

УДК 631.98:632,122

## **СТАБИЛЬНОСТЬ И МИГРАЦИЯ КАМПОЗАНА М В ПОЧВЕ И ВОДЕ**

**И. К. БЛИНОВСКИЙ, Г. Л. СОРКИНА, В. Т. МАЗАЕВ, В. Е. ВАСИЛЕНКО**

**(Межфакультетская лаборатория регуляторов роста и развития с.-х. растений)**

Изучалась стабильность 2-хлорэтилфосфоновой кислоты (кампозана М) в почве, прудовых и грунтовых водах в зависимости от действия факторов внешней среды для обоснования возможности прогнозирования его остаточных количеств в естественных условиях. Использовались методы математического планирования экспериментов.

В связи с широким применением в мировой сельскохозяйственной практике препаратов на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты, в частности кампозана М, необходимо располагать данными об особенностях их поведения в объектах окружающей среды. Если поведение 2-хлорэтилфосфоновой кислоты в растениях изучено относительно полно, то исследований, касающихся вопросов стабильности этиленпродуцирующих препаратов в почве, водной среде, возможности их миграции из почвы в поверхностные и подземные воды, явно недостаточно. В опубликованных материалах фирм, производящих эти препараты, указывается, что 2-хлорэтилфосфоновая кислота быстро разлагается в почве.

В нашей стране использование кампозана М, который поставляется из ГДР в виде водного раствора, содержащего  $340 \pm 26$  г д. в. на 1 л, разрешено в посевах озимой ржи, пшеницы (в смеси с хлорхолинхлоридом) и льна в целях предотвращения их полегания [5, 6]. Изучается возможность его применения на томатах, яблоне, хлопчатнике и др.

Действующее вещество препарата — 2-хлорэтилфосфоновая кислота — хорошо растворяется в воде и гидрофильных органических растворителях. С основаниями образует соли, которые при рН выше 4,5 легко разлагаются с выделением этилена. Кампозан М относится к ма-

лотоксичным соединениям (ЛД50 для белых мышей и крыс составляет 4200—6250 мг на 1 кг массы. Максимально допустимый уровень его остаточных количеств в зерне хлебных злаков, в плодах томатов и огурцов — 0,5 мг/кг, предельно допустимая концентрация (ПДК) в пересчете на действующее вещество в воде водоемов — 3 мг/л.

Настоящая работа посвящена изучению стабильности кампозана М в почве, водной среде и его миграции из почвы в грунтовые воды. Использовали методы математического планирования многофакторного эксперимента типа

$$N = 2^x,$$

где  $N$  — количество опытов;  $x$  — количество изучаемых факторов;  $2^x$  — количество комбинаций факторов. При постановке экспериментов мы руководствовались «Методическими рекомендациями по установлению ПДК химических веществ в почве» [4].

Ранее проведенные исследования [1, 2] показали, что разложение в почве хлорхолинхлорида и ДЯК зависит от ее температуры и влажности, времени контакта препарата с почвой, вида и механического состава почв. Поэтому нами были взяты образцы двух почв из района широкого применения кампозана М: 1) дерново-подзолистая, по механическому составу легкий песчано-крупнопылеватый суглинок, горизонт Н мощностью 0—40 см; рН — 5,8, содержание  $P_2O_5$  — 36,7 мг на 100 г (по Кирсанову),  $K_2O$  — 12,7 мг на 100 г (по Масловой), гумуса — 1,7—1,8 %; 2) чернозем обыкновенный легкосуглинистый, горизонт Н мощностью 0—40 см; темно-серый, рыхлый; рН — 7,2, содержание  $P_2O_5$  — 25,3 мг на 100 г (по Мачигину),  $K_2O$  — 42,2 мг на 100 г (по Масловой), гумуса — 5,7—5,8 %, нитрификационная способность — 23 мг на 1 кг.

### Стабильность кампозана М в почве

Цель данного исследования — определение стабильности препарата в почве в зависимости от действия факторов внешней среды для обоснования возможности прогнозирования его остаточных количеств в естественных условиях.

Составление плана эксперимента заключалось в выборе точек, симметричных относительно нулевого уровня (табл. 1), и построении матрицы, определившей 16 комбинаций изучаемых факторов в каждом опыте (табл. 2).

