

СТАБИЛЬНОСТЬ И МИГРАЦИЯ ХЛОРХОЛИНХЛОРИДА В ПОЧВЕ И ВОДЕ

И. К. БЛИНОВСКИЙ, В. П. ТУЧКОВ, В. Т. МАЗАЕВ,
В. Е. ВАСИЛЕНКО, А. Г. ЗАМАРАЕВ

(Кафедры плодводства и растениеводства)

При расширении масштабов применения хлорхолинхлорида (ХХХ) в сельском хозяйстве, особенно при нарушении правил транспортировки и использования, может возникнуть опасность загрязнения им объектов внешней среды — поверхностных и подземных вод, почвы, растений и сельскохозяйственной продукции.

Благодаря высокой эффективности ХХХ, широкому спектру его использования [4] и относительной безопасности [3, 5, 14, 18] он применяется уже более чем в 40 странах. Промышленное производство препаратов на основе ХХХ осуществлено в США, Австрии, ФРГ, Франции, Англии, Бельгии, Японии, Индии, ГДР, ПНР, ЧССР и СССР.

Широкому распространению ХХХ способствовали также многочисленные исследования (более 4 тыс.) в различных аспектах, связанных с применением ХХХ на зерновых, овощных, плодовых, ягодных, цитрусовых, декоративных и лесных культурах. Среди имеющихся публикаций относительно малое число работ посвящено трансформации ХХХ в почве и воде, причем содержащиеся в них сведения зачастую противоречивы.

В ряде сообщений [11, 15] отмечается, что в почве под воздействием физико-химических факторов, микроорганизмов, ферментов растений ХХХ за 3—4 недели разрушается, при этом образуются безвредные продукты — углекислый газ, вода, азот и соляная кислота, нейтрализуемая карбонатами почвы. Имеются также сведения о том, что ХХХ вступает в прочную связь с почвенными компонентами, закрепляется в поверхностных слоях почвы, в результате он не контаминирует грунтовые воды [13, 16].

Обе точки зрения свидетельствуют об отсутствии возможностей загрязнения почвы и воды. Вместе с тем с повышением требований к защите окружающей среды, ужесточением регламентов применения химических средств, в том числе и регуляторов роста, появлением более точных методов контроля за содержанием остаточных количеств ХХХ, накоплением новых данных возникает необходимость возвращения к вопросу, казалось бы уже решенному.

Задачей наших исследований являлось изучение стабильности ХХХ в водной среде и в почве, возможностей его миграции в грунтовые воды, особенностей биологического действия и прежде всего токсических свойств, комплексная оценка возможного его неблагоприятного влияния на здоровье и условия водопользования населения, разработка гигиенических нормативов (предельно допустимой концентрации — ПДК в воде водоемов) и системы профилактических мероприятий по санитарной защите почвы, грунтовых и поверхностных вод от загрязнения ХХХ. Исследования проводились в 1976—1978 гг. по договору о творческом научно-техническом содружестве, заключенному между Центральной экспериментально-исследовательской конструкторско-технологической лабораторией химизации сельского хозяйства, Первым Московским медицинским институтом им. И. М. Сеченова и Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева.

Гигиеническая оценка ХХХ, оценка технологического процесса его производства и применения в сельском хозяйстве даны на предпроект-

ной стадии производства кристаллического ХХХ и на стадии производственных испытаний его в сельском хозяйстве.

Исследования по гигиеническому нормированию ХХХ в воде водоемов проводились в соответствии с «Методическими указаниями по разработке и научному обоснованию предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов» [8], а исследования стабильности и миграции препарата в почве — в соответствии с «Методическими рекомендациями по установлению ПДК химических веществ в почве» [9].

Определение стабильности ХХХ в водной среде показало, что он может быть отнесен по разработанной классификации [7] (нестабильные вещества — период разложения в воде водоемов до 1 сут, умеренно стабильные — от 1 до 2 сут, высокостабильные — более 2 сут) к высокостабильным препаратам. Период полуразложения ХХХ в дистиллированной воде составлял 90 сут, а в прудовой воде с донными отложениями — около 20 сут. Опыты показали, что стабильность ХХХ в водной среде зависит от ее микробиологической активности. В лабораторных условиях также было выявлено, что продуктами трансформации ХХХ в воде являются холинхлорид и триметиламин.

