, из-за потерь  $^{14}\text{CO}_2$ ), несходимость баланса активности составила 10—20 %. Несмотря на это, можно утверждать, что углерод, освободившийся при декарбоксилировании 2,4-Д, выделяется в виде  $\text{CO}_2$  (поскольку в опытах использовалась  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, меченая в карбоксильной группе).

На основании результатов лабораторного эксперимента можно приблизительно оценить долю микробиологического разложения в общих потерях 2,4-Д из почвы, если считать, что стерилизация полностью подавляла деятельность микроорганизмов и не влияла на другие процессы, ведущие к деградации гербицида. Кроме того, в этом опыте было исключено влияние прямого солнечного света, так как инкубационные колбы с почвой постоянно находились в темноте. Следовательно, можно принять, что в разложении гербицида в нестерильных вариантах (II и IV) принимают участие два процесса: микробиологический и химический. В вариантах I и III (стерильная почва) микробиологический процесс исключен и различия между вариантами I и III, II и IV в первом приближении можно принять за вклад микробиологического фактора в общую деградацию гербицида.

По данным табл. 1 можно судить, какую долю общих потерь составляет микробиологическое разложение в каждый из сроков отбора. Для обеих почв доля этого процесса (в лабораторных условиях) составляет 60—70 %. При графическом изображении микробиологического разложения (рис. 2, 1 и 2) четко виден лаг-период (2—4 дня). За ним следует период бурного микробиологического разложения, затем вклад микробиологического процесса в общие потери несколько снижается (табл. 1) и усиливается роль химического разложения. Интересно отметить, что в черноземной почве доля микробиологического разложения в общих потерях 2,4-Д меньше, чем в дерново-подзолистой. Возможно, как указывалось выше, большая сорбция черноземом гербицида делает его менее доступным микроорганизмам. Поскольку общие потери 2,4-Д в обеих почвах в нестерильных вариантах практически одинаковы, то в черноземе более интенсивно химическое разложение, которому способствует накопление органического вещества в почве.

Таблица 2

Распределение остаточной активности  $^{14}\text{C}$  карбоксильной группы  $^{14}\text{C}-2,4\text{-Д}$  между компонентами почвы (в числителе — % суммарной остаточной активности  $^{14}\text{C}$  в почве, в знаменателе — % внесенной в почву активности  $^{14}\text{C}-2,4\text{-Д}$ )

Почва	Суммарная остаточная активность	0,01 н. HCl	Коллоидная фракция	Гуминовые кислоты	Растворы фульвокислот	Минеральная часть почвы
<b>Дерново-подзолистая:</b>						
стерильная	100 38,5	$37,1 \pm 1,6$ 12,2	$0,8 \pm 0,2$ 0,31	$3,9 \pm 0,3$ 1,5	$60,2 \pm 0,7$ 23,2	$3,4 \pm 0,7$ 1,3
нестерильная	100 5,1	$6,6 \pm 0,3$ 0,34	$1,9 \pm 0,6$ 0,10	$29,6 \pm 0,8$ 1,5	$41,7 \pm 0,7$ 2,1	$20,2 \pm 0,2$ 1,0
<b>Черноземная:</b>						
стерильная	100 20,6	$2,4 \pm 0,1$ 0,43	$0,8 \pm 0,1$ 0,004	$31,9 \pm 1,2$ 6,6	$64,3 \pm 1,0$ 13,3	$1,6 \pm 0,5$ 0,34
нестерильная	100 6,4	$2,8 \pm 0,1$ 0,18	$0,12 \pm 0,1$ 0,008	$51,7 \pm 0,5$ 3,3	$37,0 \pm 0,5$ 2,4	$8,5 \pm 0,6$ 0,5

Безусловно, процессы, ведущие к деградации гербицида в почве, неаддитивны, но даже такое довольно грубое их разделение позволяет в первом приближении оценить вклад каждого из этих процессов в общие потери.

