

УДК 631.95:632.82:632.954:621.039.85

РАДИОИНДИКАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ СИМАЗИНА ПОЧВАМИ

Х. Х. СЮНЯЕВ, Т. А. ХЕГАЙ, А. Д. ФОКИН, В. В. РАЧИНСКИЙ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии и кафедры почвоведения)

Сорбции пестицидов почвами посвящена обширная литература, значительная часть которой обобщена в обзорах [1, 2, 5—8]. Полученные результаты позволили сформулировать основные положения, определяющие механизмы сорбционного закрепления пестицида, специфику его поведения в различных почвах. На сорбцию симазина почвами оказывает влияние множество факторов, важнейшими из которых являются свойства молекул пестицида, метеорологические и почвенные условия. Все эти факторы находятся в динамической взаимосвязи. Изменение одного параметра вызывает сдвиг всей системы, ведущей к смещению сорбционного равновесия.

Согласно современным представлениям, основное участие в сорбции симазина почвами принимают органическое вещество гумусовой природы и многочисленные органо-минеральные образования. Гумусовые соединения участвуют в сорбции симазина благодаря наличию в них активных функциональных групп, в первую очередь карбоксильных, фенольных и спиртовых гидроксильных, аминных.

Гумусовые вещества (гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумины) часто играют ведущую роль в сорбции симазина. Обычно сорбционная емкость гумусовых веществ на порядок и более выше сорбционной емкости других компонентов почвы [1, 2, 6—8]. Кроме того, во многих случаях наблюдается прямая корреляция между сорбцией симазина почвой и содержанием в ней гумуса [1, 6, 7].

Интересно отметить, что сорбция симазина органическими веществами негумусовой природы (растительные и животные остатки и т. д.) значительно ниже, чем гумусовыми соединениями [1, 6]. Эти различия обусловлены усилением формирования активных функциональных групп в органическом веществе почвы по мере его гумификации.

Сорбции симазина гумусовыми веществами способствует то, что последние обладают свойствами коллоидных веществ, которые в фор-

ме взвеси имеют удельную поверхность 500—800 м²/г. Этот процесс связан с протонированием молекул Н⁺-ионами, возникающими при ионизации карбоксильных групп; ионным обменом; комплексообразованием с функциональными группами на поверхности органических коллоидов [1, 6, 7].

Глинистые минералы часто являются объектами исследования сорбции пестицидов [1, 2, 6, 7]. В принципе почвенные алюмосиликаты могут сорбировать триазины по различным механизмам: по типу молекулярной сорбции, путем образования водородных связей, комплексообразования, химической сорбции, в частности, ионного обмена. Сорбции способствует развитая удельная поверхность глинистых алюмосиликатов (порядка 800 м²/г для минералов группы монтмориллонита). Следует учитывать, что часто у одного и того же минерала различного происхождения показатели сорбции триазинов резко различны, что объясняется неодинаковым размещением в нем некоторых кристаллических структур (различия в локализации изоморфных замещений).

Природа поглощающих катионов также может оказывать заметное влияние на сорбцию пестицидов глинами. Катионы в данном случае могут конкурировать за сорбционные места, сами выступать в качестве последних, косвенно воздействовать на поглощение симм-триазина, увеличивая или уменьшая пептизацию почвенных коллоидов. В результате изучения влияния катионов Fe³⁺, Al³⁺ и Са²⁺ на сорбцию пестицидов глинами [1, 5] удалось установить образование координационных связей симм-триазинов с монтмориллонитом. Однако необходимо отметить, что исследования сорбции «чистыми» компонентами почвы не вполне корректны, поскольку в почве не могут полностью проявиться свойства этих компонентов в силу взаимодействия и образования различных по структуре органо-минеральных соединений с качественно новыми сорбционными признаками.

В задачу наших исследований входило получение изотерм сорбции симазина почвами различного типа, а также определение возможности десорбции связанного симазина, роли отдельных компонентов почвы, в частности органического вещества и тонкодисперсного материала, в сорбционном закреплении гербицида.