Для выяснения возможности миграции ХХХ из почвы проведены лабораторные исследования процессов разложения препарата в почве и миграции неразложившихся остаточных его количеств в дренажные воды. Для опытов использовали дерново-подзолистую почву и торфоперегнойный тепличный грунт. Период полуразложения ХХХ в дерново-подзолистой почве при ее температуре 20° и влажности 60 % (от максимальной влагоемкости) равнялся 4 сут. При понижении влажности и температуры он увеличивался до 43 сут. В торфоперегнойном грунте, богатом гумусом (38,7 %) и имеющем повышенную микробиологическую активность, скорость разложения препарата повышалась.

На основании наших экспериментальных и литературных данных о стабильности ХХХ в почве [17] сделана попытка разработать математическую модель процесса разложения препарата в почве с учетом влияния следующих факторов: времени контакта, температуры и влажности почвы. Согласно этой модели к ведущим физическим факторам, влияющим на процесс деструкции ХХХ, относятся температура почвы, а затем ее влажность. Но поскольку ХХХ в водных растворах при высоких температурах и даже при длительном кипячении высокостабилен, определяющей в этом процессе является микробиологическая активность почвы, которая в значительной степени зависит от указанных выше факторов. К аналогичному выводу приходят Линзер с соавторами [17], проводившие опыты с почвой, стерилизованной формалином.

Используя математическую модель разложения ХХХ, мы составили номограммы, позволяющие определить остаточные количества ХХХ в поверхностном слое дерново-подзолистой почвы в контролируемых условиях влажности и температуры и при значении рН почвы, близком к нейтральному, в течение двух недель после однократного внесения препарата (рис. 1). Результаты контрольных анализов лабораторных почвенных образцов (из сосудов) хорошо согласуются с данными, полученными с помощью предложенной модели.

Нами также проведены лабораторные опыты, в которых изучалась миграция ХХХ из обработанной почвы в дренажные воды под влиянием таких факторов, как количество осадков, содержание гумуса в почве, дозы препарата, вносимого в почву, и длительность выпадения осадков. По результатам проведенного эксперимента рассчитаны коэффициенты регрессии полного квадратического уравнения, описывающего динамику процесса миграции ХХХ в почве на глубину 1 м. Ведущим фактором, влияющим на процесс миграции препарата, является количество осадков, меньшее влияние оказывают гумусированность почвы и доза препарата.

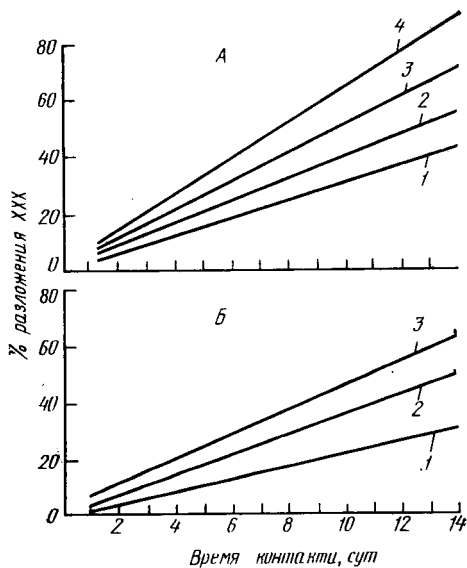


Рис. 1. Номограммы определения степени деструкции ХХХ в дерново-подзолистой почве.

А — при влажности почвы 60 % от максимальной влагоемкости и температуре: 1 — 10°; 2 — 15°; 3 — 20°; 4 — 25°; Б — при температуре почвы 15° и влажности: 1 — 20 %; 2 — 40; 3 — 60 % от максимальной влагоемкости.

