

УДК 621.039.8:632.954:[633.15+ 633.2

## РАДИОИНДИКАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТУПЛЕНИЯ <sup>14</sup>C-ТРИАЗИНОВ В РАСТЕНИЯ

В. В. РАЧИНСКИЙ, А. Д. ФОКИН, К. Ш. ИБРАГИМОВ, Л. Г. КРЕТОВА, Х. Х. СЮНЯЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии и кафедра почвоведения)

Установлен различный уровень поступления <sup>14</sup>C-симазина и <sup>14</sup>C-атразина (и их метаболитов) в кукурузу, которую выращивали на черноземе обыкновенном и дерново-подзолистой почве, что обусловлено различиями в сорбционном связывании триазинов этими почвами. Выявлена разная степень метаболизма <sup>14</sup>C-атразина до водорастворимых продуктов в корнях и надземной массе кукурузы. Показано, что декарбоксилирование <sup>14</sup>C-симазина не является основным путем его трансформации в кукурузе. В ценозе с многолетними травами <sup>14</sup>C-симазин длительное время сохраняется в составе растительных остатков.

Для правильного подхода к прогностическим расчетам поведения триазинов в агроценозах необходимо располагать данными о поступлении этих соединений в растения, их трансформации и деградаци в составе растительных тканей.

Поступившие в растения триазины на первом этапе превращений подвергаются гидролитическому дехлорированию и окислительному деалкилированию [5], в результате появляются новые функциональные группы, которые облегчают прохождение второго этапа трансформации триазинов в растениях — конъюгирования с эндогенными веществами [1]. В образовании сложных эфиров (конъюгатов) чаще всего принимают участие глюкоза и аминокислоты. Такие соединения по сравнению с исходным гербицидом лучше растворяются в воде и концентрируются в вакуолях. Третий этап превращений — это процессы радикальной детоксикации, сопровождающиеся полимеризацией и образованием нерастворимых соединений [4]. Часть триазинов в растениях остается неизменной.

Таким образом, поступившие в растения триазины могут присутствовать в растительных тканях в свободном неизменном состоянии и в виде водорастворимых продуктов химических превращений. Они попадают в почву также в составе растительных остатков и, выделяясь из них, могут быть токсичны для растений. Этот отрицательный эффект может усугубляться на фоне естественных стрессов — засух, переувлажнений, анюксин, образования природных ингибиторов. Нами определялись количественные параметры, характеризующие поступление триазинов в растения, их трансформацию и деграцию, при использовании метода радиоактивных индикаторов.

### Объекты и методика

В опытах применяли симазин и атразин, меченные <sup>14</sup>C в этильной группе. В качестве натуральных объектов были выбраны песчаные и суглинистые дерново-подзолистые почвы Новгородской и Московской областей, а также обыкновенные черноземы Воронежской области.

В песчаных и суглинистых дерново-подзолистых почвах содержалось до 2 % гумуса, рН<sub>сол</sub> около 4,5. Обыкновенные черноземы отнесены к легким глинам, для них характерны высокая степень насыщенности основаниями (около 20 мг·экв/100 г) и низкая кислотность. Среднее содержание гумуса (по Тюрину) составляло 5—6 %. В лабораторных опытах использовали образцы этих же почв.

В натуральных экспериментах <sup>14</sup>C-атразин в количестве 600 мг/м<sup>2</sup> (6 кг/га) вносили на площади 1×1 м<sup>2</sup>, тщательно перемешивая препарат с верхним слоем почвы (0—10 см), и высаживали по 8 растений кукурузы (сорт Стерлинг). <sup>14</sup>C-симазин вносили в том же количестве на поверхность микроплощадок 10×10 см<sup>2</sup>, занятых многолетними тра-

вами (timoфеевка, лисохвост, пырей). Через определенное время с площадок убирали надземную фитомассу и отбирали послойно (через 1 см) образцы почв. Растительные остатки (корни, подземную фитомассу) и почву высушивали, взвешивали и определяли в них активность  $^{14}\text{C}$ .

