

УДК 631.416/417:631.41:632.954:628.516

## СОРБЦИЯ И РАЗЛОЖЕНИЕ $^{14}\text{C}$ -СИМАЗИНА В ПОЧВАХ ЧЕРНОЗЕМНОГО ТИПА

Х. Х. СЮНЯЕВ, Л. Г. КРЕТОВА, Т. А. ХЕГАЙ, К. Ш. ИБРАГИМОВ, Е. А. ДЕМЧЕНКО  
(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

В целях длительного прогноза аккумуляции симазина, его фитотоксического дейст-

---

Работа выполнена под научным руководством профессора В. В. Рачинского и профессора А. Д. Фокина в лаборатории атомной техники в сельском хозяйстве ТСХА.

вия, поступления в растения и выноса из агроценозов на почвах черноземного типа необходимо установить параметры сорбции и деградации данного пестицида в этих почвах.

Сорбция симазина почвенными компонентами существенным образом влияет на его

биологическое действие, скорость деградации, процессы миграции и т. д. Она зависит от множества факторов, важнейшими из которых являются свойства молекул пестицида и физико-химические и биологические свойства почвы [1, 6, 9, 11, 12].

Согласно современным представлениям в сорбции симазина почвами значительную роль играют органическое вещество гумусовой природы и многочисленные органо-минеральные образования [1, 7, 9, 11, 12]. Участие гумусовых соединений в этом процессе определяется наличием в них активных функциональных групп. Обычно сорбционная емкость на порядок и более выше, чем у других компонентов почвы [1, 9, 12]. Кроме того, часто наблюдается корреляция между сорбцией симазина и содержанием гумуса в почве [1, 9, 12]. Считается, что сорбция этого пестицида гумусовыми веществами происходит вследствие протонирования  $H^+$ -ионами, возникающими при ионизации карбоксильных групп, в результате ионного обмена и комплексообразования с функциональными группами на органических коллоидах [1, 6, 12].

Глинистые минералы часто являются объектами исследования сорбции пестицидов [1, 9, 11]. В принципе почвенные алюмосиликаты могут сорбировать триазины по типу молекулярной сорбции, путем образования водородных связей, комплексообразования, химической сорбции, в частности ионного обмена. Сорбция способствует большая удельная поверхность глинистых алюмосиликатов. Однако исследование сорбции симазина «частными» компонентами почвы не вполне корректны, поскольку в ней они не могут полностью проявить своих свойств в силу взаимодействия и образования различных по структуре органо-минеральных соединений, отличающихся качественно новыми сорбционными признаками.

Проведенные нами исследования в этом направлении показали, что сорбция симазина илстой фракцией определяется не ее большой удельной поверхностью, а повышенной гумусированностью [10].

Симазин, сорбированный почвенными компонентами, может длительное время не терять своей фитотоксичности. По классификации Н. Н. Мельникова [6], его следует отнести к группе наиболее опасных пестицидов. Сведения о времени разложения триазиновых гербицидов в различных почвах и разных климатических условиях приведены в оригинальных работах и обзорах [3—7, 9, 13—16]. Симазин сохраняется в почве в течение всей вегетации, обнаруживается и в последующие годы; он может оставаться в почве до 2—3 лет [2, 7, 9, 14, 16] и воздействовать на чувствительные к нему культуры, посеянные на площадях, которых в предыдущие годы обрабатывались этим гербицидом [9, 13—16].

Скорость разложения симазина во многом зависит от температуры и влажности почвы. При температуре ниже  $10^\circ$  он почти не подвергается распаду [9, 15]. В умеренной зоне и при незначительном количестве осадков симазин, даже внесенный в небольшой дозе, сохраняется в почве на 2-й год и нередко обнаруживается на 3-й год [7, 9]. При повышении температуры, особенно если обеспечивается достаточно высокая влажность, скорость его разложения до-

вольно высокая. Так, во влажных субтропиках (Грузия) в условиях высокой температуры (более  $20^\circ$ ) симазин даже при очень высоких дозах ( $20—30$  кг/га) разлагается за 3—5 мес [9]. Скорость инактивации резко возрастает при температуре от  $40$  до  $60^\circ$  и влажности  $60\%$  от полной полевой влагоемкости.

