

УДК 631.811.1:631.461.2

## ПРЕВРАЩЕНИЕ НИТРАПИРИНА В РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВАХ И СОДЕРЖАНИЕ ЕГО ОСТАТКОВ В РАСТЕНИЯХ

П. М. СМЕРНОВ, В. В. КИДИН

(Кафедра агрономической и биологической химии)

Одним из наиболее эффективных ингибиторов нитрификации является 2-хлор-6(трихлорметил)пиридин, или нитрапирин, производства фирмы Dow Chemical (США) — N-Serve, и отечественного производства — джакос и пикохлор. Препарат отличается специфической токсичностью (в довольно широком диапазоне концентраций) по отношению к бактериям рода *Nitrosomonas*, осуществляющих первую стадию нитрификации [1—4].

Начиная с 1975 г. в разных почвенно-климатических зонах страны проводятся широкие испытания нитрапирина в целях изучения его влияния на урожайность различных сельскохозяйственных культур и содержание минерального азота в почвах. В то же время превращение препарата в почвах, а также скорость поступления его в растения и накопление остатков нитрапирина в урожае еще не исследованы.

Имеющиеся отдельные работы зарубежных авторов [5, 6] свидетельствуют о том, что превращение нитрапирина в почве в основном связано с химическим и микробиологическим разложением в результате гидролиза до 6-хлорпиколиновой кислоты (6-ХПК), которая является наиболее стойким его метаболитом и может накапливаться в растениях.

Нами изучалось влияние температуры и органического вещества на превращение нитрапирина в различных почвах (лабораторные опыты), определялись также остатки нитрапирина и 6-ХПК в растениях и почве при внесении разных доз ингибитора.

### Методы исследований

В лабораторных опытах использовались близкие по механическому составу 6 основных типов почв — дерново-подзолистая, серая лесная, чернозем обыкновенный, каштановая, типичный серозем и краснозем. Их агрохимическая характеристика представлена в табл. 1. Почву (50 г) инкубировали в термостатах в стеклянных стаканах объемом 150 мл в течение 60—150 дней при температуре 5, 20 и 40°, постоянно поддерживая влажность почвы на уровне 70% ППВ. Влияние глюкозы, соломы и торфа на скорость деструкции нитрапирина в дерново-подзолистой почве изучали в тех же условиях при температуре 20—22°. Глюкозу и солому тонкого помола (менее 1 мм) вносили в дозе 1%, низинный торф — 1 и 5% от массы почвы.

Определение содержания нитрапирина в почве проводили по следующей методике:

навеску почвы 50 г (в лабораторных опытах полностью из каждого стакана) смешивали с безводной солью сульфата натрия для удаления влаги, затем препарат экстрагировали 100 мл смеси гексана с ацетоном в соотношении 1:1 путем часового взбалтывания на ротаторе. Затем 5 мл экстракта встряхивали в течение 20 мин с 7,5 мл 2% раствора сульфата натрия и отстаивали.

После разделения сред гексановый слой использовали для определения содержания нитрапирина методом газо-жидкостной хроматографии.

Вегетационные опыты проводили с кукурузой гибрида Буковинский 3.ТВ (1978 г.) и райграсом (1979 г.) в сосудах Кика — Браухмана, вмещающих 6,5 кг сухой почвы. В опытах использовали дерново-подзолистую среднесуглинистую почву с севооборотного

Агрохимическая характеристика почв

Почва	Гумус	Общий азот	pH <sub>сол</sub>	H <sub>г</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
	%			мЭКВ		мг/100 г	
Дерново-подзолистая (Московская обл.)	2,0	0,11	6,0	0,81	12,1	16,2	17,4
Серая лесная (Тульская обл.)	3,1	0,16	6,2	1,8	16,3	10,5	14,0
Чернозем обыкновенный (Саратовская обл.)	4,8	0,26	6,9	—	29,0	2,4	15,2
Каштановая (Волгоградская обл.)	2,3	0,16	7,4	—	19,0	2,8	26,0
Серозем типичный (Ташкентская обл.)	1,6	0,12	7,8	—	8,9	3,4	35,0
Краснозем (ГрузССР)	3,4	0,17	4,3	10,2	12,0	7,5	8,4