В лабораторных условиях оценивали масштабы поступления  $^{14}\text{C}$ -симазина в растения и возможность окисления  $^{14}\text{C}$ -этильных групп пестицида до двуокиси углерода. Опыты проводили в плексигласовых камерах с двумя отсеками (рис. 1). В нижний помещали субстраты (дерново-подзолистая почва, чернозем, песок), на которых выращивали кукурузу. Его отделяли от верхнего отсека пластинкой с отверстиями, в которые были пропущены листочки кукурузы после высаживания проростков в субстраты. Чтобы изолировать верхний отсек от нижнего, отверстия вокруг стеблей проростков и места прикрепления разделяющей пластинки промазывали пластилином. К отсекам камер подводили две трубки — через одну из них вдувался насосом воздух, другая соединялась с приемником, в котором с помощью 1 н. NaOH улавливалась меченая двуокись углерода.

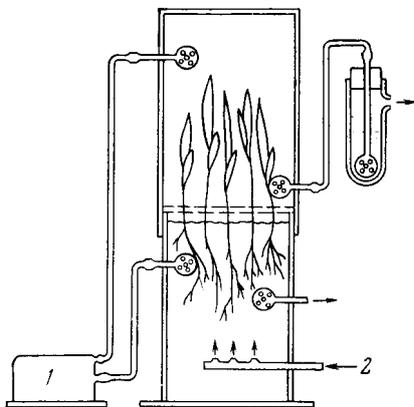


Рис. 1. Схема установки для выращивания растений на субстрате с  $^{14}\text{C}$ -симазином (камера позволяет улавливать  $^{14}\text{CO}_2$ , выделяемую растениями).

1 — насос; 2 — питательный раствор.

Радиоактивность меченой двуокиси углерода, триазинов и их метаболитов в почве и растениях измеряли на жидкостном сцинтилляционном радиометре (эффективность счета более 90 %). Активность  $^{14}\text{C}$  триазинов в фитомассе в натуральных и лабораторных опытах определяли после ее мацерации и частичного гидролиза в муравьиной кислоте с добавлением 30 % перекиси водорода для обесцвечивания гидролизата. Фитомассу (50 мг) помещали в пробирку, добавляли 3 мл муравьиной кислоты, 0,2 мл перекиси водорода и оставляли на 2 сут. Затем гидролизат и мацерированную массу перемешивали и в аликвотной части определяли активность  $^{14}\text{C}$ . В мацерат с измеренной активностью добавляли хлороформметанольную смесь (соотношение компонентов 1:1), взбалтывали и после разделения системы на хлороформенную и водно-метанольную фазы в них также определяли активность  $^{14}\text{C}$ . В состав хлороформенной фракции входили неизмененный гербицид и некоторые метаболиты, а водно-метанольной — конъюгаты, оксиформы и другие водорастворимые метаболиты.

Активность меченых триазинов в субстратах оценивали по активности  $^{14}\text{C}$  в хлороформметанольных экстрактах.

По активности  $^{14}\text{C}$  в фитомассе растений рассчитывали коэффициенты поступления в них триазинов (процентное отношение активности  $^{14}\text{C}$  в фитомассе к активности в почве в начале опыта).

### Результаты и их обсуждение

В лабораторных и натуральных экспериментах (таблица и рис. 1—5)  $^{14}\text{C}$  триазинов поступал в кукурузу и многолетние травы. Доступность триазинов растениям определяется их сорбцией в почве. В черноземах, богатых органическим веществом, сорбция триазинов намного выше, чем в дерново-подзолистой почве [2, 3]. Поэтому из почв с большой сорбирующей способностью (черноземов) в растения поступило значительно меньше меченого пестицида, чем из дерново-подзолистой почвы и песка (таблица и рис. 3).