Тип почвы, содержание в ней органического вещества также оказывают влияние на скорость инактивации гербицида. В дерново-подзолистой и серой лесной оподзоленной почвах скорость разложения симазина была меньше, чем в черноземе [6, 9, 15], в торфо-болотной — больше, чем в дерново-подзолистой [9]. В трех почвах Испании при различном содержании органического вещества за 90 дней разложилось от  $50$  до  $20\%$  препарата, причем наибольшая скорость деградации наблюдалась в почве, богатой органическим веществом [15]. Последнее, по мнению некоторых исследователей, способствует разложению пестицидов благодаря наличию активных функциональных групп. Имеются данные [15] об увеличении скорости гидролиза симазина до нефитотоксических соединений в водном растворе в присутствии фульвокислот. Органическое вещество, по мнению ряда авторов [9], катализирует гидролиз триазинов. Однако следует отметить, что гумусовые вещества находятся в почве в форме органо-минеральных комплексов и катализирующее действие их на гидролиз симазина, вероятно, намного меньше, чем свободного гумусового вещества в водных растворах. В почвах сим-триазины подвергаются многочисленным химическим превращениям, которые, по современным представлениям, и являются основными в детоксикации хлортриазинов [6, 9, 15]. К продуктам химического превращения в почве прежде всего относятся соответствующие гидрооксиформы, когда атом хлора во втором положении триазинового кольца замещается гидроксильной группой. Гидрооксипроизводные триазинов не обладают фитотоксичностью. Кроме гидролиза, сим-триазины подвергаются и другим превращениям, которые приводят к N-деалкилированию, гидролизу амидных и эфирных связей, раскрытию циклов и т. д. [3].

В разложении симазина, безусловно, принимают участие и почвенные микроорганизмы. Однако значение их в общей деградации пестицида изучено недостаточно. Микробиологическое разложение гербицида идет в основном путем деалкилирования боковой цепи. Но роль микробиологического разложения триазина, как считают многие исследователи [3, 4 и др.], в естественных условиях менее значительна, чем физико-химических факторов из-за высокой стойкости его молекулы, малой растворимости и высокой сорбируемости. На скорость инактивации пестицида влияет и глубина локализации препарата. Вещество, находящееся в верхнем слое почвы, разлагается быстрее, чем в более глубоких слоях [9].

Испарение и улетучивание не оказывают заметного действия на потери симазина из почвы, поскольку он относится к нелетучим соединениям. Фотолитиз этого соединения с максимальной скоростью протекает при воздействии на него УФ-лучами с длиной волны  $260$  нм [3]. Причем гумусовые вещества могут выполнять роль фотосенсибилизато-

ров, способствуя разложению триазинов [9, 15]. Однако значение фотоллиза остается не выясненным, что связано с трудностями выделения данного процесса из общего процесса инактивации симазина.

Растения способствуют разложению гербицидов, поглощая его или выделяя в почву вещества, катализирующие деградацию. По данным Г. Ф. Лебедевой [5, 9], симазин исчезает из почвы под растениями быстрее, чем без них.

Таким образом, качественная сторона сорбционных взаимодействий и деградации симазина в почвах, в частности роль отдельных механизмов и различных компонентов почвы в сорбции и деградации, изучена достаточно полно. Однако для прогнозирования особенностей поведения вещества в почвах необходимо знать ряд количественных параметров, определяющих его сорбцию и деградацию в конкретных условиях. В связи с этим в задачу наших исследований входило получение изотерм сорбции симазина в почвах черноземного типа, изучение десорбции связанного симазина и динамики соотношения свободного и сорбированного почвой гербицида в полевых условиях. Кроме того, определялась скорость его деградации в черноземах в лабораторных и полевых условиях.

Полевые исследования проводились на обыкновенных черноземах Нижне-Девичьего полигона Воронежской области, лабораторные опыты — в лаборатории атомной техники в сельском хозяйстве Тимирязевской академии. Черноземная почва характеризовалась высоким содержанием гумуса (до 6,3 %) и иллитой фракции (до 40 %), нейтральной реакцией, высокими емкостью поглощения (50—70 мг-экв на 100 г) и насыщенностью основаниями (до 90 %).

В опытах применялся симазин, меченный  $^{14}\text{C}$  в боковой цепи, и использовался жидкостный сцинтилляционный радиометр Марк II фирмы «Серл».

