

УДК 631.4:628.516:632.954

ТРАНСФОРМАЦИЯ И ДЕГРАДАЦИЯ СВЯЗАННЫХ ФОРМ СИМАЗИНА В ПОЧВАХ

В. В. РАЧИНСКИЙ, А. Д. ФОКИН, Л. Г. КРЕТОВА

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Пестициды, попадающие в почву, за счет сорбции связываются с различными ее компонентами. При этом могут образовываться связи, не разрушаемые органическими растворителями, обычно используемыми в анализе остаточных пестицидов. Эта не извлекаемая растворителями часть пестицидов получила название неэкстрагируемых остатков [6]. Обнаружить ее удается в опытах с использованием соединений, меченных радиоактивными изотопами.

Оценка содержания неэкстрагируемых остатков необходима для того, чтобы получить правильные представления о загрязнении почвы, так как могут возникнуть такие условия, при которых эти вещества, высвобождаясь (или в связанном виде), будут оказывать отрицательное влияние на растения, животных и другие объекты окружающей среды.

О поведении связанных, неэкстрагируемых остатков имеется больше вопросов, чем ответов. Мало известно о природе связи их в почве, времени разложения, возможности поступления в растения, токсичности и т. д.

Неэкстрагируемые остатки пестицидов образуются в основном в результате связывания их органическими веществами почвы, главным образом гумусовыми веществами.

Связывание пестицидов обусловлено наличием у гумусовых веществ большого количества реакционноспособных функциональных групп, очень высокой удельной поверхностью органического вещества, возможностью проникновения пестицида или его метаболитов внутрь структуры молекул гумусовых веществ в процессе их образования (или обмена внешних фрагментов).

В большинстве опубликованных работ содержание неэкстрагируемых ^{14}C -остатков пестицидов определялось сжиганием почвы после исчерпывающей экстракции органическими растворителями всех доступных экстрагируемых веществ. Образующийся при сжигании $^{14}\text{CO}_2$ улавливали щелочными растворами и измеряли в них содержание меченого углерода сцинтилляционным радиометрическим методом [6].

Для оценки прочности связи остатков пестицидов с почвой, а также для идентификации типов связи часто пользуются экстракцией этих остатков различными растворителями: водой, растворами нейтральных солей, неполярными растворителями, смесями растворителей, более полярными растворителями, включая в растворители щелочи и кислоты. По результатам экстракции различают свободные формы пестицидов, не связанные с почвой, слабо-

связанные, прочносвязанные и др. Единой терминологии относительно форм связанных остатков еще нет.

Неэкстрагируемые остатки, не извлекаемые органическими растворителями, частично могут быть выделены с помощью более жестких методов экстракции — с использованием растворов кислот, щелочей, разрушающих связи органического вещества почвы с минеральной частью и высвобождающих связанные с ним остатки пестицидов.

Гербициды группы симм-триазинов, в частности симазин, длительное время (до 3—5 лет) сохраняющиеся в почве и обладающие высоким сорбционным сродством к органическому веществу, способны в значительных количествах образовывать неэкстрагируемые формы. Так, через 8 мес после внесения ^{14}C -симазина в зависимости от типа почвы от 24 до 62 % обнаруживаемого в почве меченого углерода содержится в неэкстрагируемой форме [3]. В модельных опытах, в которых изучалось связывание гуминовых кислот с триазинами, установлено, что основными типами связи являются ионообменная, водородная связь, образуются также электронтранспортные комплексы триазинов с хиноидными структурами гумусовых веществ [8]. В результате связывания остатков пестицида значительно увеличивается время разложения неэкстрагируемых остатков, уменьшается их доступность микроорганизмам и снижается действие других факторов, ведущих к исчезновению пестицида из почвы [7]. В связи с этим представляется целесообразным изучить, каким образом связывание симазина и его метаболитов органическим веществом почвы влияет на параметры их деградации в почве в натуральных условиях.

Материалы и методы

Поведение ^{14}C -симазина изучалось в натуральных экспериментах, проведенных в 1984 г. на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве (Московская область). Содержание гумуса в почве 1,2 %, рН 5,8.