В лабораторном опыте (таблица) концентрация  $^{14}\text{C}$  симазина в фитомассе растений, выращенных на черноземе, была на порядок мень-

**Распределение активности  $^{14}\text{C}$  симазина в лабораторном опыте**  
(% к исходной активности  $^{14}\text{C}$  в субстрате) и **концентрация  $^{14}\text{C}$  симазина**  
**в фитомассе кукурузы**

Распределение $^{14}\text{C}$ симазина	Песок		Дерново-подзолистая почва		Чернозем обыкновенный	
	мг $^{14}\text{C}$ на 1 г фитомассы	%	мг $^{14}\text{C}$ на 1 г фитомассы	%	мг $^{14}\text{C}$ на 1 г фитомассы	%
Выделилось в виде $^{14}\text{CO}_2$	—	0,16	—	0,14	—	0,12
Поступило в надземную фитомассу	0,074	4,10	0,061	2,62	0,067	0,26
Поступило в корни	0,207	10,7	0,116	11,90	0,011	0,81
Остаток в субстрате	—	75	—	70	—	62

Примечание. Коэффициент вариации результатов не превышал 10 %.

ше, чем в варианте с песчаной культурой. Количество меченой двуокиси углерода, выделившееся за 14 дней лабораторного опыта, составило около 0,1 % к исходной активности  $^{14}\text{C}$  в субстрате, что вполне согласуется с литературными данными [1, 4, 5], т. е. декарбоксилирование триазинов — это не главный путь их трансформации в кукурузе. Основной путь превращений триазинов в растениях — образование водорастворимых метаболитов. Так, исследование распределения активности после разделения гидролизатов органов растений на атразин, липофильные (переходящие в фазу хлороформа) и водорастворимые (растворяющиеся в водно-метанольной фазе) метаболиты показало, что на долю последних приходилось до 90 % содержания меченого углерода в надземных органах, за исключением стеблей (рис. 2).

Полученные данные свидетельствуют также о разной степени превращений  $^{14}\text{C}$ -атразина до водорастворимых метаболитов в разных органах кукурузы: доля неизмененного атразина (и липофильных метаболитов) в них достигла 60 %, а в надземной фитомассе (за исключением стеблей) — около 15 %. Тем не менее инактивация атразина протекала во всей фитомассе кукурузы.

Из результатов натурных опытов с  $^{14}\text{C}$ -атразином (рис. 3) следует также, что в генеративных органах (метелках)  $^{14}\text{C}$  пестицида отсутствовал (или он был обнаружен в следовых количествах). За 100 % при-

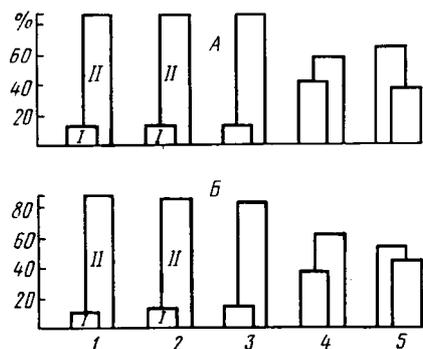


Рис. 2. Содержание в кукурузе  $^{14}\text{C}$ -атразина и водорастворимых метаболитов (% к общей активности  $^{14}\text{C}$  в органах в момент отбора) через 140 дней вегетации.

*A* — дерново-подзолистая почва; *Б* — чернозем обыкновенный; *I* —  $^{14}\text{C}$ -атразин и его липофильные метаболиты; *II* — водорастворимые метаболиты (конъюгаты и оксиформы); *1, 2 и 3* — соответственно верхние, средние и нижние листья; *4* — стебли; *5* — корни.