Опыты проводили в широкогорлых стеклянных сосудах объемом 300 мл с марлевыми пробками. Почву доводили до воздушно-сухого состояния, затем просеивали через сито Кноппа № 3. Из подготовленных образцов почвы брали навески по 50 г и помещали в сосуд. В каждый сосуд с помощью пульверизатора вносили по 35 мг кампозана М (в расчете на действующее вещество), растворенного в воде. Количество воды добавляли в соответствии с матрицей эксперимента для обеспечения влажности почвы 60 и 20 % к максимальной влагоемкости. Такую влажность почвы поддерживали на протяжении всего эксперимента.

Сосуды с пробами почвы, доведенными до требуемой влажности, сразу же взвешивали, а затем по срокам наблюдения в них вносили необходимое количество воды. Половину проб почвы, согласно матрице, помещали в термостат при температуре  $20 \pm 1,5^\circ$ , другую половину — в холодильник при  $4 \pm 1,5^\circ$ .

Периодичность отбора проб устанавливали с учетом деструкции в течение 1-го дня эксперимента. В каждый срок наблюдения для анализа отбирали 24 пробы (по 3 для каждого опыта согласно матрице). В отобранные сосуды с пробами вносили по 25 мл 4 % раствора NaOH и сосуды герметично закрывали силиконовыми пробками. Содержание 2-хлорэтилфосфоновой кислоты в пробах устанавливали модифицированным методом Хартера и др. [7].

Таблица 1

Кодирование факторов эксперимента  
и интервалы их варьирования

Фактор	Интервал варьиро* вания		
	+ 1	0	1
x <sub>1</sub> — содержание гумуса	5,7	3,7	1,7
x <sub>2</sub> — температура почвы, С	20,0	12,0	4,0
x <sub>3</sub> — влажность, % к максимальной влагоемкости	60,0	40,0	20,0
x <sub>4</sub> — время контакта, сут	72,0	37,5	3,0

На основании полученных данных для каждого опыта (по матрице) в конкретный срок наблюдения определяли среднее значение содержания препарата и значение ошибки ( $M \pm m$ ).

Графический анализ результатов показал, что между содержанием кампозана и временем контакта существует линейная корреляция. Это свидетельствует о наличии экспоненциальной зависимости процесса разложения препарата, что позволило рассчитать константы скорости разложения и периоды полуразложения препарата в почве (табл. 3), определило возможность прогнозирования остаточных количеств кампозана в почве на любой конкретный период.

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

где  $C_t$  — содержание препарата на время  $t$ ;  $C_0$  — исходное содержание препарата;  $e$  — основание натурального логарифма;  $k$  — константа скорости разложения;  $t$  — время наблюдения, сут.

Таблица 3

Динамика содержания кампозана в пробах почвы (числитель — влажность почвы 20%, знаменатель — 60% к максимальной влагоемкости)

Показатель	Дерново-подзолистая		Черноземная	
	t = 20°	t = 4°	t = 20°	t = 4°
Срок наблюдения, сут:				
1	$31,26 \pm 2,02$	$30,69 \pm 1,92$	$31,59 \pm 2,04$	$26,46 \pm 1,71$
3	$32,34 \pm 2,73$	$29,76 \pm 1,92$	$24,61 \pm 4,59$	$28,21 \pm 1,82$
5	$24,06 \pm 1,55$	$28,91 \pm 1,86$	$23,71 \pm 4,53$	$26,84 \pm 1,73$
10	$20,46 \pm 4,32$	$23,11 \pm 2,49$	$24,99 \pm 2,61$	$26,66 \pm 1,72$
15	$25,59 \pm 1,65$	$32,76 \pm 4,11$	$25,54 \pm 1,65$	—
30	$23,19 \pm 1,50$	$26,76 \pm 1,73$	$27,94 \pm 2,80$	$33,03 \pm 5,13$
45	$25,34 \pm 1,63$	$25,39 \pm 1,64$	$26,62 \pm 1,72$	$27,13 \pm 2,75$
60	$21,72 \pm 1,40$	$27,89 \pm 1,80$	$21,92 \pm 1,41$	$25,43 \pm 1,64$
75	$20,36 \pm 1,31$	$25,97 \pm 1,68$	$20,92 \pm 1,35$	$31,46 \pm 5,03$
90	$22,42 \pm 1,45$	$26,44 \pm 1,71$	$25,62 \pm 2,65$	$28,4 \pm 3,83$
105	$3,34 \pm 0,22$	$15,02 \pm 0,97$	$2,25 \pm 0,15$	$8,38 \pm 0,54$
120	$1,02 \pm 0,07$	$7,02 \pm 0,45$	$2,82 \pm 0,18$	$8,36 \pm 0,53$
Константа скорости разложения (К)	$0,03060 \pm 0,00246$	$0,00981 \pm 0,00027$	$0,03691 \pm 0,00030$	$0,018360 \pm 0,001039$
	$0,04708 \pm 0,00205$	$0,020650 \pm 0,000683$	$0,033120 \pm 0,001697$	$0,018526 \pm 0,000720$
Период полуразложения t <sub>0,5</sub>	$22,6 (22,6 - 24,6)$	$70,6 (67,2 - 72,3)$	$18,8 (18,6 - 19,3)$	$37,8 (32,1 - 40,0)$
	$14,7 (14,5 - 15,4)$	$33,6 (34,7 - 33,6)$	$20,9 (19,6 - 22,1)$	$37,4 (34,8 - 38,9)$