Почву (75 г) помещали в пластмассовые стаканчики (высота 10 см, площадь поверхности 10 см²) с сетчатым дном. В верхний слой почвы вносили по 0,62 мг ^{14}C -симазина в каждый стаканчик, что соответствует дозе около 6 кг/га. Стаканчики закапывали на опытной площадке таким образом, что-

бы слой, содержащий симазин, совпадал с поверхностью почвы. Отбор почвы проводили через 10, 34, 53, 66, 98, 125 и 230 сут после закладки опыта. В заданный срок из почвы вынимали по 3 стаканчика. Почву из стаканчиков извлекали и после соответствующей обработки определяли в ней содержание ^{14}C -симазина и его метаболитов.

В опытах был использован симазин, меченный ^{14}C в этильной группе — 2-хлор-4, 6-бис (этил-2- ^{14}C -амино)симметричный триазин. Для экстракции ^{14}C -симазина из почвы использовали смесь хлороформ — метанол — вода (50:50:8) и метанол — хлороформ (50:50) с добавлением 8 мл 25 % аммиака на 100 мл смеси.

Содержание ^{14}C -симазина в экстрактах определяли по активности углерода-14, которую измеряли на сцинтилляционном жидкостном радиометре.

Для разделения ^{14}C -симазина и его метаболитов использовали хроматографию в тонком слое в сочетании с радиометрией (радио-хроматографический метод). Хлороформ-метанольный экстракт высушивали безводным сернистым натрием, упаривали досуха, а затем растворяли в 0,2 мл метанола и наносили на хроматографическую пластинку с силикагелем размером 15×15 см. Вещества разделяли в системе бензол — уксусная кислота — вода (60:40:3) [4]. Хроматограмму высушивали, разделяли на участки по 1 см, силикагель с каждого участка соскабливали в счетную вialу, измеряли на радиометре активность ^{14}C и таким образом получали ее распределение по хроматограмме.

Результаты и их обсуждение

Использование в опыте 2 экстрагируемых смесей (с аммиаком и без него) позволило выделить две формы ^{14}C -симазина, по-разному связанных с почвой. Ту часть препарата, которую выделяли смесью хлороформ — метанол — вода, условно приняли за слабосвязанную. Смесь, содержащая аммиак, позволяла выделить из почвы практически все органическое вещество, а вместе с ним ^{14}C -симазин, в том числе и прочносвязанный с органическим веществом. Содержание прочносвязанного симазина определяли по разности между общим и слабосвязанным симазинном.

Т а б л и ц а 1

Кинетика деградации и трансформации ^{14}C -симазина в дерново-подзолистой почве (% от внесенного ^{14}C)

Время отбора, сут	Общий	Свободный	Слабосвязанный	Прочносвязанный
22/V (10-е)	91,7±2,8	3,8±0,5	85,9±1,2	2,0±3,1
15/VI (34-е)	73,6±1,4	1,0±0,2	69,6±2,1	3,2±2,5
5/VII (53-е)	74,9±2,6	—	60,6±0,8	4,3±7,2
18/VII (66-е)	69,9±3,4	—	63,4±6,3	6,5±7,1
17/VII (98-е)	65,4±1,9	—	56,2±1,2	9,2±2,2
12/IX (125-е)	62,5±2,0	—	50,8±1,8	11,7±2,6
17/I—85 (230-е)	36,5±2,2	—	25,8±0,9	10,7±2,4

П р и м е ч а н и е. Результаты определения прочносвязанной формы ^{14}C -симазина 22/V, 15/VI, 5/VII 18/VII недостоверны.

Таблица 2

Изменение соотношения прочносвязанного ^{14}C -симазина к $^{14}\text{C}_{\text{общ}}$ в процессе деградации ^{14}C -симазина в почве (на время отбора)

Время отбора, сут	$^{14}\text{C}_{\text{общ}}$, % от внесенного	^{14}C прочносвязанный, % от $^{14}\text{C}_{\text{общ}}$
10	91,7	2,2
34	76,3	4,3
53	74,6	5,7
66	69,9	6,2
98	65,4	14,1
125	62,5	18,7
230	36,5	29,3

Наряду со связанными формами препарата некоторая его часть, особенно сразу после внесения в почву, может находиться в свободном состоянии, поскольку сорбционное связывание препарата в естественных условиях требует определенного времени и количества воды, достаточного для растворения внесенного в почву препарата. По условиям анализа свободный ^{14}C -симазин переходит в экстракты вместе с общим и слабосвязанным. Чтобы выделить из них долю свободного симазина, использовали методику разделения форм пестицида в жидкости с высокой плотностью — 1,2 г/см³.