участка учхоза «Михайловское» Московской области. Фосфор и калий вносили в виде смеси  $KH_2PO_4$  и  $K_2HPO_4$  из расчета 100 мг  $P_2O_5$  и  $K_2O$  на 1 кг почвы, азот — в виде сульфата аммония в дозе 100 мг на 1 кг. Содержание нитрапирина и 6-ХПК в почве и растениях определяли в динамике. Во время отбора первой пробы кукуруза находилась в фазе 3—4-го листа, второй пробы — в фазе 6—7-го листа и в фазе выбрасывания метелки, а райграс — в фазе колошения.

Микрополевым опытом с кукурузой был заложен в 1979 г. в учхозе «Михайловское» в сосудах без дна площадью 0,1 м<sup>2</sup> (33×33 см). Удобрения вносили из расчета 160 кг N,  $P_2O_5$  и  $K_2O$  на 1 га. Посев проводили в первой декаде мая, уборку — в середине сентября.

В лабораторных и вегетационных опытах ингибитор нитрификации (N-Serve) в зависимости от цели исследований вносили в дозах 1; 2; 4 и 10 мг на 1 кг, в микрополево — из расчета 1, 2 и 4 кг д. в. на 1 га.

В микрополево опыт содержание пре-

парата в почве определяли так же, как и в лабораторном. В растениях его извлекали из предварительно измельченной зеленой массы путем последовательной экстракции тремя порциями гексана. Объединенный экстракт анализировали на газовом хроматографе. Методика определения 6-ХПК включает экстракцию этилацетатом из предварительно подкисленного образца почвы, очистку от примесей на колонке из окиси алюминия и количественное измерение методом ГЖХ.

Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-8МДП с детектором по захвату электронов с использованием стеклянной колонки длиной 1,5 м, внутренний диаметр 0,3 см. В качестве наполнителя и неподвижной фазы применялись Хроматон-N-AW-DMCS (зернение 0,125 мм) и LAC-446. Расход газа-носителя (азот особой чистоты) — 30 мл/мин, поддув детектора — 60 мл/мин. Для определения нитрапирина температура испарителя составляла 200°, колонки — 160°, детектора — 230°, для определения 6-ХПК — соответственно 200°, 175° и 240°. Время удерживания для препарата 2 мин, для 6-ХПК — 5 мин.

### Результаты опытов

Скорость разложения нитрапирина в почве зависит от температуры, типа почвы, содержания в ней органического вещества и др.

При низкой температуре деструкция нитрапирина в почве протекала очень медленно. Период полуразложения препарата при температуре 5°C в типичном сероземе составлял 68 дней, в дерново-подзолистой почве — 80 дней, каштановой — более 100 дней. К концу опыта (через 150 дней) в сероземе оставалось 28% внесенного препарата, в каштановой — 38, дерново-подзолистой — 33%; в черноземе, серой лесной почве и красноземе к этому времени еще содержалось более 50% ингибитора нитрификации (табл. 2).

С повышением температуры скорость разложения нитрапирина во всех почвах значительно увеличивалась. При температуре 20° период полуразложения ингибитора нитрификации в сероземе уменьшился до 15 дней, в каштановой почве — до 32 дней и в дерново-подзолистой составлял 54 дня. В черноземе, красноземе и серой лесной почве нит-

рапирина был более устойчив к разложению, что, вероятно, связано с более высоким содержанием в них органического вещества. Период полураспада препарата в этих почвах равен соответственно 110, 78 и 68 дней. К концу опыта в серой лесной почве оставалось 30 % нитрапирина, в красноземе — 34, в обыкновенном черноземе — 46 %.

Повышение температуры до 40°, как и ожидалось, приводило к дальнейшему увеличению скорости разложения ингибитора в почве (табл. 2). Остаточное количество 2-хлор-6(трихлорметил)пиридина в зависимости от типа почвы через 10 дней инкубирования варьировало от 64 до 37 %, а через 30 дней — от 45 до 13 % от внесенного количества. При этом полная деструкция ингибитора при температуре 40° происходила в сероземе за 80 дней, в каштановой почве — за 150 дней, в остальных почвах к концу опыта оставалось 4—18,6 % нитрапирина.