Преобразив уравнение, получаем более удобную формулу для расчета

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt.$$

На основании матрицы эксперимента и полученных результатов (табл. 2) составлена система из 16 уравнений вида:

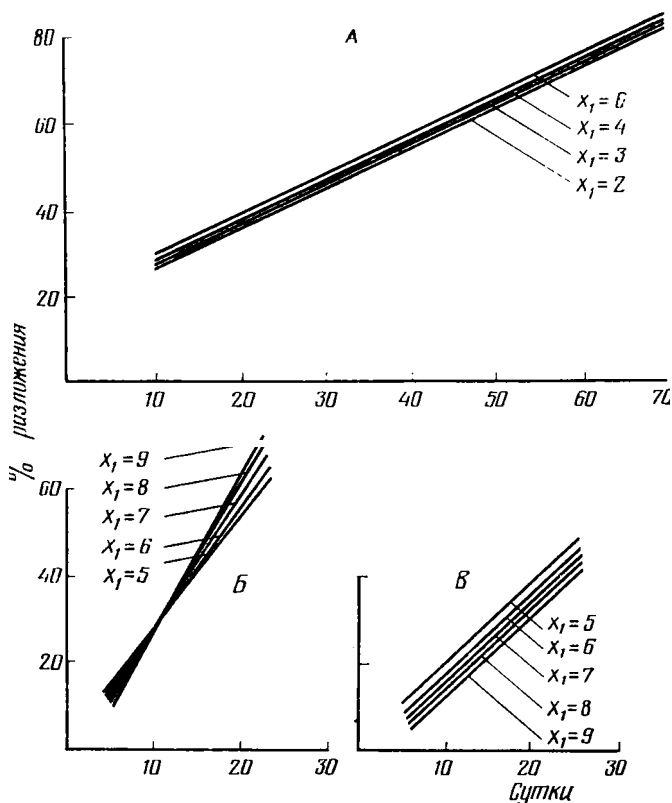
$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_1x_2 + a_6x_1x_3 + a_7x_1x_4 + a_8x_2x_3 + a_9x_2x_4 + a_{10}x_3x_4 + a_{11}x_1x_2x_3 + a_{12}x_1x_2x_4 + a_{13}x_1x_3x_4 + a_{14}x_2x_3x_4 + a_{15}x_1x_2x_3x_4.$$

где  $y$  — процент разложения препарата на сроки наблюдения;  $a$  — коэффициент, свидетельствующий о вкладе факторов.

В результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов получено уравнение

$$y = 24,52 - 3,309x_1 - 2,033x_2 - 0,401x_3 + 0,00758x_4 + 0,557x_1x_2 + 0,0891x_1x_3 + 0,1494x_1x_4 + 0,06641x_2x_3 + 0,0656x_2x_4 + 0,01526x_3x_4 - 0,0131x_1x_2x_3 - 0,011x_1x_2x_4 - 0,00285x_1x_3x_4 - 0,00117x_2x_3x_4 + 0,0002169x_1x_2x_3x_4.$$

Анализ уравнения показал, что степень разложения кампозана зависит от вида почвы и ее температуры. С увеличением температуры



Номограммы для определения степени разложения кампозана в почве (А), прудовых (Б) и грунтовых (В) водах (соответственно при  $x_2=15^\circ$ ,  $x_2=12^\circ$  и  $x_3=6^\circ$ ).

почвы (от 4 до 20 °) и содержания в ней гумуса процесс разложения ускоряется. Расчеты, проведенные по модели, позволили построить номограмму для определения степени разложения препарата в зависимости от вида и влажности почвы (рисунок).