Настоящая работа является составной частью более общих исследований, цель которых — накопление данных о поведении гербицида в почве, необходимых для длительного прогноза его аккумуляции, фитотоксического действия, поступления в растения, деградации и выноса из агроценозов.

Для опытов использовали почвы подзолистого типа агроподзолистого типа станционара «Усадье» Валдайская Всесоюзная научная исследовательская гидрологическая лаборатория и черноземы Молдавии и Нижне-Девичьего станционара Воронежской области, резко различающиеся по механическим и физико-химическим свойствам. Песчаные дерново-подзолистые почвы характеризуются низким содержанием гумуса (до 2%), илистой фракции (до 1%), кислой реакцией (рН_{сол} 4,5—5,5), низкими емкостью поглощения (до 10 мэкв) и насыщенностью основаниями (менее 50%); черноземная почва Нижне-Девичьего станционара — высоким содержанием гумуса (до 6,3%) и илистой фракции (до 40%), нейтральной реакцией, высокими емкостью поглощения (50—70 мэкв) и насыщенностью основаниями (до 90%); черноземы Молдавии — средним содержанием гумуса (до 4%) и илистой фракции (до 25%).

В опытах применяли симазин, меченный по углероду-14 в боковой цепи. Радиометрические определения проводились с использованием жидкостного сцинтилляционного счетчика на радиометре Марк II фирмы «Сёрл».

Изотермы сорбции симазина почвами подзолистого и черноземного типов в широком диапазоне концентраций получены методом переменных концентраций и методом последовательных обработок. Диапазон

исходных концентраций при использовании метода переменных концентраций 0,51—5,00 мкг/мл.

Для изучения сорбции 1 г почвы перемешивали с 5 мл водного раствора ^{14}C -симазина. Время взаимодействия при непрерывном взбалтывании 4 сут, что обеспечивало установление сорбционного равновесия. Эксперименты проводили при температуре 20°.

В связи с тем, что при обработке пробы почвы раствором с максимальной исходной концентрацией (5 мкг/мл) последняя снижалась приблизительно в 5 раз, для получения изотермы сорбции в широком диапазоне равновесных концентраций пробу почвы с сорбированным симазинном после центрифугирования суспензии и отбрасывания равновесного раствора повторно обрабатывали исходным раствором до установления сорбционного равновесия. Таким образом удалось получить изотерму сорбции в статических условиях в широком диапазоне концентраций.

Значения равновесной сорбции (S_p) и равновесной концентрации (C_p) рассчитывали по известным формулам [4] на основании данных радиометрических измерений.

Изотермы сорбции симазина почвами подзолистого и черноземного типов, полученные методом переменных концентраций, имеют близкую к линейной форму, отмечается зависимость сорбции симазина от содержания гумуса в почвах (рис. 1 и 2). При одинаковых равновесных концентрациях значение равновесной сорбции черноземами из Воронежской области в 5—8 раз выше (для пахотных горизонтов), чем черноземами из Молдавии, и в 8—15 раз выше, чем дерново-подзолистыми почвами из Валдая. Столь значительные различия, вероятно, связаны не только с повышенным содержанием гумуса в воронежских черноземах, но и с лучшим качественным составом гумусовых веществ. Есть основания предполагать, что гумусовые вещества в черноземах Нижне-Девичьего стационара более дисперсны и в большей степени насыщены функциональными группами, ответственными за поглощение симазина. Не исключено, что различия в некоторой степени связаны с неодинаковым минералогическим составом почв.

Получены изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций методом последовательных обработок для нескольких образцов черноземных почв, отобранных в различных частях Нижне-Девичьего стационара. Все изотермы оказались близки между собой, что находится в соответствии с однородностью почвенного покрова стационара (площадь 47 га). В качестве примера на рис. 2 пред-

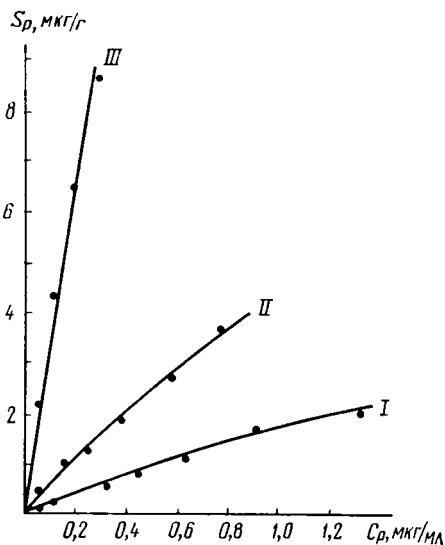


Рис. 1. Изотермы сорбции симазина почвами (для Алпах) в области низких и средних равновесных концентраций (до 1,5 мкг/мл).