Таким образом, в слабощелочных почвах (каштановой и сероземе), отличающихся сравнительно низким содержанием гумуса, скорость разложения нитрапирина в исследуемом диапазоне температур была значительно выше, нежели в черноземе и красноземе. Высокая устойчивость ингибитора нитрификации в черноземе, сероземе и красноземе связана, по-видимому, с большим содержанием в них гумуса (табл. 1), в этих почвах нитрапирин может образовывать стойкие к микробиологической и химической деструкции конъюгаты.

В целях выяснения влияния различных органических веществ, доступных микроорганизмам, на скорость разложения ингибитора нитрификации был проведен лабораторный опыт с дерново-подзолистой почвой.

Схемой опыта предусмотрены отдельные варианты с добавлением в почву глюкозы, соломы и торфа.

Результаты исследований показали (табл. 3), что легкодоступные микроорганизмам глюкоза и солома в дозе 1 % массы почвы приводят к резкому увеличению биологической активности дерново-подзолистой почвы, вследствие чего скорость разложения нитрапирина возрастала в 1,5—3,0 раза. Период полуразложения препарата в почве при добавлении глюкозы составлял 14 дней, в варианте с соломой — 30, в контроле (без добавления органических веществ) — 47 дней.

При добавлении низинного торфа, который слабодоступен почвенным микроорганизмам, скорость деструкции нитрапирина заметно снижалась. Причем с повышением дозы торфа (с 1 до 5 % массы почвы) устойчивость ингибитора нитрификации к разложению увеличивалась, что, вероятно, объясняется образованием относительно стабильных соединений нитрапирина с гуминовыми кислотами почвы.

Большой практический и теоретический интерес представляло изучение влияния оставшегося в почве (в том числе сорбционного) нитра-

Т а б л и ц а 2

Динамика содержания 2-хлор-6(трихлорметил)пиридина в различных почвах (% внесенного) в зависимости от температуры

Почва	Экспозиция, дней				
	10	20	30	80	150
При t 5°					
Дерново-подзолистая	86,1	82,0	80,5	50,0	33,0
Серая лесная	87,2	82,0	78,0	58,3	50,4
Чернозем	88,9	86,0	85,0	60,3	59,2
Каштановая	84,8	77,1	73,4	54,5	38,0
Серозем	78,3	69,8	65,5	45,4	28,3
Краснозем	88,9	86,0	81,8	65,0	61,0
При t 20°					
Дерново-подзолистая	76,5	70,0	63,0	40,0	14,0
Серая лесная	85,6	76,2	68,1	45,6	30,0
Чернозем	91,0	84,0	77,5	55,0	46,0
Каштановая	70,1	60,4	51,4	24,4	9,5
Серозем	58,5	47,5	32,0	10,0	1,0
Краснозем	82,0	73,3	70,3	39,2	34,4
При t 40°					
Дерново-подзолистая	39,8	30,3	20,2	9,9	4,0
Серая лесная	56,5	48,2	42,6	18,0	10,7
Чернозем	51,7	44,9	38,7	20,5	18,6
Каштановая	48,3	36,0	29,5	12,6	0
Серозем	37,0	19,7	13,1	0	0
Краснозем	64,0	52,5	45,0	23,0	14,5

пирина на процессы нитрификации. С этой целью дерново-подзолистую почву предварительно компостировали с ингибитором нитрификации в дозе 4 мг на 1 кг и без него. Через 50 дней инкубирования, когда содержание ингибитора в почве снизилось в 2 раза (с 4 до 2 мг/кг) в качестве удобрения вносили меченный  $^{15}\text{N}$  сульфат аммония из расчета 10 мг  $\text{N}-\text{NH}_4^+$  на 100 г.