Благоприятные условия влажности в начале весенне-летнего сезона 1984 г. обеспечили быстрое сорбционное связывание гербицида с почвой: уже через 10 сут только около 4 % имеющегося в почве ^{14}C -симазина находилось в свободном состоянии, а через 34 сут — 1—2 %. Как видно из табл. 1, меченый симазин в 1984 г. разлагался медленно, даже к концу летнего сезона (через 125 сут после внесения препарата в почву) остаточная активность ^{14}C -симазина составляла 50 % от внесенной, в ранее проведенных экспериментах — 20—30 %. Остаточная активность достигла уровня 25—30 % только в конце осеннего периода (25,8 % после 230 сут). Общее содержание меченого углерода с учетом прочносвязанного с органическим веществом почвы к 125 сут было еще выше — 62 %, а к 230 сут — 36,5 %.

Как было установлено в работах, проведенных в нашей лаборатории [1, 2], в первую очередь и с высокой скоростью разлагается свободный препарат. По мере его закрепления и разложения в почве скорость деградации резко снижается. Время половинного разложения симазина в начале пребывания его в почве (когда значительная часть находится в свободной форме) составляет 20—30 сут, а сорбированного симазина (слабосвязанной формы) — 70—150 сут.

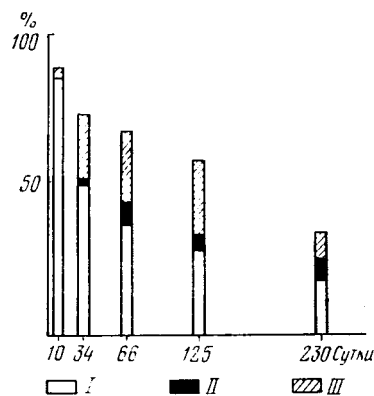
Поскольку, как уже отмечалось, уже через 10 сут после начала опыта практически весь имеющийся в почве гербицид был закреплен более или менее прочными связями, то потери происходили со скоростями, характерными для данной закрепленной формы; этим можно объяснить медленную деградацию симазина в весенне-летний период 1984 г.

Одновременно с потерями свободного и слабосвязанного препарата возрастает количество меченого углерода симазина, прочно связанного с органическим веществом почвы, до 12 % к концу вегетационного периода (в % от внесенного в почву ^{14}C -симазина). Если общую активность ^{14}C в каждой временной точке принять за 100 %, то доля прочносвязанного симазина к концу вегетационного периода возрастает до 18 %, а через 230 сут — до 30 % (табл. 2) за счет более прочного связывания пестицида гумусовыми веществами, а также за счет деградации свободного и слабосвязанного пестицида. В работах, выполненных в нашей лаборатории, показано, что после 1,5 лет пребывания ^{14}C -симазина в дерново-подзолистой почве примерно 40 % от обнаруживаемого углерода связано с гумусовыми веществами [1].

Использованные нами методы экстракции позволяют извлекать из почвы как ^{14}C -симазин, так и его метаболиты. По литературным данным [5] при разложении в почве ^{14}C -симазина, меченого в этильной группе, образуются по крайней мере 3 меченых продукта: 2-гидроокси-4,6-этиламинотриазин (гидрооксисимазин); 2-хлоро-4-этиламино-6-амино-*s*-триазин и 2-хлоро-4-амино-6-этиламино-*s*-триазин (диалкилированные продукты), а также могут существовать и диалкилированные производные гидратированных форм симазина [5].

Обнаружить по радиоактивной метке диалкилированные продукты, несмотря на то, что в результате диалкилирования теряется меченая этильная группа симазина, представляется возможным, так как метка введена в обе симметричные этильные группы симазина. Поэтому, когда при диалкилировании теряется одна этильная группа, остается вторая меченая группа. Учитывая, что удельная активность диалкилированных продуктов в 2 раза ниже, чем у симазина и других метаболитов (если принять условно их молекулярные массы равными), следует при расчете распределения активности между продуктами метаболизма удваивать количество меченого углерода в диалкилированных продуктах.

Таким образом, результаты, приведенные в табл. 1, отражают содержание в почве



Изменение содержания в почве ^{14}C -симазина (I) и его метаболитов (II) — диалкилированные продукты; III — оксисимазин).