Изотермы сорбции симазина почвами получены методом переменных концентраций и методом последовательных обработок. В первом случае диапазон исходных концентраций составил 0,5—5,0 мкг/мл. При определении сорбции перемещали 1 г почвы с 5 мл водного раствора  $^{14}\text{C}$ -симазина и непрерывно взбалтывали 5 сут до установления сорбционного равновесия. В период проведения экспериментов поддерживалась температура 20°.

В связи с тем, что при обработке почвенной пробы раствором максимальной исходной концентрации (5 мкг/мл) последняя снижалась приблизительно в 5 раз, для получения изотермы сорбции в широком диапазоне равновесных концентраций пробу с сорбированным симазинном после центрифугирования суспензии и декантирования равновесного раствора повторно обрабатывали исходным раствором до установления сорбционного равновесия.

Значения равновесной сорбции ( $S_p$ ) и равновесной концентрации ( $C_p$ ) рассчитывали по известным формулам [8] на основании радиометрических измерений.

Для сравнения на рис. 1 приведены изотермы сорбции в областях низких концентраций для трех различных почв. Изотермы сорбции симазина почвами подзолистого и черноземного типов, полученные методом

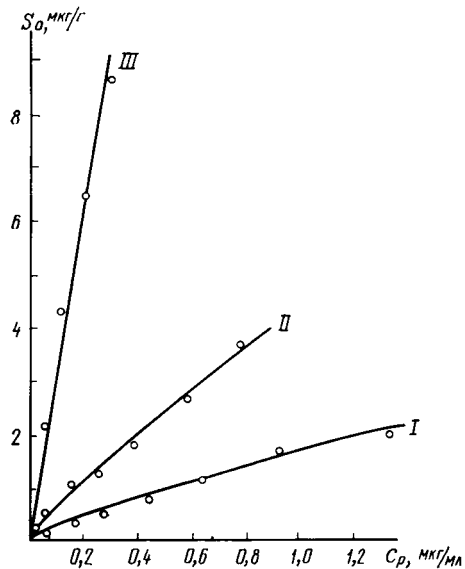


Рис. 1. Изотермы сорбции симазина почвами (для пахотных горизонтов) в области низких и средних равновесных концентраций (до 1,5 мкг/мл).

I — песчаная дерново-подзолистая почва; II — чернозем (Молдавия); III — чернозем (Воронежская обл., Нижне-Девичьий полигон).

переменных концентраций, имеют близкую к линейной форму, отмечается зависимость сорбции гербицида от содержания гумуса в почвах. При одинаковых равновесных концентрациях значение равновесной сорбции черноземами из Воронежской области в 5—8 (для пахотных горизонтов) и 8—15 раз выше, чем соответственно черноземами из Молдавии (гумус 4 %) и дерново-подзолистыми почвами с Валдая. Столь значительные различия, вероятно, связаны не только с неодинаковым содержанием гумуса в почвах, но и с разным качественным его составом. Есть все основания предполагать, что гумусовые вещества в черноземах Нижне-Девичьего стационара более дисперсны и в большей степени насыщены функциональными группами, ответственными за поглощение симазина.

Изотермы сорбции образцами черноземов, отобранными в различных частях Нижне-Девичьего полигона, получены в широком диапазоне концентрации методом последовательных обработок (рис. 2). Они оказались близки между собой, что свидетельствует об однородности почвенного покрова полигона (площадь 47 га). На всех изотермах сорбции данного объекта в области равновесных концентраций 2—4 мкг/мл намечается участок с выпуклыми и вогнутыми частями. Кроме того, начиная с равновесных концентраций 3,0—3,5 мкг/мл изотермы приобретают явно выпуклый характер, что, видимо, указывает на некоторое приближение почвы к состоянию насыщения по симазину.

Наряду с сорбцией изучалась десорбция симазина при обработке образца почвы водой. Для этой цели 9 почвенных проб с сорбированным симазинном, для которых значения равновесной сорбции находились в пределах 2,1—18,6 мкг/г, последовательно