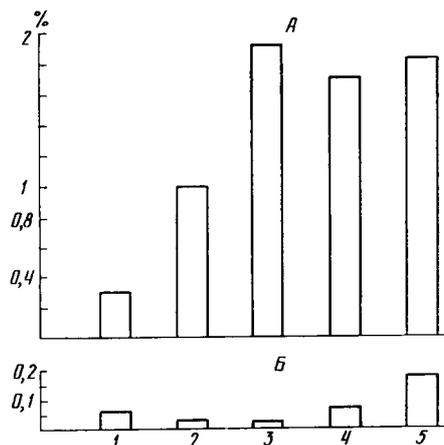


Рис. 3. Поступление  $^{14}\text{C}$ -атразина в фитомассу кукурузы в натурном эксперименте (% к активности  $^{14}\text{C}$ , обнаруженной через 140 дней вегетации).

Обозначения те же, что на рис. 2.

нято содержание  $^{14}\text{C}$ -атразина в почве и кукурузе через 140 дней опыта (рис. 3). Наибольшее количество  $^*\text{C}$  атразина находилось в почве. В кукурузе основная доля активности была локализована в корнях и нижних листьях.  $^{14}\text{C}$ -атразина в надземной фитомассе кукурузы содержалось больше, чем в корнях. Содержание  $^*\text{C}$  атразина в кукурузе на дерново-подзолистой почве (% к общей активности  $^*\text{C}$  на момент отбора) на порядок выше, чем в кукурузе, выращенной на обыкновенном черноземе (соответственно 6,74 и 0,35 %). Коэффициент поступления  $^{14}\text{C}$ -атразина на дерново-подзолистой почве составил 1,3 %, на черноземе — 0,79 %, в первом случае количество  $^{14}\text{C}$ -атразина, оставшееся в почве, составило 19,4 % к исходной активности, во втором — 22,6 %. Данные натуральных исследований удовлетворительно согласуются с результатами лабораторных опытов (таблица).

Изучение поступления  $^{14}\text{C}$ -симазина в натуральных условиях на примере многолетних трав (рис. 4) показало, что уже через 2 мес в составе растительных остатков было обнаружено около 15% активности  $^*\text{C}$  (от активности  $^*\text{C}$  симазина, обнаруженной в момент отбора проб). К концу вегетационного периода относительное содержание  $^*\text{C}$  симазина в фитомассе многолетних трав достигло 30 %. Столь высокий уровень поглощения  $^*\text{C}$  симазина растениями объясняется тем, что препарат вносили на участок, занятый многолетними травами (тимофеевка, лисохвост, пырей). Поэтому большая часть вещества в верхнем слое почвы сразу поглощалась корнями растений, а затем оно постепенно перераспределялось в надземную фитомассу и нижележащий корнеобитаемый слой (рис. 4). Таким образом, за время наблюдений относительное содержание  $^*\text{C}$  симазина в корнях и надземной фитомассе увеличилось, а в почве и дернине — уменьшилось. Поскольку активность  $^{14}\text{C}$  в растительных остатках отнесена к общей активности  $^{14}\text{C}$ , обнаруженной в момент отбора (рис. 4), увеличение относительного содержания в них  $^{14}\text{C}$  свидетельствует о том, что потери  $^*\text{C}$  симазина из почвы происходят быстрее, чем из растительных остатков, в которых гербицид находится, вероятно, в составе стойких метаболитов (например, конъюгатов).

В натурном эксперименте для разных сроков отбора был рассчитан коэффициент поступления в многолетние травы  $^*\text{C}$  симазина, выраженный как отношение активности  $^{14}\text{C}$  в фитомассе на каждый отбор к исходной активности  $^{14}\text{C}$  из симазина в начале опыта. Полученные результаты (рис. 5) свидетельствуют о том, что через год данный параметр для надземной фитомассы составил 1 %, для корней — 4 %. Этот показатель остался почти таким же, как и в начальных отборах. Следовательно, в составе растительных остатков симазин может сохраняться длительное время. Угнетающее действие на последующие растения гербицида, опавшего в почву с растительными

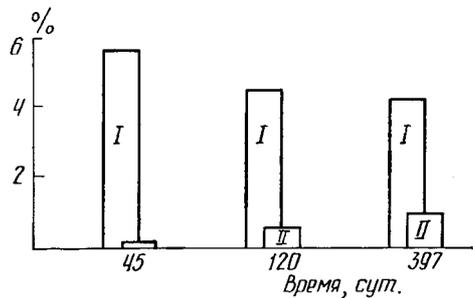


Рис. 4. Коэффициенты поступления в фитомассу многолетних трав  $^{14}\text{C}$ -симазина в натурном опыте на дерново-подзолистой песчаной почве (% к активности  $^{14}\text{C}$ -симазина в начале эксперимента).

