

## РОЛЬ ИСПАРЕНИЯ, ХИМИЧЕСКОГО И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В ОБЩИХ ПОТЕРЯХ ГЕКСАХЛОРАНА В ПОЧВЕ

В. В. РАЧИНСКИЙ, А. Д. ФОКИН, Л. Г. КРЕТОВА  
(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Использование пестицидов в сельскохозяйственном производстве сохраняет от вредителей, болезней, сорняков до 30 % продукции, и в обозримом будущем нет возможности отказаться от этих препаратов. Объем применения их продолжает расти.

Наряду с полезным действием пестициды и продукты их превращения способны, попадая в окружающую среду, наносить ей ощутимый вред. Поэтому изучение процессов перемещения и трансформации данных веществ в почве остается актуальным.

В разложении и исчезновении пестицида, попавшего в почву, принимают участие одновременно многочисленные процессы, важнейшими из которых являются испарение (для летучих веществ), разложение под действием почвенных микроорганизмов, химическое разложение. Правильное использование препаратов, прогнозирование их поведения в окружающей среде во многом зависят от знания роли и количественной оценки каждого из этих процессов в общих потерях препарата.

Попытки выделить отдельные процессы делались во многих экспериментах, чаще всего — в лабораторных опытах, где моделируются такие условия, при которых изучается один из процессов, например испарение, фоторазложение под действием света с различной длиной волны, разложение под действием микрофлоры (в чистых культурах на питательных средах) и т. д. В естественных условиях обычно получают результат, суммирующий все процессы, ведущие к потерям пестицида, однако при выполнении определенных условий имеется возможность выделить отдельные потоки, ведущие к исчезновению пестицидов из почвы.

В данной работе поставлена задача на основании натуральных экспериментов оценить вклад отдельных процессов в общие потери пестицида.

В качестве модельного препарата был выбран гексахлоран (ГХЦГ), поскольку в его исчезновении принимают значительное участие все перечисленные виды потерь: испарение, химическая и микробиологическая деградация.

Высокая летучесть ГХЦГ, сильно зависящая от температуры и скорости воздушного потока, обуславливает ту существенную роль, которую играет испарение в общих потерях препарата из почвы. С гладкой поверхности при температуре 40° за 24 ч испаряется 50 мкг ГХЦГ [2]. Скорость испарения гексахлорана, внесенного в почву, безусловно, будет значительно ниже за счет его сорбции почвенными частицами.

В процессах разложения и превращения пестицидов в почве микроорганизмы, несомненно, играют важную роль. Причем

возможно использование этих веществ или отдельных фрагментов молекул микроорганизма в качестве источников питания или же разложение пестицида их выделениями, обычно ферментативного характера. Гексахлоран способен разлагать многие микроорганизмы, например бактерии *Clostridium*. Наиболее интенсивно линдан и другие изомеры ГХЦГ разлагаются аэробными микроорганизмами [5].

Химическое разложение гексахлорана в почве происходит под действием воды и других компонентов почвенного раствора, например, органических веществ почвы, катализирующих этот процесс. Первым продуктом метаболизма ГХЦГ, по-видимому, во всех случаях является пентахлорциклогексан [3].

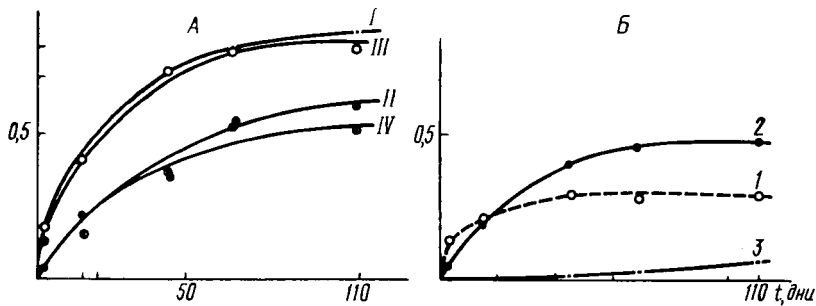
Конечно, за исчезновение пестицида из почвы ответственны не только перечисленные процессы, но и другие, например терморазложение, фоторазложение, поглощение и метаболизация растениями и животными. Однако вклад их в общие потери намного меньше (по крайней мере для гексахлорана).