I — песчаная дерново-подзолистая почва; II — чернозем (Молдавия); III — чернозем (Нижне-Девичьий стационар).

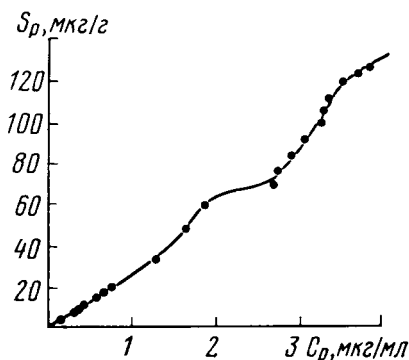


Рис. 2. Изотерма сорбции симазина черноземом Нижне-Девичьего стационара в широком диапазоне концентраций.

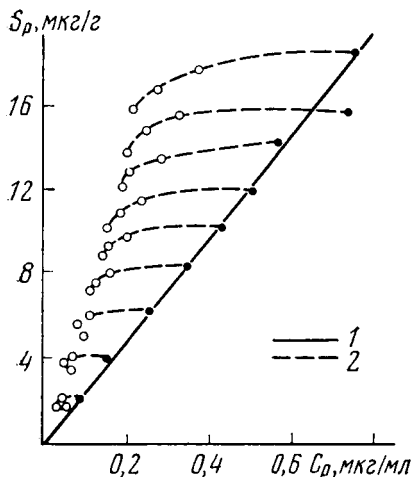


Рис. 3. Изотерма сорбции (1) и кривые десорбции (2) симазина в черноземе Нижне-Девичьего стационара.

радиометрических измерений активности равновесного раствора рассчитывали новое значение равновесной сорбции. Обработку водой каждого образца повторяли трижды. Полученные результаты приведены на рис. 3. Прямая на графике является частью изотермы сорбции для образца (рис. 2), из каждой точки которой начинаются кривые десорбции. На рис. 3 видно, что, хотя десорбция и имеет место, кривые десорбции не совпадают с изотермой сорбции — необратимая сорбция. При этом, вероятно, замедлена кинетика десорбции и истинного сорбционного равновесия не достигается, несмотря на длительное перемешивание. В природе в состоянии ограниченного и переменного увлажнения десорбция протекает, видимо, еще медленнее, чем в разбавленной водной суспензии при непрерывном встряхивании.

Таким образом, если в лабораторных условиях при 3-кратной обработке почвенной пробы удается десорбировать не более 15—16% сорбированного симазина, то в естественных это значение будет еще меньшим, что, безусловно, влияет на деградацию и миграцию симазина, а также на поступление его в растения и проявление им гербицидного действия.

Повторные обработки почвы с сорбированным симазинном водой приводят к постепенному уменьшению сродства меченого гербицида к почве, о чем свидетельствует наклон к изотерме сорбции десорбционных кривых, особенно при низких значениях равновесной сорбции. Однако в процессе десорбции симазина водой в течение 3 сут в жидкой фазе из общего количества десорбированного меченого вещества 60—65% приходилось на оксисимазин. Переходу симазина в оксисимазин — вещество, значительно более растворимое в воде — способствует наличие в растворе органических веществ гумусовой природы.