На основании проведенных исследований можно заключить, что процесс разложения кампозана в почве подчиняется экспоненциальному закону. Ведущими факторами, влияющими на разложение препарата, являются вид и температура почвы. Период его полуразложения зависит от величины указанных факторов и находится в пределах 14,7—70,6 сут (в дерново-подзолистой почве) и 18,8—37,8 сут (в черноземной почве).

Предложенная модель позволяет прогнозировать в зависимости от действия факторов внешней среды остаточные количества препарата на срок от 3 до 73 сут.

### Стабильность кампозана М в водной среде

При опрыскивании растений кампозаном М могут иметь место непосредственное попадание его на почву и смыв с поверхности растений. Возможна миграция препарата с ливневыми и поливными водами в поверхностные и грунтовые воды. В связи с этим нами изучалась стабильность кампозана в водах разного вида: в воде из пруда Новодевичьего монастыря, в которую исключено попадание как промышленных стоков, так и хозяйственно-бытовых сточных вод (водоем неглубокий, хорошо прогревается солнцем, и, следовательно, процессы самоочищения в нем могут протекать весьма интенсивно за счет деятельности сапрофитной микрофлоры и водорослей); в грунтовой воде, полученной из скважины глубиной 115 м (мощность перекрытия 37 м), качество воды соответствовало требованиям ГОСТ 2874—82 «Вода питьевая». Модельными водоемами служили стеклянные аквариумы объемом 20 л и стеклянные сосуды объемом 5 л с широким горлом.

Известно, что процесс разложения химических веществ в водной среде зависит от ее рН и температуры. Поэтому в экспериментах моде-

Таблица 4

Кодирование факторов эксперимента на прудовых и грунтовых водах			
Фактор	Интервал варьирования		
	-1	0	+1
$x_1$ — рН воды	9	7	5
$x_2$ — температура воды, °С	20	12	2
$x_3$ — время контакта	25	3	14

лировали действие этих факторов. Для большинства поверхностных и грунтовых вод характерны значения рН от 5 до 9 (воды с данными значениями рН, согласно ГОСТ 2761—84 «Источник централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора», используются для централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения). Эти крайние значения рН и были приняты при проведении экспериментов. Требуемый уровень рН воды в модельных водоемах получали путем введения слабых растворов кислот и щелочей. Температура воды в опытах 20 и 4° (соответственно в термостате и холодильнике).

Кодирование факторов, матрица эксперимента и его результаты представлены в табл. 4 и 5.

Пробы воды из сосудов (по 100 см<sup>3</sup>) отбирали по срокам наблюдения в стеклянные флаконы объемом 300 мл, в которые вносили по 4 г NaOH, затем их герметично закрывали силиконовыми пробками. Анализ остаточных количеств препарата в пробах проводили методом газовой хроматографии [7]. Данные о содержании препарата в водной среде представлены в табл. 6.

Графический анализ результатов показал, что динамика разложения препарата носит экспоненциальный характер (линейная зависи-

Таблица 5

Матрица экспериментов, в которых изучалась стабильность кампозана в прудовых и грунтовых водах, и их результаты					
Серия М	$x_1$	$x_2$	$x_3$	у (% разложения на время наблюдения)	
				прудовая вода	грунтовая вода
1	+1	+1	+1	91,6	99,7
2	-1	+1	+1	92,5	98,1
3	+1	-1	+1	58,3	30,4
4	-1	-1	+1	35,7	39,3
5	+1	+1	-1	16,7	16,7
6	-1	+1	-1	12,5	11,1
7	+1	-1	-1	0,0	0,0
8	-1	-1	-1	10,7	7,1

Динамика разложения кампозана М в прудовых и грунтовых водах  
( $x_2$  — температура; числитель — 20°; знаменатель — 4°)