### Материалы и методы

Эксперименты проводились с помощью метода радиоактивных индикаторов. Был использован гексахлоран, меченный  $^{14}\text{C}$ , поставляемый Всесоюзным объединением «Изотоп». Он представляет собой смесь изомеров в соотношении, характерном для технического продукта [4]. В работе не разделяли изомеры ГХЦГ и их метаболиты, и активность  $^{14}\text{C}$ , обнаруживаемая в почве, отражала суммарное содержание всех изомеров ГХЦГ и их метаболитов. Несмотря на то что изомеры гексахлорана различаются по физическим свойствам, инсектицидному действию, параметрам сорбции и деградации, использование в данных исследованиях смеси изомеров представляется правомерным, поскольку загрязнителями окружающей среды являются все изомеры и стойкие метаболиты ГХЦГ, а не только его  $\gamma$ -изомер. Более того, известно, что последнему свойственна большая летучесть, он легче разлагается микроорганизмами [2, 7]. Остальные изомеры являются более опасными загрязнителями, так как дольше сохраняются в почве. Поэтому результаты таких исследований отражают реальную ситуацию, когда в производственных условиях используется не линдан, а ГХЦГ (смесь изомеров).

Опыты проводились на дерново-подзолистой песчаной почве в районе Валдайской возвышенности в 1980 г. (заложены 10 мая).

В цилиндр высотой 10 см и диаметром 4 см помещали 100 г почвы. На поверх-



Динамика потерь  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ из почвы (А) и вклад отдельных процессов в общие потери  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ из почвы (Б).

I — химическая, микробиологическая деградация, испарение; II — химическая, микробиологическая деградация; III — химическая деградация, испарение; IV — химическая деградация.  
1 — испарение; 2 — химическое разложение; 3 — микробиологическое разложение.

ность почвы вносили 0,5 мг  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ, активность которой составляла 8,51 кБк, слегка перемешав с верхним слоем почвы (для более равномерного внесения  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ был предварительно смешан с 1 г кварцевого песка). В половине цилиндров почва была стерилизована (добавлением 0,2 г азотнокислой ртути). Часть цилиндров помещали на опытной площадке таким образом, что их поверхность совпадала с поверхностью почвы, а другая часть заглублялась таким образом, чтобы слой почвы с меченым веществом был расположен на глубине 10 см.

Опыты заложены в 4 вариантах: I — почва нестерильная,  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ на поверхности; II — то же, но  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ на глубине 10 см; III — почва стерильная,  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ на поверхности; IV — то же, но  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ на глубине 10 см. Надежность подавления микробиологической деятельности проверялась в течение опыта контрольными посевами из этой почвы на питательных средах [1].

Отборы проб почвы проводили через 1 сут, 3, 15, 45, 67 и 110 сут, для этого из почвы вынимали по 2 цилиндра каждого варианта.

Почву из цилиндра перемешивали, взвешивали и в аликвотной части определяли активность  $^{14}\text{C}$  на жидкостном сцинтилляционном радиометре «Марк II» фирмы «Нуклеар» (Чикаго). Для этого 0,2 г почвы с  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ помещали в вials, содержащую 10 мл жидкого сцинтиллятора (ЖС-8), оставляли на 12 ч, чтобы ГХЦГ из почвы перешел в раствор (экстрагировался). Измерение активности проводили в этой же вiale. Предварительными исследованиями было показано, что такая методика позволяет определить практически все количество меченого гексахлорана в пробе, а трудоемкость анализа намного ниже, чем при предварительном экстрагировании препарата из почвы [6]. В этом случае измеряется суммарная активность гексахлорана и его метаболитов.

#### Результаты и обсуждение

Для того чтобы на основании результатов описанного эксперимента выделить долю каждого из потоков, определяющих по-

тери ГХЦГ из почвы, — испарения, микробиологической деятельности и химического разложения, следует принять, что условия опыта (стерилизация, локализация препарата на глубине) позволяют исключить один или несколько процессов, т. е. что стерилизация достаточно подавляет микробиологическую активность, а заглубление препарата на 10 см в почву снижает испарение настолько, что им можно пренебречь. При этом принимается, что в I варианте в исчезновении пестицида принимают участие все процессы: испарение, химическая, микробиологическая деградация и др. В вариантах III и IV (стерильная почва) исключается микробиологическое разложение пестицида. В вариантах II и IV испарение минимально. Принимается, что в варианте II имеет место микробиологическое и химическое разложение, в варианте III — испарение и химическое разложение, а в варианте IV — химическое разложение.