Как уже отмечалось, в настоящем эксперименте прослеживается только «судьба» карбоксильного углерода боковой цепи 2,4-Д, которая отличается от «судьбы» углерода бензольного кольца молекулы гербицида. Так, по данным лабораторного эксперимента [7], при инкубации 2,4-Д, меченной  $^{14}\text{C}$  в бензольном кольце, в нестерильной почве через 100 сут выделилось в виде  $^{14}\text{CO}_2$  более 60 % меченого углерода. Углерод бензольного кольца может сохраняться в виде хлорфенолов и хлоркетинов, образующихся после декарбоксилирования [3, 7]. Углерод карбоксильной группы молекулы 2,4-Д более лабилен, чем углерод бензольного кольца. Основная его часть (более 90 %) из нестерильной почвы выделяется за время инкубации в виде  $\text{CO}_2$ . Некоторая часть карбоксильного углерода 2,4-Д даже после весьма длительного пребывания в почве не исчезает из нее, а закрепляется как в виде исходной молекулы гербицида, очень прочно связанный с органическим веществом или другими компонентами, так и в виде фрагментов молекулы гербицида.

Через 140 сут после внесения в почву  $^{14}\text{C}-2,4\text{-Д}$  в ней обнаруживается остаточная активность — около 5 % исходной в нестерильных вариантах и 20—40 % в стерильных (рис. 1).

Основная часть остаточной активности связана с органической частью — до 65 и 90 % общего содержания  $^{14}\text{C}$  соответственно в дерново-подзолистой и в черноземной (табл. 2). Меченный углерод, обнаруженный в растворе HCl, использованном для удаления карбонатов из почвы, относится к  $^{14}\text{C}-2,4\text{-Д}$ , непрочно сорбированной почвой. В черноземе, содержащем больше гумуса, чем дерново-подзолистая почва, легкообменивающейся 2,4-Д меньше.

Более наглядно о распределении остаточной активности  $^{14}\text{C}$  можно судить по данным об исходной активности  $^{14}\text{C}-2,4\text{-Д}$ , внесенной в почву в начале опыта (табл. 2). Из них видно, что активность сохранилась в основном в гуминовых кислотах и фульвокислотах. В нестерильной черноземной почве больше  $^{14}\text{C}$  обнаружено в гуминовых кислотах, а в нестерильной дерново-подзолистой и стерильных вариантах той или другой почвы — в фульвокислотах. Разница между общим содержанием остаточного меченого углерода в фульвокислотах в стерильном и нестерильном вариантах была наибольшая. По-видимому, 2,4-Д, связанная с этой фракцией, остается доступной микроорганизмам и активно разрушается ими.

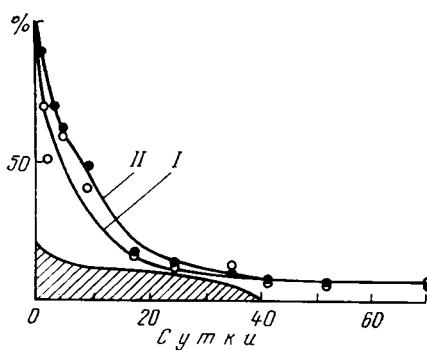


Рис. 3. Кинетика разложения  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д в дерново-подзолистой почве в натурных условиях.

I — нестерильная почва; II — стерильная почва. Заштрихованная часть — доля микробиологического разложения в общих потерях  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д.

разом органическим веществом почвы.

Однако наиболее полное представление о деградации пестицида в почве можно получить только на основании наблюдений в натурных условиях, когда имеют место все процессы, принимающие участие в его трансформации и деградации.