Для выяснения роли отдельных компонентов почвы в закреплении симазина при его миграции исследовалось распределение пестицида по гранулометрическим фракциям. Поскольку сорбция симазина носит преимущественно необратимый характер, то миграция его в почве может осуществляться в составе тонкодисперсного материала как на поверхности почвы при развитии эрозионных процессов, так и в вертикальном направлении в условиях промывного водного режима. Распределение сорбированного симазина по гранулометрическим фракциям изучалось на образцах дерново-подзолистой почвы, отобранных с площадок, на которые был внесен меченый симазин. Срок от внесения симазина до отбора проб составлял 4 мес (май — август). Почвенную

ставлена одна из полученных изотерм сорбции, на которой, как и на всех других с данного объекта, в области равновесных концентраций 2—4 мкг/мл намечается S-образный участок с выпуклыми и вогнутыми частями. Кроме того, начиная с равновесных концентраций 3,0—3,5 мкг/мл изотермы приобретают явно выпуклый характер, по-видимому, свидетельствующий о приближении почвы к состоянию насыщения по симазину.

Наряду с сорбцией изучалась десорбция симазина для образца черноземной почвы Нижне-Девичьего стационара. Для этой цели 9 почвенных проб с сорбированным симазинном, у которых значения равновесной сорбции находились в пределах 2,1—18,6 мкг/г, последовательно обрабатывали водой до установления равновесия (7 сут), затем на основании данных

Сорбция симазина, распределение поверхности твердой фазы и гумуса по отдельным гранулометрическим фракциям дерново-подзолистой почвы

Размеры гранулометрических фракций, мм	Содержание гранулометрических фракций, % общей массы	Распределение сорбированного симазина по фракциям, % от суммы	Относительная поверхность фракций, % к общей поверхности образца	Распределение гумуса по фракциям, % от суммы
1—0,25	42,70	0,3	14	0,0
0,25—0,05	51,60	1,5	35	0,0
0,05—0,01	1,75	3,9	6	4,3
0,01—0,005	0,31	6,0	4	5,5
0,005—0,001	0,05	12,3	3	2,6
0,001	0,07	76,0	39	88,6

массу разделяли на гранулометрические фракции после отделения растительных остатков по методу Н. А. Качанского [3], но без предварительной обработки почвы какими-либо реагентами, кроме воды, затем в них определяли активность меченого симазина, а также содержание гумуса по Тюрину [3]. Кроме того, рассчитывали удельную поверхность отдельных фракций и относительную поверхность фракций в процентах от общей поверхности почвенных частиц в образце.

Основное количество симазина (73—83 %) после 4 мес взаимодействия с песчаной дерново-подзолистой почвой в полевых условиях сконцентрировано в самой мелкой фракции (менее 0,001 мм), которая составляет всего 0,1 % общей массы почвы (таблица). Следовательно, концентрация симазина в этой фракции почвы выше (на 5 и более порядков), чем в песчаной фракции, составляющей основную массу данной почвы. Можно указать на три возможные причины такого распределения сорбированного вещества: а) более развитая удельная поверхность данной фракции, чем у преобладающих фракций; б) резкое преобладание в составе тонкодисперсной фракции органического вещества гумусовой природы, активно сорбирующего пестицид; в) преобладание в тонкодисперсной фракции активных глинистых алюмосиликатов с развитыми сорбционными свойствами, в то время как в крупных фракциях преобладает сорбционно инертный кварц.

Некоторые из полученных данных позволяют более определенно судить о причинах локализации симазина в тонкодисперсной фракции песчаных дерново-подзолистых почв. Сравнивая распределение пестицида по отдельным фракциям с относительным распределением их суммарных поверхностей, можно заключить, что удельная поверхность почвенных частиц не играет решающей роли в поглощении симазина. Так, например, поверхности фракций 0,05—0,25 и менее 0,001 мм, содержание которых в почве составляет соответственно 51 и 0,1 %, одинаковые. Однако сорбция симазина последней фракцией в расчете на единицу массы на 3 порядка выше, чем первой. Отсутствие корреляции между сорбцией симазина и поверхностью фракций свидетельствует о сорбционной инертности по отношению к симазину поверхностей частиц более 0,005—0,01 мм.

В то же время относительное распределение симазина по фракциям практически такое же, как и гумуса. Эти данные однозначно свидетельствуют о преобладающем участии соединений, содержащих гумус, в сорбции симазина песчаными почвами подзолистого типа.