В почву, компостировавшуюся без ингибитора, во время закладки опыта наряду с сульфатом аммония вносили нитрапирин в дозе, рав-

Т а б л и ц а 3  
Динамика содержания нитрапирина в дерново-подзолистой почве (% внесенного) при внесении органического вещества

Вариант	Экспозиция, дни				
	15	30	60	90	120
Почва + 2 мг нитрапирина на 1 кг.	70,0	60,2	43,8	32,0	23,0
То же + глюкоза (1%)	45,0	29,8	12,5	0	0
» + солома (1%)	67,0	50,0	29,9	22,3	6,5
» + торф (1%)	74,0	64,8	49,8	45,0	38,2
» + торф (5%)	80,1	73,0	70,0	62,3	59,0

Т а б л и ц а 4  
Скорость нитрификации сульфата аммония в зависимости от количества нитрапирина в почве

Вариант	Экспозиция, дни									
	10		20		30		45		60	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Почва + Na без ингибитора (контроль)	—	$\frac{35}{47}$	—	$\frac{8}{64}$	—	$\frac{0}{65}$	—	$\frac{0}{61}$	—	$\frac{0}{56}$
Ингибитор внесен в почву за 50 дней до опыта	88	$\frac{53}{31}$	83	$\frac{26}{48}$	78	$\frac{14}{63}$	71	$\frac{3}{64}$	64	$\frac{0}{60}$
Ингибитор внесен при закладке опыта	78	$\frac{85}{2}$	73	$\frac{79}{6}$	61	$\frac{64}{15}$	51	$\frac{27}{43}$	46	$\frac{4}{66}$

П р и м е ч а н и е. В графе 1 — содержание нитрапирина в почве (% внесенного), в графе 2 — содержание аммонийного (числитель) и нитратного (знаменатель) азота удобрений (% внесенного).

ной его остаткам (2 мг/кг) в этот период в почве, компостируемой с нитрапирином.

Об эффективности равных концентраций нитрапирина, внесенного ранее и в день закладки опыта, судили по изменению содержания в почве меченного  $^{15}\text{N}$  аммонийного и нитратного азота удобрения. Контролем служила почва с сульфатом аммония без ингибитора.

Результаты эксперимента (табл. 4) показали, что у 2-хлор-6(трихлорметил)пиридина, оставшегося в почве после 50-дневного компостирования, ингибирующие свойства были менее выражены, чем при совместном его внесении с сульфатом аммония. Так, через 10 дней

компостирования в контроле оставалось 35 % аммонийного азота удобрения, при заблаговременном внесении нитрапирина — 53, а при внесении его в день закладки опыта совместно с удобрением — 85 %. Через 20 дней компостирования содержание аммонийного азота удобрений в почве снизилось соответственно до 8, 26 и 79 %. Спустя еще 10 дней в контроле практически весь аммонийный азот нитрифицировался, при заблаговременном внесении ингибитора его оставалось 14 %, в то время как в варианте, где нитрапирин вносили при закладке опыта, оставалось еще более 65 % аммонийного азота удобрения.

Таким образом, несмотря на то, что скорость деструкции остатков нитрапирина была ниже (табл. 4), а концентрация его в почве выше, действие ингибитора на процессы нитрификации оказалось гораздо слабее, чем нитрапирина, внесенного в день закладки опыта.

Т а б л и ц а 5

Динамика содержания нитрапирина в почве (% внесенного) в зависимости от его дозы

Доза ингибитора, мг/кг	Дни от начала опыта		
	10	20	30
Дерново-подзолистая			
2	76,5	74,5	63,0
10	77,0	56,5	31,5
Чернозем			
2	91,0	84,0	77,5
10	91,3	76,0	62,0

Следовательно, сорбированный в почве (даже в больших количествах) нитрапирин существенно дезактивизирован, в результате ингибирующее действие его на первую фазу нитрификации резко снижается, о чем свидетельствуют также данные о накоплении нитратов в почве (табл. 4).

Скорость разложения нитрапирина в почве зависела не только от типа почвы и температуры, но и от его дозы (табл. 5).