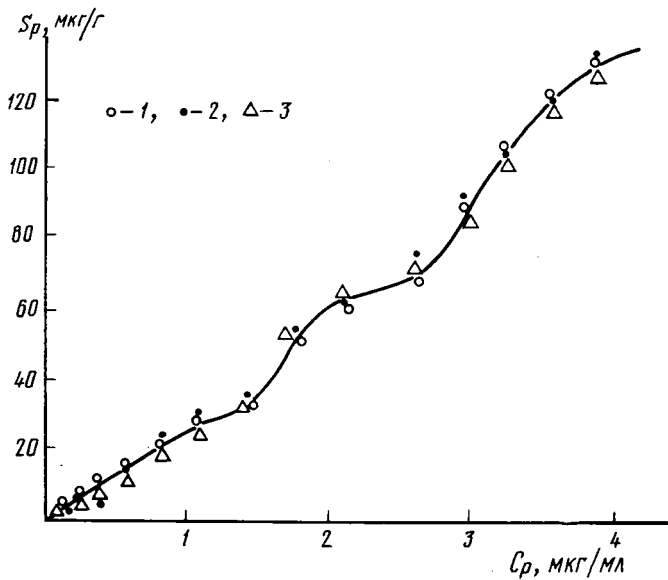


Рис. 2. Изотермы сорбции симазина черноземом Нижне-Девичьего полигона в широком диапазоне концентраций.

1 — образец с верхней части склона, 0—25 см; 2 и 3 — с нижней части, соответственно 0—25 и 25—45 см.

обрабатывали водой до установления нового равновесия (7 сут), затем на основании радиометрических измерений активности равновесного раствора определяли значение равновесной сорбции. Прямая на графике (рис. 3) представляет собой часть изотермы

еще медленнее, чем в разбавленной водной суспензии при непрерывном встряхивании. Таким образом, если в последнем случае при 3-кратной обработке пробы удается десорбировать не более 15—16% сорбированного симазина, то в естественных условиях это значение будет еще меньше, что, безусловно, влияет на деградацию и миграцию симазина, а также на поступление его в растения и проявление гербицидного действия.

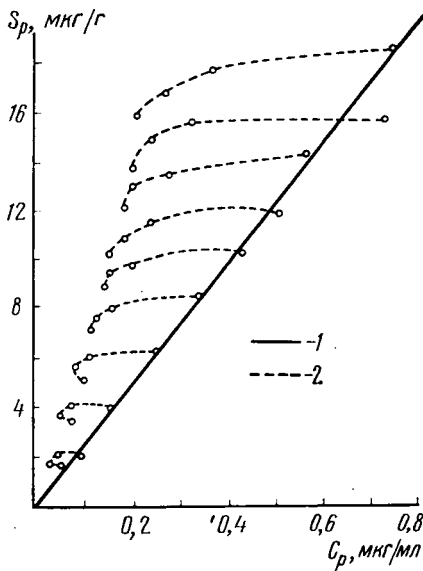


Рис. 3. Изотерма сорбции (1) и кривые десорбции (2) симазина черноземом Нижне-Девичьего полигона.

сорбции для образца, из каждой точки которой начинаются кривые десорбции. Хотя десорбция и имеет место, кривые десорбции не совпадают с изотермой сорбции, а лежат значительно выше, что свидетельствует о слабой десорбируемости вещества. Возможно, это связано с замедленной кинетикой десорбции и отсутствием истинного равновесия при десорбции. В натуральных условиях, в состоянии ограниченного и переменного увлажнения, десорбция протекает, вероятно,

можно также отметить, что повторные обработки водой почвы с сорбированным симaziном приводят к постепенному уменьшению средства меченого гербицида к почве, о чем свидетельствует наклон к изотерме сорбции десорбционных кривых, особенно заметный при низких значениях равновесной сорбции. Однако при десорбции симазина водой в течение 3 сут в жидкой фазе из общего количества десорбированного меченого вещества 60—65% приходилось на оксисимазин.

Таким образом, можно предположить, что десорбции симазина предшествует его частичный переход в оксисимазин — соединение, значительно более растворимое и менее сорбируемое. По-видимому, этому переходу способствует наличие гумусовых веществ.

В натуральных условиях переход веществ в сорбированное состояние может существенно замедляться вследствие применения слаборастворимых препаратов, ограниченной влажности почвы и других факторов. В связи с этим возникают трудности при оценке в полевых условиях реальных скоростей перехода вещества в сорбированное состояние, которые, очевидно, должны существенно отличаться от скоростей, оцениваемых на основании данных о кинетике сорбции вещества из растворов.