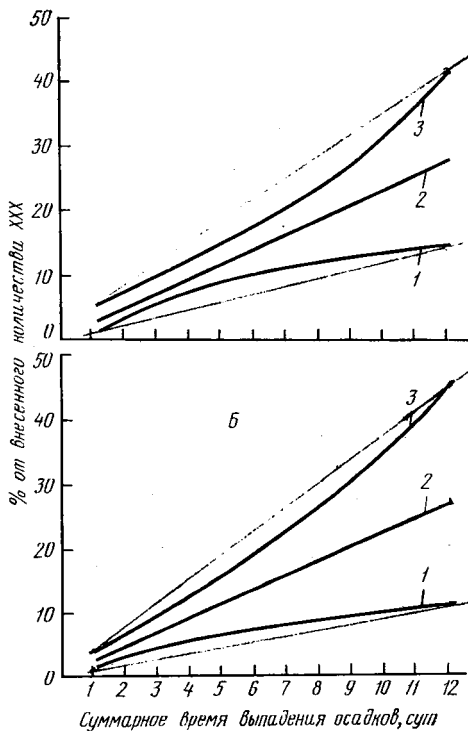


Рис. 2. Номограммы определения степени миграции ХХХ из почвы в дренажные воды на глубину 1 м.

Среднесуточное количество осадков: 1 — 0,5 мм; 2 — 1,0; 3 — 2,0 мм; А — дерново-подзолистая почва; Б — торфо-перегнойная.

На основании математической модели процесса миграции ХХХ в почве нами составлены номограммы, позволяющие определить вынос препарата на глубину 1 м при известных количествах внесенного вещества и выпавших осадков (рис. 2). Следует отметить, что в лабораторных опытах обеспечивали одинаковые температуру и рН по всему метровому профилю почвы и дренирующего слоя, чего не может быть в естественных условиях.

При определении с помощью фильтрационной установки факторов внешней среды, влияющих на процесс миграции ХХХ в почве [2], обнаружено, что миграция препарата сопровождается его разложением, о чем свидетельствует наличие в дренажных водах холинхлорида и триметиламина. Следует иметь в виду, что в естественных условиях процесс разложения идет с участием растений и таких факторов, как инсоляция и главные осадки, которые способствуют перемещению ХХХ в нижние слои почвы, отличающиеся от верхних физическими, химическими и биологическими характеристиками, трудно моделируемыми.

Для выяснения степени миграции ХХХ из почвы обрабатываемых посевов в 1977—1978 г. проводили исследования на участках стационарных опытов экспериментальной базы «Михайловское» с сетью режимных скважин на верховодку, грунтовые и напорные воды (рис. 3).

В семипольном севообороте (занятый пар — озимая пшеница — картофель — ячмень + травы — травы 1-го года пользования — травы 2-го года пользования — овес) ежегодно с 1967 г. и по настоящее время в посевах озимой пшеницы применялся ХХХ в виде 60 %-ного раствора (препарат тур). В первые семь лет (первая ротация) обрабатывали посевной материал препаратом из расчета 5 кг на 1 т, а с 1974 г. —

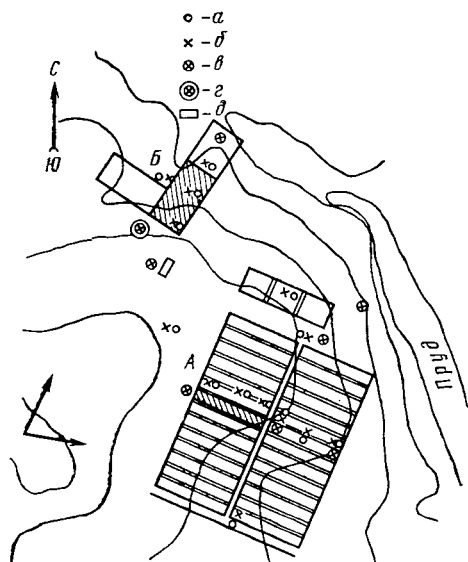


Рис. 3. Схема размещения опытных участков в 1977 г. (А) и 1978 г. (Б) и скважин, из которых брали пробы почвенных и грунтовых вод.

а, б, в — глубина скважин соответственно 1,0—1,5; 3,0—7,0 и 14,0—18,0 м; г — эксплуатационная; ж — площадка для приготовления раствора. Внизу стрелками обозначено направление течения верховых и грунтовых вод от водораздела.

Исключение составила скважина, находящаяся на территории площадки, где раньше разливали препарат тур из 200-литровой бочки в мерную посуду. В пробах воды из этой скважины спустя 24 дня был обнаружен ХХХ в концентрации, превышавшей 20 мг/л.