Выявлена зависимость между сорбцией симазина и содержанием гумуса в образцах почв, взятых с разной глубины. Для песчаных дерново-подзолистых почв Валдая и черноземов Молдавии эта зависимость близка к линейной (рис. 4). Характерно, что она становится более четкой при повышении концентрации исходного раствора, т. е. при увеличении относительного заполнения сорбционных мест. При низком содержании симазина в системе, когда поглощение не лимити-

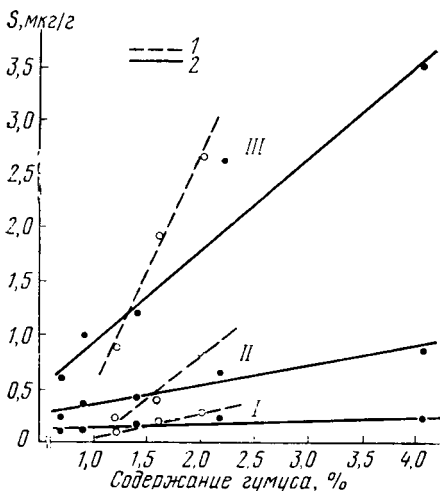


Рис. 4. Зависимость сорбции симазина от содержания гумуса в дерново-подзолистых почвах (I) и черноземах (2). Исходные концентрации растворов: I — 0,109 мкг/мл; II — 0,525; III — 2,010 мкг/мл

ноземов Молдавии, в которых выше содержание активно сорбирующих глинистых минералов.

Выводы

1. В областях низких и средних равновесных концентраций (до 1,5 мкг/мл) изотермы сорбции симазина дерново-подзолистой почвой и черноземом близки к линейным. На изотермах сорбции черноземами, полученных в широком диапазоне концентраций (до 5 мкг/мл), имеются S-образные участки.

2. Сорбция симазина почвами носит необратимый характер. Путем обработки почв с сорбированным симaziном водой удается десорбировать не более 10—15% сорбированного вещества, причем его переход в жидкую фазу сопровождается трансформацией симазина в оксисимазин, гидрофильность которого более высокая.

3. В сорбции симазина образцами песчаных дерново-подзолистых почв основное участие принимает илестая фракция (приблизительно 75%), содержание которой составляет около 0,1%. Это связано с повышенной гумусированностью данной фракции, а не с развитой ее поверхностью.

4. Для всех исследуемых образцов почв наблюдается близкая к линейной (в пределах одного типа почвы) зависимость сорбируемости симазина от содержания гумуса. Эта зависимость выражается более сильно для всех образцов и особенно для подзолистых почв при повышенном содержании гербицида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головкин Г. В., Воловик Л. Л. Сорбция пестицидов компонентами почвы (обзор литературы). — Химия в сельск. хоз-ве, 1976, № 9, с. 48—57. — 2. Мельников Н. Н., Волков А. И., Короткова О. А. Пестициды и окружающая среда. М.: Химия, 1977. — 3. Кауричев И. С. Практикум по почвоведению. М.: Колос, 1980. — 4. Рачинский В. В. Практикум по применению изотопов и излучений в сельском хозяйстве. Вып. VIII. Применение метода меченых атомов в почвоведении в мелиорации. М.: ТСХА, 1969. — 5. Самгин П. А. Инактивация и передвижение триазинных гербицидов в почве. М.: ВНИИТЭИСХ, 1975. — 6. Calvet R., Terec M., Arvien I. — Ann. agron., 1980, vol. 31, N 2, p. 125—162. — 7. Calvet R., Terec M., Arvien I. Ann. agron., 1980, vol. 31, N 2, p. 125—162. — 8. Khan S. V. Environ. letters, 1977, 4 (2), p. 141—148.

Статья поступила 25 февраля 1983 г.

SUMMARY

Isotherms of simazine sorption by podzolic and chernozem soil types were obtained. In the spheres of low and medium equilibrium concentrations they are close to linear. There are some curved parts on the isotherms of chernozem sorption, obtained in a wide range of concentrations. Simazine sorption is practically irreversible. Simazine sorption is shown to be effected mainly by silt fraction which has increased humousness. All samples studied are characterized by dependence of simazine sorption ability on humus content.