Относительное количество сохранившегося в почве препарата через 10 дней было примерно одинаковым при обеих дозах, в дальнейшем — ниже при внесении его в дозе 10 мг/кг, особенно в варианте с дерново-подзолистой почвой. Так, через месяц после внесения нитрапирина в количестве 2 мг/кг в почве оста-

Т а б л и ц а 6

Изменение содержания нитрапирина в почве под растениями в вегетационном опыте (в числителе — мг/кг, в знаменателе — % внесенного)

Доза нитрапирина, мг/кг	1978 г.			1979 г.			
	дни от начала опыта						
	20	40	80	20	40	70	100
1	0,39	0,17	0,08	0,35	0,19	0,11	0,07
	39,0	17,0	8,00	35,0	19,0	11,0	7,00
2	0,83	0,42	0,22	0,78	0,54	0,35	0,18
	41,5	21,0	11,0	39,0	27,0	17,5	9,00
4	1,85	1,22	0,68	2,06	1,21	0,82	0,61
	46,3	30,5	17,0	51,5	30,5	20,5	15,3

валось 63 % препарата, а при внесении 10 мг/кг — 31,5 %. Очевидно, это связано с усилением «улетучивания» препарата при более высокой дозе.

Результаты вегетационного опыта позволяют сделать вывод о довольно быстром разложении нитрапирина в почве (табл. 6).

Уже через 20 дней после внесения препарата в почве оставалось менее половины первоначального его количества. К уборке кукурузы в 1978 г. (80 дней) и третьему укосу райграсса в 1979 г. (100 дней) в

почве содержалось около 10 % препарата от внесенного при дозах 1 и 2 мг на 1 кг. Следует отметить более медленное разложение нитрапирина при внесении в дозе 4 мг/кг.

Содержание 6-хлорпиколиновой кислоты в почве через 20 дней составляло 6,6—7,3 % внесенного нитрапирина в 1978 г. и 4,8—5,9 % в 1979 г. (табл. 7). С течением времени содержание этой кислоты при всех изучавшихся дозах нитрапирина снижалось.

В полевых условиях (табл. 8) также происходила интенсивная деградация нитрапирина.

Т а б л и ц а 7

Динамика содержания 6-ХПК в почве вегетационного опыта  
(в числителе — мг/кг, в знаменателе — % внесенного нитрапирина)

Доза нитрапирина, мг/кг	1978 г.			1979 г.			
	дни от начала опыта						
	20	40	80	20	40	70	100
1	0,05	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02
	7,3	4,4	2,9	5,9	4,4	4,4	2,9
2	0,09	0,07	0,05	0,07	0,07	0,05	0,03
	6,6	5,1	3,7	5,1	5,1	3,7	2,2
4	0,20	0,15	0,11	0,13	0,12	0,09	0,08
	7,3	5,5	4,0	4,8	4,4	3,3	2,9

Т а б л и ц а 8

Изменение содержания нитрапирина и 6-ХПК в почве микрополевого опыта в 1979 г.  
(в числителе — г/га, в знаменателе — % внесенного нитрапирина)

Доза нитрапирина, мг/кг	Нитрапирин			6-ХПК		
	дни от начала опыта					
	20	50	90	20	50	90
1	190	95	63	—	63	63
	19,0	9,5	6,3	—	9,2	9,2
2	443	222	127	—	95	127
	22,2	11,1	6,4	—	7,0	9,3
4	1013	697	380	63	158	285
	25,3	17,4	9,5	2,3	5,8	10,5

При обычно используемых дозах нитрапирина (1 и 2 кг/га) уже через 20 дней в почве оставалось около 20 % препарата от первоначально внесенного количества, 6-ХПК в первый срок взятия проб (20 дней) была обнаружена только в варианте с максимальной дозой препарата. К моменту уборки кукурузы (90 дней) в почве содержалось 6,3—6,4 % нитрапирина от внесенного количества при дозах 1 и 2 кг/га и 9,5 % при дозе 4 кг/га. Концентрация в почве 6-ХПК в этот период составляла около 10 % количества внесенного препарата. Следует отметить, что в связи с недостаточной изученностью вопросов токсикологии нитрапирина не представляется возможным судить о допустимости остаточных количеств его в почве. В нашем опыте в полевых условиях содержание нитрапирина и 6-ХПК к моменту уборки кукурузы не превышало 0,02 и 0,04 мг/кг при дозах препарата соответственно 1 и 2 кг/га. При внесении 4 кг нитрапирина на 1 га к моменту уборки в 1 кг почвы содержалось 0,12 мг 2-хлор-6(трихлорметил)пиридина и 0,09 мг 6-ХПК.