Показатель	Прудовая вода		Грунтовая вода	
	( $x_1$ ) рН=9	( $x_1$ ) рН=5	( $x_1$ ) рН=9	( $x_1$ ) рН=5
Срок наблюдения, сут:				
1	$0,24 \pm 0,04$ $0,24 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,06$ $0,28 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,06$ $0,28 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,07$ $0,23 \pm 0,03$
3	$0,20 \pm 0,04$ $0,24 \pm 0,08$	$0,21 \pm 0,07$ $0,25 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,06$ —	$0,24 \pm 0,09$ $0,24 \pm 0,02$
5	$0,17 \pm 0,08$ $0,24 \pm 0,08$	$0,19 \pm 0,09$ $0,26 \pm 0,06$	$0,16 \pm 0,08$ $0,22 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,08$ $0,21 \pm 0,07$
10	$0,07 \pm 0,03$ $0,23 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,04$ $0,25 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,03$ —	$0,21 \pm 0,06$ $0,21 \pm 0,05$
25	$0,02 \pm 0,01$ $0,10 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,05$ $0,18 \pm 0,06$	$0,0006 \pm 0,0004$ $0,17 \pm 0,02$	$0,0051$ $0,16 \pm 0,04$
35	— 0,001	— 0,005	0 $0,16 \pm 0,03$	— 0,003
85	0 $0,13 \pm 0,01$	— $0,18 \pm 0,03$	0 0,12	— 0,09
Константа скорости разложения (K)	$0,15 \pm 0,0346$	$0,10223 \pm 0,00867$	$0,19095 \pm 0,06645$	$0,09577 \pm 0,02393$
Период полуразложения t <sub>0,5</sub>	$0,011752 \pm 0,004608$	$0,00475 \pm 0,00065$	$0,013729 \pm 0,00263$	$0,01154957 \pm 0,0031205$
	4,62 (3,76÷6,01) 58,99 (42,4÷97,0)	6,78 (6,25÷7,41) 145,94 (127,8÷170,5)	3,63 (2,69÷5,57) 50,49 (42,37÷62,47)	7,24 (5,79÷9,65) 60,02 (47,24÷82,24)

мость ln концентрации от времени), что позволило рассчитать константы скорости разложения препарата, которые зависят от действия факторов внешней среды (табл. 6), и прогнозировать остаточные концентрации препарата в водных объектах (аналогично почве).

На основании матрицы эксперимента и полученных результатов (табл. 5) составлены 2 системы по 8 уравнений. В результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов получены уравнения (I и II).

I. Модель разложения препарата в прудовых водах

$$y = 34 - 5,065x_1 - 1,93x_2 - 1,92x_3 + 0,31x_1x_2 + 0,49x_1x_3 + 0,29x_2x_3 - 0,0272x_1x_2x_3,$$

II. Модель разложения препарата в грунтовых водах

$$y = 16,3 - 2,54x_1 - 1,24x_2 + 0,9x_3 + 0,20x_1x_2 - 0,0133x_1x_3 + 0,164x_2x_3 - 0,00156 x_1x_2x_3$$

где  $y$  — процент разложения на время  $t$ ;  $x_1$  — рН воды (в пределах 5—9);  $x_2$  — время наблюдения, контакта (1—85 сут);  $x_3$  — температура воды (от 4 до 20°).

В модели разложения кампозана в прудовой воде действие факторов отличается однонаправленностью, ведущий фактор рН, в модели разложения кампозана в грунтовых водах первый ведущий фактор — рН, второй — температура. В кислых средах (в опыте при рН 5) кампозан разлагается медленно. При повышении температуры или рН скорость его разложения увеличивается. Определенная стабильность препарата в водной среде может ограничивать степень водопользования при попадании его в водоисточники.

На основании моделей, описывающих динамику разложения кампозана в водной среде, нами построены номограммы, с помощью которых можно установить степень разложения препарата в зависимости от условий среды (рисунок) и прогнозировать его остаточные количества.

## Миграция кампозана М из почвы в грунтовые воды

Ранее нами установлено, что хлорхолинхлорид и ДЯК способны мигрировать из почвы с ливневыми и тальными водами. Они, как и кампозан М, обладают относительно высокой стабильностью в почве и в водной среде, хорошо растворимы в воде. Поэтому при изучении миграции кампозана М мы спланировали эксперимент аналогично предыдущим работам [1, 2].

Опыты проводили на фильтрационной установке, которая обеспечивала свободную фильтрацию жидкости и воспроизводимость всего комплекса физико-химических и биологических процессов, происходящих в почве при фильтрации [3]. Для загрузки установки использовали те же почвенные образцы, что и при изучении стабильности кампозана в почве.