При анализе проб из скважин, расположенных ниже по течению грунтового потока, ХХХ обнаруживался в различных концентрациях начиная с 24-го дня после его применения. Выявлены определенные закономерности распространения ХХХ в грунтовом потоке. Загрязненные грунтовые воды в потоке двигались фронтом с нарастающей по времени концентрацией.

К 90-му дню наблюдений ХХХ был обнаружен в родниках, питаемых грунтовым потоком, а к 120-м суткам — в пруду, в который попадает поверхностный сток с участка.

Для выяснения причин загрязнения грунтовых вод препаратом в 1978 г. проводились повторные исследования в контролируемых условиях при строгом соблюдении регламентов применения препарата. Для опытов были выбраны участки (Б) озимой пшеницы и ячменя на поле, где ранее ХХХ не применялся. Почва участка дерново-подзолистая среднесуглинистая, агрохимические показатели следующие: рН — 5,7—5,9, содержание гумуса — 1,85—2,10%, азота — 0,16—0,20%, P_2O_5 — 12—14 мг и K_2O — 10—15 мг на 100 г.

Рабочий раствор готовили из кристаллического ХХХ непосредственно в емкости опрыскивателя при соблюдении правил, исключающих его случайное попадание на почву. Участки площадью 0,4 га обрабатывали 4 июня 1978 г. в дозе 4 кг д. в. на 1 га, установленной регламентами применения препарата тур для обработки посевов зерновых культур [6].

Образцы поверхностных и грунтовых вод отбирали с 1-го дня применения на протяжении 180 дней из 10 скважин, расположенных на об-

посевы озимой пшеницы весной в фазу кущения в дозе 6 кг д. в. на 1 га.

Почвы опытного участка дерново-подзолистые среднесуглинистые, рН — 4—4,5, содержание гумуса в пахотном слое — в среднем 1,61%, азота — 0,107%, P_2O_5 — 7,0 мг и K_2O — 12,9 мг на 100 г.

Выбранный для обследования участок (А) посева озимой пшеницы площадью 0,4 га 30 мая 1977 г. был однократно обработан ХХХ в дозе 6 кг д. в. на 1 га. Пробы почвенных вод отбирали из скважин глубиной 1—1,5; 5—7 и 14—18 м, расположенных выше и ниже обработанного участка.

Остаточные количества ХХХ определяли параллельно двумя методами хроматографии — колоночной и тонкослойной [12]. Было отобрано и проанализировано в течение 120 сут наблюдений около 300 проб.

Ни в одной из проб, отобранных из скважин, которые расположены выше и в стороне от обработанного участка, ХХХ не был обнару-

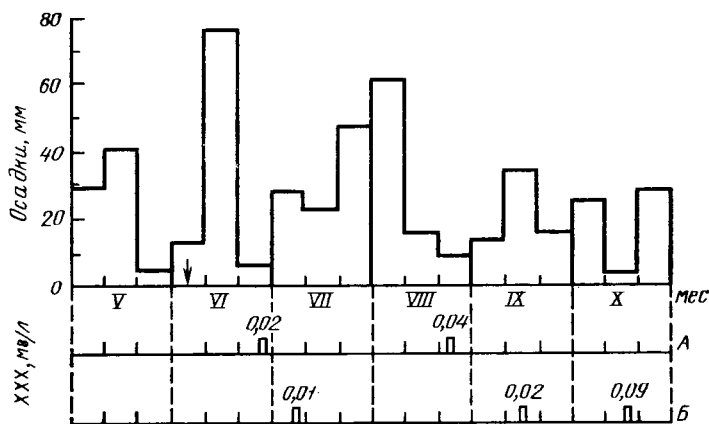


Рис. 4. Динамика выпадения осадков и количественного обнаружения ХХХ в пробах из скважин глубиной 1,0—1,5 м (А) и 3,0—7,0 м (Б).

рабатываемом участке и за его пределами с учетом течения грунтового потока. Остаточные количества ХХХ определяли методом ионообменной тонкослойной хроматографии [10]. Всего за 6 мес было проанализировано 220 образцов почвенной и грунтовой воды.

Результаты исследования показали, что ХХХ появился на глубине 1,5 м на 24-й день наблюдения и на глубине 6,0 м — на 32-й день после обработки посевов. В отличие от 1977 г. в 1978 г. горизонтального движения ХХХ не отмечалось, так как препарат обнаруживался только в скважинах, расположенных на обработанном участке.