I — надземная фитомасса; II — корни.

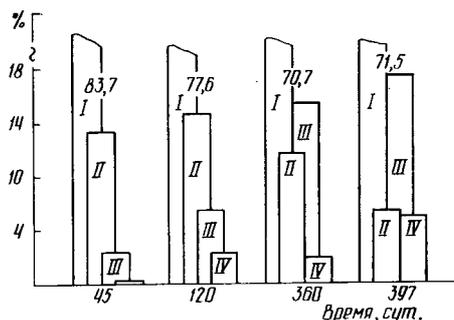


Рис. 5. Распределение активности  $^{14}\text{C}$ -симазина в натурном опыте с многолетними травами на дерново-подзолистой песчаной почве (% к общей активности  $^{14}\text{C}$  на время измерения).

I, II, III и IV —  $^*\text{C}$  соответственно в почве, дернине, корнях и надземной фитомассе.

остатками, в неблагоприятных условиях может в несколько раз возрасти.

### Заключение

В лабораторных опытах и натуральных условиях уровень поступления  $^{14}\text{C}$ -симазина и  $^{14}\text{C}$ -атразина (и их метаболитов) в кукурузу, выращиваемую на черноземе обыкновенном и дерново-подзолистой почве, был различный, что обусловлено неодинаковым связыванием триазинов этими почвами. Установлена разная степень метаболизма  $^{14}\text{C}$ -атразина до водорастворимых продуктов в корнях и надземной фитомассе кукурузы. Показано, что декарбоксилирование  $^{14}\text{C}$ -симазина — это не основной путь его трансформации в кукурузе. В ценозе с многолетними травами  $^{14}\text{C}$ -симазин длительное время сохраняется в составе растительных остатков и быстро деградирует в почве.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бенжанишвили К. Н., Дурмишидзе С. В., Угрехелидзе Д. М. Конъюгация атразина с пептидами — основной путь его метаболизма в растениях. — Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 2, с. 473—476. — 2. Сюняев Х. Х., Кретова Л. Г., Хегай Т. А. и др. Сорбция и разложение  $^{14}\text{C}$ -симазина в почвах черноземного типа. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 5, с. 75—82. — 3. Сюняев Х. Х., Хегай Т. А., Фокин А. Д. и др. Радиоиндикаторное исследование сорбции симазина почвами. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 2, с. 69—74. — 4. Чканников Д. И. Метаболизм гербицидов в растениях как фактор проявления их избирательной фитотоксичности. — Сельскохозяйственная биология, 1979, т. XIV, № 6, с. 705—709. — 5. Gressel Z., Shimabukuro R. H., Duysen M. E. — Pesticide Biochem. a. Physiology, 1983, vol. 19, N 3, p. 361—370.

*Статья поступила 4 декабря 1985 г.*

### SUMMARY

Different level of getting  $^{14}\text{C}$ -simazine and  $^{14}\text{C}$ -atrazine (and their metabolites) into corn grown on common chernozem and on this soddy-podzolic soil is established; this is due to the different sorption binding of triazines by these soils.

Different degree of  $^{14}\text{C}$ -atrazine metabolism up to water-soluble products in roots and in the above ground corn mass is discovered.

It is shown that decarboxylation of  $^{14}\text{C}$ -simazine is not the main way of its transformation in corn. In cenosis with perennial grasses  $^{14}\text{C}$ -simazine remains in plant residues for a long time.