С целью установления скорости перехода свободного симазина в сорбированный черноземной почвой в натуральных условиях был заложен следующий опыт. В цилиндры диаметром 4 см и высотой 10 см насыпали 80 г почвы и поверхностно вносили по 0,4 мг симазина с удельной активностью 16 мкКи/мг. Изучали также динамику де-

Динамика перехода свободного симазина в сорбированный в натуральных условиях

Вариант внесения <sup>14</sup> С-симазина	Количество <sup>14</sup> С-симазина, перешедшего в сорбированное состояние, %, за период, сут					
	1	5	18	55	100	320
На поверхности	24	65	89	95	97	98
На глубине 10 см	39	83	94	96	98	98

градации гербицида. В опыте было 2 варианта: <sup>14</sup>С-симазин на поверхности почвы и на глубине (10 см).

Через намеченные сроки отбирали пробы и в почве определяли содержание свободного и сорбированного симазина по следующей методике. Пробу почвы заливали насыщенным раствором ZnCl<sub>2</sub>, плотность которого около 2 г/см<sup>3</sup>. Суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 3 мин для отделения механически закрепленных частиц симазина от частиц почвы. При этом несорбированный симазин, имеющий плотность 1,5 г/см<sup>3</sup>, всплывал и экстрагировался с поверхности эфиром. Сорбированный симазин извлекали из почвы хлороформометанольной смесью.

Как видно из табл. 1, симазин относительно быстро сорбируется почвенными компонентами, особенно при внесении его на глубину. Таким образом, можно считать, что в дальнейшем превращения происходят преимущественно с веществом, находящимся в сорбированном состоянии.

Деградацию симазина изучали в лабораторных и полевом экспериментах. В лабораторном опыте не только определяли кинетические параметры этого процесса, но и исследовали влияние небольших «затравочных» доз органического вещества и минерального удобрения на его интенсивность. В качестве добавок использовали глюкозу, мочевины, растительные остатки (травяную муку бобовых) по 1 мг на 100 г. В вариантах с добавками меченый симазин в растворе ацетона вносили в приготовленную

дозу глюкозы, мочевины и растительных остатков, высушивали и перемешивали их с почвой. Таким образом, достигалась локализация <sup>14</sup>С-симазина непосредственно вместе с добавками. Каждый вариант опыта был заложен в трех повторностях. Стаканчики в эксикаторе помещали в термостат с температурой 25°. Постоянную влажность почвы поддерживали путем добавления в стаканчики воды до получения постоянной массы. Потери симазина контролировали радиометрически по убыванию активности <sup>14</sup>С в почве. Для измерения последней почву из каждого стаканчика перемешивали, отбирали 200 мг и помещали непосредственно в счетную вialу в сцинтилляционный раствор. Радиоактивность <sup>14</sup>С измеряли на жидкостном сцинтилляционном радиометре Марк II. Была измерена активность <sup>14</sup>С в почве сразу же после внесения препарата, затем отбирали пробы почвы через определенные сроки, которые указаны в табл. 2.

Наиболее интенсивные потери <sup>14</sup>С-симазина наблюдаются в начальный период взаимодействия с почвой. Половина пестицида разлагается в первые 20—30 сут, затем скорость разложения резко снижается и даже через 240 сут в почве остается до 10 % внесенной дозы <sup>14</sup>С-симазина. Добавление органических веществ («затравок») не вызывает значительного ускорения процесса разложения. Внесение небольших доз глюкозы, мочевины (в пересчете на гектар их количество составило 30 кг) и растительных остатков (150 кг воздушно-сухого вещества на 1 га) не могло сильно изменить питательный ре-

Таблица 2

Дегградация <sup>14</sup>С-симазина в черноземной почве в лабораторном опыте (% от исходной активности <sup>14</sup>С)

Сутки	Почва + <sup>14</sup> С-симазин (контроль)	Добавки к почве с <sup>14</sup> С-симозином			
		глюкоза	мочевина	растительные остатки	мочевина + растительные остатки
5	75,0	74,8	75,0	74,4	73,0
10	61,2	60,2	59,0	62,3	59,8
20	42,2	41,3	42,0	44,5	40,8
25	35,6	36,3	37,6	34,9	34,2
30	30,0	30,9	29,1	29,5	27,7
50	26,2	26,6	29,0	25,7	27,9
80	24,5	24,3	25,0	24,4	22,4
100	24,5	24,5	29,8	28,0	22,8
140	16,7	16,6	15,6	15,4	14,7
190	13,0	13,9	13,0	13,1	12,9
240	11,0	10,2	10,3	10,5	10,2

Примечание. Коэффициент варьирования по повторностям не превышал 4 %.