Натурный эксперимент был проведен на дерново-подзолистой почве в 1982 г. Результаты этого опыта приведены на рис. 3. В стерильной почве деградация гербицида была несколько замедленной, особенно в первое время после внесения его в почву. Так, в стерильной почве половина внесенной  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д исчезала за 3 сут, а из нестерильной — за 8—9 сут. Однако примерно через 40—50 сут остаточная активность  $^{14}\text{C}$  практически не различалась по вариантам и составляла около 10 % исходной активности  $^{14}\text{C}$ , в дальнейшем потери  $^{14}\text{C}$  резко уменьшились. Поскольку при определении малых активностей  $^{14}\text{C}$  возрастают измерительные ошибки, то различий между вариантами обнаружить практически невозможно. К этому времени остается меченный углерод, прочно связанный с почвой, точнее с ее органическим веществом. Связанный меченный углерод представлен недеградированной  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, и, возможно, продуктами превращения гербицида, включенными в состав гумусовой молекулы. Деградацию 2,4-Д, приходящуюся на долю микробиологического процесса (рис. 3), оценивали по разности между вариантами I и II. Конечно, такая оценка приблизительна, поскольку как уже отмечалось, процессы, ведущие к разложению гербицида, не-аддитивны и отсутствие одного может компенсироваться усилением другого. Однако согласно такой оценке на микробиологическое разложение в натурных условиях приходится около 1 % общих потерь препарата из почвы. К моменту, когда в почве остается около 10 % внесенной  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, прочно закрепленной почвой и поэтому мало доступной микроорганизмам, микробиологический процесс практически перестает играть роль в разложении гербицида (или оно незначительно). Потери гербицида весьма небольшие и в основном определяются химическими процессами.

Следует отметить, что оценить долю отдельных факторов разложения в потерях 2,4-Д из почвы в полевом эксперименте можно только для конкретных метеорологических условий. Изменение последних ведет к изменению общих потерь гербицида и доли участия в них различных процессов. Так, в 1981 г., когда условия для жизнедеятельности микроорганизмов были неблагоприятными (высокая температура и отсутствие осадков), различия между стерильными и нестерильными вариантами практически отсутствовали, т. е. микробиологическое разложение подавлялось или было минимальным.

Таким образом, сопоставление результатов полевых и лаборатор-

Разница между содержанием  $^{14}\text{C}$  в гуминовых кислотах стерильного и нестерильного вариантов черноземной почвы незначительная, соответствующие варианты дерново-подзолистой почвы по этому показателю не различаются. Кроме того, методика выделения фульвокислот такова, что в них попадает не только  $^{14}\text{C}$ , связанный с данной фракцией, но и весь легкогидролизуемый меченный углерод.

Таким образом, в лабораторных условиях при отсутствии прямого солнечного света большая часть 2,4-Д разлагается под действием микроорганизмов. Меченный углерод карбоксильной группы  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д выделяется в основном в виде  $^{14}\text{CO}_2$ . Некоторая часть его прочно закрепляется главным образом органическим веществом почвы.

Однако наиболее полное представление о деградации пестицида в почве можно получить только на основании наблюдений в натурных условиях, когда имеют место все процессы, принимающие участие в его трансформации и деградации.

Натурный эксперимент был проведен на дерново-подзолистой почве в 1982 г. Результаты этого опыта приведены на рис. 3. В стерильной почве деградация гербицида была несколько замедленной, особенно в первое время после внесения его в почву. Так, в стерильной почве половина внесенной  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д исчезала за 3 сут, а из нестерильной — за 8—9 сут. Однако примерно через 40—50 сут остаточная активность  $^{14}\text{C}$  практически не различалась по вариантам и составляла около 10 % исходной активности  $^{14}\text{C}$ , в дальнейшем потери  $^{14}\text{C}$  резко уменьшились. Поскольку при определении малых активностей  $^{14}\text{C}$  возрастают измерительные ошибки, то различий между вариантами обнаружить практически невозможно. К этому времени остается меченный углерод, прочно связанный с почвой, точнее с ее органическим веществом. Связанный меченный углерод представлен недеградированной  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, и, возможно, продуктами превращения гербицида, включенными в состав гумусовой молекулы. Деградацию 2,4-Д, приходящуюся на долю микробиологического процесса (рис. 3), оценивали по разности между вариантами I и II. Конечно, такая оценка приблизительна, поскольку как уже отмечалось, процессы, ведущие к разложению гербицида, не-аддитивны и отсутствие одного может компенсироваться усилением другого. Однако согласно такой оценке на микробиологическое разложение в натурных условиях приходится около 1 % общих потерь препарата из почвы. К моменту, когда в почве остается около 10 % внесенной  $^{14}\text{C}$ -2,4-Д, прочно закрепленной почвой и поэтому мало доступной микроорганизмам, микробиологический процесс практически перестает играть роль в разложении гербицида (или оно незначительно). Потери гербицида весьма небольшие и в основном определяются химическими процессами.