При сопоставлении сроков обнаружения ХХХ в грунтовых водах с режимом выпадения осадков выявлена определенная закономерность (рис. 4). Так, обнаружению ХХХ 28 июня предшествовали обильные осадки ливневого характера во II декаде июня, а обнаружению 24 августа — осадки в количестве 75 мм в I декаду. ХХХ обнаруживался в анализируемых пробах до 18 октября в количестве 0,01—0,09 мг/л.

Результаты натуральных обследований, проводимых в течение двух лет, подтвердили данные лабораторных опытов и показали, что ХХХ может мигрировать с осадками в поверхностные и грунтовые воды. Полученные данные свидетельствуют о том, что ХХХ не представляет интереса с точки зрения его нормирования в почве. В то же время установление норматива содержания этого препарата в воде водоемов совершенно необходимо.

При разработке ПДК ХХХ в воде водоемов были определены параметры токсичности кристаллического хлорхолинхлорида, который представляет собой новую форму препарата, содержащего не менее 97,5 % д. в. Исследования показали, что ХХХ является веществом средней токсичности (ДЛ₅₀ для самцов крыс — 470 мг на 1 кг массы) со слабо выраженными кумулятивными свойствами. Чувствительность к препарату лабораторных животных разных видов и обоих полов примерно одинаковая. В подострых опытах с продолжительным (по времени) введением лабораторным животным высоких доз препарата (1/5—1/125 ДЛ₅₀) установлено, что ХХХ вызывает нарушение функций нервной системы и печени. В хроническом санитарно-токсикологическом эксперименте определена максимальная недеятельная доза препарата 0,01 мг на 1 кг массы. При введении подопытным животным ХХХ в этой дозе ежедневно на протяжении 1/3 их жизни ни по одному из 20 использованных тестов, отражающих состояние нервной системы животных, функции печени, картину периферической крови и общее со-

стояние организма, отклонений от контроля не обнаружено. Специально проведенные эксперименты показали, что ХХХ в дозе 0,01 мг на 1 кг массы не оказывает влияния на развитие беременности и потомства, он не обладает эмбриотоксическим, тератогенным и гонадотоксическим действием.

Проведенные исследования позволили установить характер действия ХХХ и его пороговые концентрации по влиянию на органолептические свойства воды и санитарный режим водоема. Так, препарат в концентрации 4 мг/л и выше придает воде неприятный запах, а в концентрации 5 мг/л и более тормозит процессы биохимического потребления кислорода.

Сопоставляя действие ХХХ на органолептические свойства воды, санитарный режим водоемов и влияние препарата на организм в условиях хронического санитарно-токсикологического эксперимента, можно заключить, что лимитирующим для ХХХ является санитарно-токсикологический признак вредности. По этому признаку ПДК ХХХ в воде водоемов установлена на уровне 0,2 мг/л [1].

Таким образом, проведенные лабораторные опыты, натурные исследования и санитарно-токсикологические исследования позволяют заключить, что ХХХ по стабильности в воде водоемов относится к высокостабильным соединениям, причем разложение его, сопровождаемое дехлорированием, образованием холинхлорида и триметиламина, ускоряется с увеличением микробиологической активности водной среды. Предельно допустимая концентрация ХХХ в воде водоемов установлена по лимитирующему санитарно-токсикологическому признаку и составляет 0,2 мг/л.

Поведение препарата в почве характеризуется следующими процессами: разложением, длительность которого зависит от температуры, влажности почвы и ее микробиологической активности, а также миграцией в лежащие ниже слои. Скорость разложения по мере передвижения в нижние почвенные горизонты снижается.

ХХХ под действием атмосферных осадков, а следовательно, и поливных вод может мигрировать в грунтовые воды.

Полученные данные позволяют предложить для включения в регламент применения препарата следующие дополнения: 1) проведение орошения допустимо только через 5—10 дней после обработки в зависимости от дозы ХХХ; 2) места слива промывных вод из емкостей опрыскивателей и тары должны быть удалены от открытых водоемов и шахтных колодцев, используемых для питьевых целей, на расстояние не менее 1000 м.