Изменение соотношения ^{14}C -симазина и его метаболитов в процессе его деградации (распределение активности ^{14}C по хроматограмме, %)

Вещество	R_f	Срок отбора, сут					
		0	10	34	66	125	230
Симазин	0,94	100,0	95,6	69,0	54,3	50,3	62,3
Диалкилированные продукты	0,66	—	—	2,4	10,2	7,9	18,6
Оксисимазин	0,25	—	4,4	28,6	35,8	41,8	19,1

суммарного меченого углерода как ^{14}C -симазина, так и метаболитов. Методом хроматографии в тонком слое установлено наличие в составе остатков пестицида, наряду с ^{14}C -симазином, ^{14}C -оксисимазина и ^{14}C -диалкилированных продуктов.

В табл. 3 показано изменение соотношения меченого углерода метаболитов и ^{14}C -симазина в процессе его деградации в почве. Внесенный в почву препарат, как это видно из табл. 3, представляет собой чистый симазин. По мере его инкубации в почве увеличивается количество метаболитов, особенно оксисимазина (довольно стойкого соединения). Итак, к концу опыта на долю неизмененного симазина в почве приходится 50—60 % от имеющегося в почве ^{14}C , а остальной ^{14}C относится к метаболитам. Изменение содержания ^{14}C -симазина и его метаболитов в почве в процессе его деградации в процентах от внесенной активности ^{14}C -симазина показано на рисунке. Таким образом, через 230 сут инкубации в почве осталось (в описываемом опыте) около 20 % внесенного в почву ^{14}C -симазина.

Следует отметить, что хроматографическому разделению подвергали только свободную и слабосвязанную формы пестицида. В какой форме присутствует симазин, прочно закрепленный органическим веществом почвы, неизвестно. Этот вопрос требует дополнительного изучения с использованием наряду с радиоактивной меткой у других методов. Это очень важно, поскольку именно прочносвязанная форма

пестицида дольше других сохраняется в почве и, следовательно, при многократном внесении пестицида, по-видимому, способна накапливаться. Пока можно лишь условно предполагать, что весь прочносвязанный с органическим веществом почвы меченый углерод принадлежит остаточному ^{14}C -симазину.

Выводы

1. Кинетика деградации симазина, как и других пестицидов в почве, в значительной степени зависит от того, в какой форме находится препарат — свободной, слабили прочносвязанной.

2. Количество прочносвязанного симазина в почве по мере его инкубации увеличивается, и доля этой формы от общего остаточного препарата возрастает за счет разложения свободной и слабосвязанной форм, а также закрепления их органическим веществом почвы.

3. Остатки препарата в почве представлены как самим симазином, так и его метаболитами, причем доля метаболитов от общего остаточного количества возрастает по мере инкубации препарата в почве.

4. Для корректной оценки содержания пестицидов в почве необходимо определение «неэкстрагируемых» остатков. Для этой цели наряду с растворителями, обычно применяемыми в анализе, следует использовать экстрагенты, способные вытеснить из почвы гумусовые вещества вместе со связанными ими пестицидами, разрывать связи пестицида с органическим веществом почвы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сюняев Х. Х., Кретова Л. Г., Хегай Т. А. и др. Сорбция и разложение ^{14}C -симазина в почвах черноземного типа. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 5, с. 75—82. — 2. Сюняев Х. Х. Радиоиндикаторное исследование трансформации и миграции симазина в почвах подзолистого и черноземного типов. — Автореф. канд. дис. М., 1984. — 3. Dao T. H., Lavy T. L., Stevenson I. C. — Soil. Sci. Soc. Amer. J., 1979, vol. 43, N 6, p. 1129—1134. — 4. Jones T. W., Kemp W. H., Steven-

son J. C., — J. Environ Qual., 1982, vol. 11, N 4, p. 632—638. — 5. Khan S. U., Soidac W. J., — Weed. Res., 1981, vol. 21, N 1, p. 9—12. — 6. Khan S. U. — Residue Rev., N.-Y., 1982, vol. 84, p. 1—25. — 7. Saxena A., Bartha R. — Bull. Environ Contam. a. Toxicol., 1983, vol. 30, N 4, p. 485—491. — 8. Senesi N., Testini C. — Geoderma, 1982, vol. 28, N 2, p. 129—146.

Статья поступила 8 июня 1985 г.

SUMMARY

The results of natural experiments conducted on soddy-podzolic soil show that the share of residual pesticide fixed with organic matter grows with the length of its incubation period in the soil. After 200 days 20—30 % of residual simazine in the soil studied is fixed tightly with the soil and is not extracted by organic solvents.