Следует отметить, что оценить долю отдельных факторов разложения в потерях 2,4-Д из почвы в полевом эксперименте можно только для конкретных метеорологических условий. Изменение последних ведет к изменению общих потерь гербицида и доли участия в них различных процессов. Так, в 1981 г., когда условия для жизнедеятельности микроорганизмов были неблагоприятными (высокая температура и отсутствие осадков), различия между стерильными и нестерильными вариантами практически отсутствовали, т. е. микробиологическое разложение подавлялось или было минимальным.

Таким образом, сопоставление результатов полевых и лаборатор-

ных экспериментов дает наиболее полное представление о поведении пестицида в почве. Лабораторный эксперимент позволяет изучить общие закономерности и получить параметры деградации в определенных идеальных и сравнимых условиях. В натурном эксперименте, результаты которого зависят от конкретных условий окружающей среды, суммируются все сведения о состоянии вещества в почве. Данные полевых экспериментов могут вносить значительные корректизы в результаты лабораторных исследований. Проведенные нами эксперименты показали, что в идеальных условиях доля микробиологического разложения в потерях 2,4-Д из почвы может быть очень большой — около 60 %. Однако в реальных натурных условиях на долю деятельности микроорганизмов скорее всего приходится около 10 % общих потерь гербицида.

Сопоставление данных лабораторных и полевых экспериментов позволяет получить более полное представление о размерах и характере деградации, что имеет важное значение для прогнозирования поведения пестицидов в окружающей среде, и, следовательно, для грамотного и безопасного их применения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б а б ѿ в а И. П., А г р е Н. С. Практическое руководство по биологии почв. М.: Изд-во МГУ, 1971. — 2. Б у с л о в и ч С. Ю., М ильчина М. Г. Изучение динамики разложения аминной соли 2,4-Д в почве. — Гигиена и санитария, 1976, № 5, с. 109—110. — 3. М ельников И. Н., В олков А. И., Короткова О. А. Пестициды и окружающая среда. М.: Химия, 1977. — 4. О р л о в Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. — 5. Ч к а н и к о в Д. И. Поведение 2,4-Д и других хлорфеноксикислот в почве. Агрохимия, 1983, № 12. — 6. G r o s b y D. C., W o n g A. S. — J. Agr. Food. Chem., 1973, vol. 21, N 6, p. 1049—1052. — 7. M c. C a l l P. J., V g o n a S. A., K e l l e y S. S. — Agr. Food. Chem., 1981, vol. 29, N 1, p. 100—107.

Статья поступила 7 июня 1984 г.

## SUMMARY

Under laboratory and natural conditions with the help of method of isotope indicators kinetics of  $^{14}\text{C}$ -2,4-D decomposition in soddy-podzolic soil and chernozem soil was analyzed.

Evaluation of the role of separate processes in its degradation was carried out. For example, losses due to microbial decomposition may be from 60—70 to 10 % of the total amount of the chemical depending on conditions.

Comparing the results of field and laboratory experiments allows to receive more reliable parametres of degradation, which can be used in forecasting the behavior of pesticides in the environment.