жим почвы. При постановке опыта имелось в виду, что благодаря локализации этих веществ непосредственно вместе с симазин-ом они будут служить энергетическим материалом, «затравкой» для локального усиления микробиологической деятельности.

Однако, как уже отмечалось, деградация гербицида при добавлении питательных веществ заметно не ускорилась. При добавлении больших доз растительных остатков в опытах, описанных в работе [5], разложение симазина также не ускорилось, исключение составил вариант с добавлением свежей растительной массы кукурузы. По мнению авторов, вместе с кукурузой в почву попадают вещества типа ферментов полифенолоксидаз, что приводит к усилению деградации симазина.

Данные этого опыта еще раз подтверждают мнение, что микробиологическое разложение — это не основной путь распада симазина в почве и детоксикация его в основном осуществляется химическим путем [3, 6, 9].

Влияние типа почвы и содержания в ней органического вещества на интенсивность деградации симазина можно проследить, сравнивая динамику потерь меченого углерода из  $^{14}\text{C}$ -симазина в дерново-подзолистой и черноземной почвах (рис. 4). При одина-

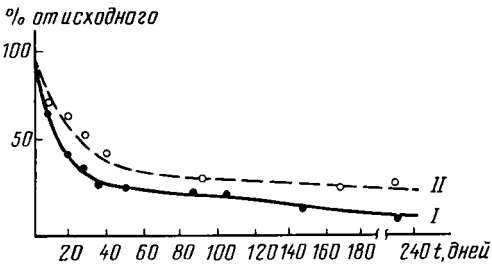


Рис. 4. Динамика разложения  $^{14}\text{C}$ -симазина в черноземной (I) и дерново-подзолистой (II) почвах в лабораторном опыте (температура  $26^\circ$ , влажность 60 % от полной влагоемкости).

ковых условиях инкубации в черноземной почве интенсивность деградации  $^{14}\text{C}$ -симазина выше, чем в дерново-подзолистой. Так, в первом случае половина внесенного  $^{14}\text{C}$ -симазина деградировала почти за 15 сут, во втором — около 30 сут. Эти две почвы более всего различались по содержанию органического вещества: в черноземной почве — 5,9 %, в дерново-подзолистой — 0,84 %. Таким образом, увеличение содержания гумуса в почве ведет к ускорению деградации пестицида, при этом оно не связано с более высокой биологической активностью чернозема.

Так как количество симазина в почве определяется по активности меченого углерода, то в ней наряду с неразложившимся гербицидом могут присутствовать его метаболиты, в частности оксипроизводные симазина, которые отличаются довольно высокой стойкостью и способны накапливаться в почве.

Поскольку оксисимазин в отличие от симазина хорошо растворим в воде, для выделения доли каждого из них в почве использовалось распределение между липофильны-

ми и гидрофильными растворами. Для этого 1 г образца почвы заливали 10 мл смеси хлороформ — метанол — вода (1 : 1 : 0,1) и оставляли для экстракции на 24 ч. Затем экстракт отбирали пипеткой, а почву еще 2 раза промывали порциями по 5 мл смеси. Все экстракты собирали вместе и добавляли дистиллированную воду (0,2 % от объема). В результате жидкость расслаивалась — внизу хлороформ с растворенным в нем неразложившимся  $^{14}\text{C}$ -симазин-ом и другими нерастворимыми в воде метаболитами, а сверху — смесь метанола и воды, содержащая хорошо растворимый в ней оксисимазин. В заключение измеряли активность  $^{14}\text{C}$  из хлороформа и водного раствора метанола.

Установлено, что на долю оксисимазина после инкубации  $^{14}\text{C}$ -симазина в черноземе в течение 240 сут приходится 36 % общей активности  $^{14}\text{C}$  в почве (в черноземе к этому времени его обнаружено около 10 % исходной активности  $^{14}\text{C}$ , т. е. остаток  $^{14}\text{C}$ -симазина в почве составляет около 6 % исходного).