На рисунке показана динамика потерь гексахлорана из почвы во всех 4 вариантах. Потери выражали в относительных величинах, за единицу принято количество ГХЦГ, внесенное в почву в начале опыта.

На скорость исчезновения препарата из почвы оказывала наибольшее влияние глубина его заделки, особенно в первое время после внесения в почву, т. е. снижение испарения (а возможно, и интенсивность других процессов, происходящих на поверхности, — термо-, фоторазложение). В I варианте половина ГХЦГ терялась из почвы за 20—22 дня, а в III и IV — за 100 дней и более.

Вклад испарения оценен по разности между I и II, а также III и IV вариантами. Химическое разложение по IV варианту (рисунок, Б). Коэффициент вариации в отдельных вариантах не превышал 20 %.

За счет испарения за первые 2 нед терялось около 20 % исходного количества ГХЦГ. Далее по мере испарения свободного препарата и его сорбционного закрепления почвенными частицами доминирующее значение приобретала химическая деградация препарата. В таблице показано, какая доля в исчезновении ГХЦГ из почвы приходится на тот или иной процесс, если за единицу принять все потери гексахлорана на каждый конкретный срок. Напомним,

Доля испарения, химического и микробиологического разложения в потерях  $^{14}\text{C}$ -ГХЦГ из почвы (за единицу приняты потери на каждый срок отбора проб)

Срок, сут	Испарение	Химическое разложение	Микробиологическое разложение
2	0,72	0,28	—
15	0,51	0,49	—
45	0,42	0,56	0,02
67	0,37	0,59	0,04
110	0,34	0,58	0,08

что использованный в данной работе способ разложения суммарной кривой основан на ряде допущений.

Влияние микробиологической деградации начинает проявляться только через 30—40 дней. Вероятно, это время необходимо для адаптации микроорганизмов к гексахлорану как источнику питания. Кроме того, не исключается и первоначальное угнетающее

действие ГХЦГ на почвенную микрофлору [5].

Одновременное действие различных механизмов исчезновения гексахлорана из почвы и наличие зависимости степени их проявления от общего времени пребывания вещества в почве и внешних факторов существенно затрудняет возможность использования каких-либо кинетических уравнений для описания суммарных потерь ГХЦГ из почвы.

#### Выводы

1. Изучение потерь ГХЦГ из различных слоев почвы в стерильных и нестерильных условиях позволяет в первом приближении оценить потери вещества за счет испарения, микробиологического и химического разложения.

2. В начальный период после попадания ГХЦГ на поверхность почвы основной вклад в его потери вносит испарение, а в дальнейшем — химическое разложение. Микробиологическое разложение начинает играть ощутимую роль только спустя некоторое время (в наших опытах — 1,5 мес), т. е. после адаптации микрофлоры почвы к пестициду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бабьева И. П., Агре И. Е. Практическое руководство по биологии почв. М.: Изд-во МГУ, 1971. — 2. Безобразов Ю. Н., Молчанов А. В., Гар К. А. Гексахлоран. М.: Госхимиздат, 1958. — 3. Мельников Н. Н., Волков А. И., Короткова О. А. Пестициды и окружающая среда. М.: Химия, 1977. — 4. Справочник по пестицидам. /Под ред. Л. И. Медведя. Киев: Урожай, 1974. — 5. Уоркер Н. Разложение микроорганизмами

химических средств защиты растений. — В кн.: Почвенные микроорганизмы. М.: Колос, 1979. — 6. Хегай Т. А. Радиондикаторные измерения при работе с  $^{14}\text{C}$ -гексахлораном и  $^3\text{H}$ -делапоном. — Докл. семинара по применению изотопных индикаторов в земледелии и химизации сельск. хоз-ва, ч. 1. Деп. во ВНТИинформцентре Б 9667836, 17 июня 1981 г. — 7. Haider K. — *Naturforschungs, Lection C, Biosciences*, 1979, vol. 34, N 11, p. 1066—1069.

Статья поступила 21 декабря 1982 г.

#### SUMMARY

On the basis of natural experiment a quantitative evaluation of microbiological and chemical decomposition and evaporation contribution into total losses of hexachloran from the soil is made. It is found that the important role in the disappearing of hexachloran is played by transpiration (at the initial stage) and chemical decomposition. The contribution of microbiological decomposition becomes essential only after a certain period of adaptation of microflora to the pesticide.