В связи с тем, что ХХХ может попадать в воду со стоками, образующимися при его производстве или промывке тары как на заводе, так и в пунктах разлива, загрязнение открытых водоемов можно предотвратить путем перехода на кристаллический препарат, получаемый по безводной технологии, и проведения ряда санитарно-технических мероприятий.

Загрязнение грунтовых и межпластовых вод на местах использования ХХХ в результате его миграции из почвы может быть устранено строжайшим соблюдением правил приготовления растворов и регламентов применения, заменой водной формы препарата на более удобную в работе кристаллическую, исключаящую промывку тарных емкостей, а также разработкой более эффективных форм и способов применения, позволяющих снизить дозы и расход рабочих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Василенко В. Е. Гигиеническое нормирование хлорхолинхлорида в воде водоемов. — Гигиена и санитария, 1978, № 4, с. 8—12. — 2. Гончарук Е. И. Санитарная охрана почвы от загрязнения химическими веществами. Киев, «Здоровье»,

1977. — 3. Горшков А. И. Токсиколого-гигиеническая характеристика хлорхолинхлорида и его комбинации с 2,4-Д, а также продуктов, выращенных с его применением. — Автореф. канд. дис. М., 1969. — 4. Задонцев А. И., Пикуш Г. Р., Гринченко А. А. Хлорхолинхлорид в растениеводстве. М., «Колос», 1963. — 5. Игнатъев А. Д. Гигиеническая характеристика холина и хлорхолина в аспекте гигиены питания. — Автореф. докт. дис. М., 1969. — 6. Краткие методические указания по применению препарата тур для предотвращения полегания и повышения устойчивости зерновых культур к неблагоприятным условиям произрастания. М., «Колос», 1973. — 7. Мазаев В. Т. Гигиенические аспекты охраны водоемов при производстве и применении оловоорганических соединений. Автореф. канд. дис. М., 1978. — 8. Методические указания по разработке и научному обоснованию предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов. № 1296—75, М., 1976. — 9. Методические рекомендации по установлению ПДК химических веществ в почве. № 1427—76, М., 1976. — 10. Тучков В. П., Блиновский И. К. Метод определения остаточных количеств хлорхолинхлорида (2-хлорэтил) триметиламмония хлорида в плодах и ягодах. — Временные методические указания по испытанию кристаллического хлорхолинхлорида в произ-

водственных условиях на плодовых, ягодных, citrusовых культурах и винограде. М., МСХ СССР, 1978. — 11. Халитов А. Х. Применение тура в земледелии. М., «Россельхозиздат», 1976. — 12. Эгерт В., Паринов В., Блиновский И. Методика определения количественного содержания препарата тур в плодовых и ягодных культурах. — Отдельное приложение к методическим указаниям по работе с препаратом тур в плодоводстве, овощеводстве, виноградарстве и других отраслях растениеводства — о медико-биологических аспектах (по материалам 3-го Всесоюз. совещ.). М., МСХ СССР, 1976. — 13. Berceма CCC. Vev Berlin—Chemie, 1978. — 14. "Cycocel" plant growth regulant. Cyanamid international technical department, Cyanamid international division of America Cyanamid company. Waym. New-Jersey, 1966. — 15. Derhuijzen H. M., Vonk C. R. — Pest. Biochem. Physiol., 1974, vol. 4, N 3, p. 346—355. — 16. Kuhn H. — In: Summary of papers presented at the CCC Research Symposium. Geneva, Switzerland, June 25—26, 1964. Cyanamid International, Waym. New-Jersey. — 17. Linzer H. u. a. — Zeitschrift für Pflanzenernahrung, 1965, Bd 108, N 1, S. 51—65. — 18. Oettel H., Froberg H. Zur Toxizität von Chlorcholinchlorid (CCC). Vortrag "CCC — Symposium", Limburgerhof, 1965.

Статья поступила 20 апреля 1979 г.

SUMMARY

On the base of sanitary-toxicological investigations, laboratory trials and examinations under natural conditions, the maximum permissible concentration of chlorcholinechloride in the water of water reservoirs has been established, the rate of decomposition of the preparation in water medium and in the soil and the possibility of its migration into ground waters have been determined; besides, propositions on preventing probable pollution of water and water reservoirs have been given.