В натуральных опытах определяли влияние расположения вещества по склону, а также глубины его локализации в почве на скорость деградации симазина. На трех уровнях склона были заложены площади  $10 \times 10 \text{ см}^2$  с поверхностным внесением препарата. Кроме того, для установления влияния глубины локализации гербицида были заложены опыты на средней части склона в пластмассовых цилиндрах с почвой, в которые вносили  $^{14}\text{C}$ -симазин на глубину 10 см и на поверхность почвы.

Как видно из табл. 3, интенсивные потери симазина происходят в первые 1—2 мес

Т а б л и ц а 3

Остаточная активность  $^{14}\text{C}$  (% от внесенной) в черноземной почве в зависимости от расположения по склону (опыт заложен 27 мая 1982 г.)

Срок отбора	Часть склона		
	верхняя	средняя	нижняя
21/VII 1982 г.	36±3	34±3	29±3
7/IX 1982 г.	24±2	29±3	28±3
17/XI 1982 г.	21±2	23±2	20±2
21/IV 1983 г.	14±2	17±2	18±2

после его внесения, затем скорость деградации сильно снижается. К концу вегетационного периода остаточная активность  $^{14}\text{C}$  в почве составляет около 20 % внесенной. Положение вещества на склоне не оказало существенного влияния на интенсивность его разложения.

По нашим данным, 50 % активности  $^{14}\text{C}$ , определяемой в почве к концу вегетации, приходится на водорастворимые метаболиты (оксисоединения).

Наиболее интенсивные потери симазина, находящегося в почве на разной глубине, отмечены в начальный период после внесения пестицида в почву, за первые 10 сут теряется около 30 %, а за 15—20 сут — половина от исходной активности  $^{14}\text{C}$ , к концу

Остаточная активность  $^{14}\text{C}$  в черноземной почве (% от исходной активности  $^{14}\text{C}$ ) в зависимости от глубины внесения препарата

Внесение симазина	Сутки					
	2	7	14	55	100	320
Поверхностное	85	77	52	27	18	11
На глубину 10 см	99	83	60	39	30	14

Примечание. Коэффициент варьирования в повторности не превышал 7 %.

вегетации в почве обнаруживается 20—30 % остаточной активности  $^{14}\text{C}$  (табл. 4).

Интенсивность разложения гербицида в черноземной почве зависит от глубины его локализации. К концу вегетации в поверхностном слое чернозема сохранилось около 18 %, а на глубине 10 см — 30 % активности  $^{14}\text{C}$ . По литературным данным [9], локализация симазина в более глубоких слоях ведет к снижению скорости его инактивации, а пестицид в остаточных количествах, проникший на глубину 20—30 см (карбонатный чернозем тяжелосуглинистый, Молдавия), практически не разлагается.

Вероятно, физико-химические процессы, обуславливающие потери симазина, более активны на поверхности почвы, чем на глубине. Здесь возможно и фотохимическое воздействие солнечного света, причем органическое вещество почвы может играть роль фотосенсибилизатора, ускоряющего разложение [9, 15]. Кроме того, на поверхности почвы температура выше, чем в более глубоких слоях. Следовательно, потери могут быть вызваны терморазложением гербицида и ускорением при повышенной температуре присущих симазину химических реакций [9].

### Выводы

1. Получены изотермы сорбции  $^{14}\text{C}$ -симазина черноземными почвами Нижне-Девичьего полигона в широком диапазоне концентраций методом переменных концентраций и методом последовательных обработок. Изотермы для всех образцов подобны. Их форма практически линейная с S-образным участком в области концентраций 2—3 мкг/мл; начиная с равновесных концентраций 3,0—3,5 мкг/мл они приобретают выпуклый характер, что свидетельствует о приближении почвы к состоянию насыщения по симазину.

2. Кривые десорбции симазина в черноземной почве не совпадают с изотермой сорбции. Установление сорбционного равновесия в процессе десорбции замедленно и истинного сорбционного равновесия, по-видимому, не достигается. В результате 3-кратной

обработки из почвы удается вытеснить около 15 % сорбированного симазина, причем в процессе обработок, вероятно, симазин трансформируется в оксисимазин, что создает видимость возрастания десорбции.

3. В натуральных условиях меченый углерод симазина переходит в сорбированное состояние в черноземной почве за первые 10—15 сут после внесения. На долю связанного почвой меченого углерода в этот период приходится до 94 % его общего количества, причем симазин, внесенный на глубину, сорбируется быстрее.