**Таблица 7**  
**Миграция кампозана М в почве**  
(при влажности почвы 60 %  
и температуре воздуха  
в помещении 16—18 °С)

Срок наблюдения, сут	Миграция в дерново-подзолистой почве, мг	Срок наблюдения, сут	Миграция в черноземной почве, мг
1	0	1	0
3	0,36	14	0,05
5	0,06	16	0,01
8	0,08	17	0,07
10	0,09	18	0,03
12	0,12	19	0,03
15	0	20	0,03
20	0	21	0,07
22	0	22	0,02
25	0	25	0,02
26	0	26	0
27	0	27	0
Итого	0,71		0,36

Мощность загрузки почвой составляла 30 см (суглинка — 12 кг, чернозема — 9 кг). Перед проведением эксперимента влажность почвы в течение недели доводили до 60 % максимальной влагоемкости путем орошения дистиллированной водой 2—3 раза в сутки.

Норма внесения кампозана М для зерновых 2 кг на 1 га. Нами, согласно [4], изучалась миграция кампозана М при 5-кратной дозе — 10 кг/га, или 315 мг препарата при внесении его на поверхность почвы в фильтрационной установке путем разбрызгивания раствора из пульверизатора.

Количество осадков задавалось на уровне 5 мм в сутки, что соответствовало максимальному среднесуточному количеству осадков, выпадавших за последние 12 лет (май — июнь) в Московской области.

Дренажные воды собирали в сосуд, ежедневно в них определяли содержание кампозана М. Результаты представлены в табл. 7.

Миграция кампозана М в легком песчано-крупнопылеватом суглинке за 27 сут составила 2,25 % к внесенному количеству, а в черноземе обыкновенном легкосуглинистом — 0,1 %. В повторных опытах при количестве осадков 1 мм в сутки миграция препарата не обнаружена.

По окончании каждого опыта (при норме осадков 5 мм) из каждого горизонта послойно отбирали пробы почвы методом конверта (по

**Таблица 8**

**Остаточные количества кампозана М в почве**

Слой почвы, см	Дерново-подзолистая почва		Черноземная почва	
	мг	% к внесенному количеству	мг	% к внесенному количеству
0—5	33,04	10,49	51,60	16,38
5—10	49,82	15,82	51,00	16,19
10—15	23,90	7,59	23,10	7,33
15—20	15,21	4,83	19,20	6,10
20—25	13,88	4,41	0,23	0,08
25—30	10,15	3,22	0,13	0,04
Итого	146,01	46,35	145,28	46,12

5 проб), высушивали до воздушно-сухого состояния и послойно усредняли. Затем отвешивали по 50 г почвы и помещали во флакон объемом 300 мл, в который добавляли 25 мл 4 % раствора NaOH, флакон герметично закрывали силиконовой пробкой. Результаты анализа пересчитывали на массу слоя.

Из табл. 8 видно, что после 28 сут наблюдения при наличии до 5 мм осадков в сутки в почве остается около 46 % препарата.

На основании полученных данных можно сделать вывод о слабой миграции кампозана с ливневыми и тальными водами (мигрирует от 0,10 до 2,25 % к внесенному количеству) и способности препарата сорбироваться в поверхностных слоях почвы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Блиновский И. К., Соркина Г.Л., Тучков В.П. и др. Стабильность и миграция препарата ДЯК в почве, поверхностных и грунтовых водах. — Изв. ТСХА, вып. 5, 1986, с. 57—67.
2. Блиновский И. К., Тучков В. П., Мазаев В. Т. и др. Стабильность и миграция хлорхолинхлорида в почве и воде. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 6, с. 89—95.
3. Гончарук Е. И. Санитарная охрана почвы от загрязнения химическими веществами. — Киев: Здоровье, 1977.
4. Методические рекомендации по установлению ПДК химических веществ в почве (№ 1427—76 от 19 мая 1976 г.). — М.: МЗ СССР, 1976.
5. Рекомендации по применению смеси хлорхолинхлорида с кампозаном на озимой ржи. — М.: МСХ СССР, 1985.
6. Указания по производственному применению кампозана М 50 %-ного водного раствора на льне-долгунце. — М.: МСХ СССР, 1985.
7. Hurter J., Manser M., Zimmerli B. — J. Food Chem., 1978, vol. 26, N 2, p. 472—475.

*Статья поступила 5 ноября 1986 г.*

#### SUMMARY

Stability of campozane M in soil and in pond and underground waters depending on the effect of environmental factors was studied in view of potential forecasting of its residual amount under natural conditions. The methods of mathematical planning of experiments were used. It is found that residual amounts of the preparation can be forecasted in the period from 3 to 73 days (soil), and up to 85 days (water medium).