Результаты анализа растений показали, что содержание нитрапирина и 6-ХПК в зеленой массе кукурузы зависит от фазы ее развития

Содержание нитрапирина и 6-ХПК в зеленой массе кукурузы (мг/кг)

Доза ингибитора, мг/кг	Дни от начала опыта					
	20		40		80	
	нитрапирин	6-ХПК	нитрапирин	6-ХПК	нитрапирин	6-ХПК
1	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04
2	0,05	0,04	0,03	0,06	0,02	0,08
4	0,15	0,07	0,09	0,22	0,02	0,17

и дозы внесения ингибитора нитрификации (табл. 9). При небольших дозах (1 мг/кг) ингибитора содержание его в растениях не превышало 0,02 мг на 1 кг зеленой массы кукурузы, а при повышении дозы до 4 мг/кг оно увеличивалось до 0,15 мг/кг. Причем со временем содержание препарата в растениях снижалось, а содержание 6-ХПК заметно возрастало и сохранялось на таком уровне до уборки опыта.

### Заключение

В лабораторных опытах наиболее высокая скорость разложения нитрапирина отмечена в слабощелочных малогумусированных почвах — в сероземе и каштановой. В черноземе, отличающемся высоким содержанием гумуса, и в дерново-подзолистой почве при внесении торфа скорость деструкции нитрапирина существенно снижалась. Краснозем и серая лесная почвы занимали по этому показателю промежуточное положение.

При повышении температуры с 5 до 40° период полуразложения ингибитора в почвах уменьшался с 50—150 до 10—20 дней.

В вегетационных и микрополевых опытах содержание нитрапирина и 6-ХПК в почве варьировало в зависимости от дозы ингибитора и фазы развития растений от 0,02 до 0,12 и от 0,02 до 0,17 мг в 1 кг зеленой массы кукурузы и райграса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бюллетень технической информации фирмы Дау Кемикл: Стабилизаторы азота N-Serve, 1974. — 2. Вершуурен Х. Г. Токсикология, остатки и действие нитрапирина на окружающую среду. — Докл. на сов.-америк. симпозиуме по применению N-Serve. М., 1980, с. 128—147. — 3. Смирнов П. М., Жидин В. В., Иванникова Л. А. Превращение промежуточных продуктов нитрификации в почве и их роль

в газообразных потерях азота удобрений. — Изв. АН СССР. Сер. биол. № 3, 1981, с. 370—383. — 4. Goring C. A. V. — Soil Sci., 1962, vol. 93, N 3, p. 211—218. — 5. Redeman C. T., Meilke R. W., Widdofsky J. G. — Ibid., 1964, vol. 12, N 3—4, p. 207—209. — 6. Laskowski D. A., Bidlack H. D. — Dawn to Earth, 1977, vol. 33, N 1, p. 12—17.

Статья поступила 4 ноября 1981 г.

### Summary

In laboratory trials the highest decomposition speed of nitrapyrine was marked in slightly alkaline low-humus soils, such as sierozem and chestnut soil. In chernozem, known for its high humus content, and in soddy podzolic soil with peat application the speed of destruction of nitrapyrine was considerably lower. Red soil and gray forest soil were in between.

With the increase in temperature from 5 to 40°C the period of half-decomposition of the inhibitor in the soils lowered from 50—150 days to 50—20 days.

In pot and microplot experiments the content of nitrapyrine and 6-HPK in the soil varied according to the dosis of inhibitor and stage of plant development from 0.02 to 0.12 and from 0.02 to 0.17 mg per kilogramme of green mass of corn and ryegrass.