4. Наиболее интенсивные потери  $^{14}\text{C}$ -симазина в черноземной почве в лабораторном опыте при постоянных влажности и температуре происходят в первые 20—30 сут, через 240 сут в ней сохраняется около 10 % исходной активности  $^{14}\text{C}$ -меченого симазина. В богатой органическим веществом черноземной почве  $^{14}\text{C}$ -симазин деградирует быстрее, особенно в начальный период, чем в песчаной дерново-подзолистой.

При внесении «затравочных» доз органических добавок в почву интенсивность деградации  $^{14}\text{C}$ -симазина не увеличилась, что свидетельствует о преимущественном физико-химическом, а не микробиологическом механизме разложения его в почве.

5. В натуральных условиях деградация  $^{14}\text{C}$ -симазина в черноземной почве в первые 1—1,5 мес наибольшая, в дальнейшем интенсивность ее снижается. К концу вегетационного периода в почве обнаруживается 17—18 % внесенной активности  $^{14}\text{C}$ . Расположение симазина на склоне (уклон приблизительно 0,02) существенно не сказалось на скорости разложения препарата.

6. Выявлено влияние глубины локализации  $^{14}\text{C}$ -симазина в почве на интенсивность его деградации. Примерно через 100 сут после внесения  $^{14}\text{C}$ -симазина в поверхностном слое почвы осталось 17—18 %, а при внесении на глубину 10 см — около 30 % остаточной активности  $^{14}\text{C}$ . Следовательно, физико-химические процессы, которые играют главную роль в деградации симазина в почве, на поверхности более интенсивны, чем на глубине.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Головкин Г. В., Воловик Л. Л. Сорбция пестицидов компонентами почвы (обзор лит.). — Хим. в сельск. хоз-ве, 1976, № 9, с. 48—57. — 2. Каволюнайте И. Накопление триазиновых гербицидов и линурона в почве при многократном их применении. — Защ. растений в республ. Прибалтики и Белоруссии, 1981,

№ 1. Вильнюс, с. 34—35. — 3. Керни П., Кауфман Д. Разложение гербицидов. М.: Мир, 1971. — 4. Круглов Ю. В., Масленникова В. Г. Микробиологическое разложение гербицида симазина. — В кн.: Тез. докл. 6-го Всесоюз. микробиол. об-ва. Рига, 1980, с. 45. — 5. Круглов Ю. В., Масленникова В. Г.

Влияние растительных остатков на детоксикацию симазина в почве.—Хим. в сельск. хоз-ве, 1976, т. 14, № 7, с. 53—55.—6. Мельников Н. Н., Волков А. И., Короткова О. А. Пестициды и окружающая среда. М.: Химия, 1977.—7. Мельников Н. Н. Пестициды и окружающая среда.—Хим. в сельск. хоз-ве, 1980, № 10, с. 36—49.—8. Рачинский В. В. Практикум по применению изотопов и излучений в сельском хозяйстве. Вып. VIII. Применение меченых атомов в почвовед. и мелиор. М.: ТСХА, 1969.—9. Самгин Л. А. Инактивация и передвижение триазиновых гербицидов в почве (обзор лит.). М.: ВНИИТЭИСХ, 1975.—10. Сюняев Х. Х. Роль гранулометрических фракций почвы в сорбционном закреплении симазина.—Докл. семинара по исполъз. метода изотопных инди-

каторов в изучении загрязнения почвенно-растительного покрова. Ч. 1. Хим. загрязнения, 1982, с. 30—31. (Депонировано во ВНИИинформцентре 02.82.2.039361, 1 апреля 1982 г.).—11. Calvet R., Tercé M., Arvieu J. C. — Ann. agron., 1980, vol. 31, N 2, p. 125—162.—12. Calvet R., Gerce M., Arvien J. C. — Ann. agron., 1980, vol. 31, N 2, p. 125—162.—13. Flanagan F., McCormack M. — Proc. Ann. Meet. N.-E. Weeds Soc. Salieburg, Md, 1981, vol. 35, p. 203—210.—14. Khan S. U. — Weeds Mes., 1981, vol. 21, P. 9—12.—15. Khan S. U.— J. Environ. Sci. Hea. B. 25(6).8, p. 1071—1090, 1980.—16. Ortumo A., M. Parza I. — An. Edafologia y agrobiologia, 1979, vol. 38, N 7/8, p. 1351—1356.

*Статья поступила 6 июня 1983 г.*