

## ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4

### АДСОРБЦИЯ ГЕРБИЦИДА АЦЕТОХЛОРА РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ПОЧВ\*

© 2005 г. В. А. Холодов<sup>1</sup>, Н. А. Куликова<sup>2</sup>, И. В. Перминова<sup>3</sup>,  
С. А. Еремин<sup>3</sup>, Г. Ф. Лебедева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, Москва, Пыжевский пер., 7

<sup>2</sup> Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119899, Москва, Ленинские горы

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119899, Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 11.08.2004 г.

Исследована адсорбция гербицида ацетохлора на одиннадцати почвах различных почвенно-географических зон. На основе полученных изотерм рассчитаны коэффициенты распределения ацетохлора  $K_d$  и  $K_{OC}$ . Показано, что адсорбционная способность почв по отношению к ацетохлору возрастает с увеличением содержания органического углерода и величины удельной поверхности. Высказано предположение о гидрофобном механизме адсорбции ацетохлора почвами.

#### ВВЕДЕНИЕ

Ацетохлор (2-хлор-2'-метил-6-этил-п-этоксиметилацетанилид) – относительно новый и малоизученный препарат из класса хлорацетанилидных гербицидов – применяется как селективный гербицид системного действия. Он рекомендуется для обработки посевов кукурузы, подсолнечника, сои против однолетних злаковых и некоторых двудольных сорняков. Для грамотного и безопасного применения ацетохлора необходимо изучение особенностей его поведения в почве. Наличие в России широкого спектра различных почвенных типов обуславливает актуальность изучения поведения новых гербицидов в почвах различной зональной принадлежности. В нашей стране зарегистрированы и разрешены к применению препараты Трофи и Харнес, действующим веществом которых является ацетохлор [17].

Являясь эффективным средством борьбы с сорняками, ацетохлор, тем не менее, может угнетать последующие культуры севооборота. Период полураспада в почве ( $T_{50}$ ) ацетохлора зависит от дозы применения и может составлять от 8 [15] до 879 суток [19]. В связи с тем, что ацетохлор принадлежит к персистентным гербицидам, основным процессом, определяющим его дальнейшее поведение в почве, является адсорбция [7]. Так как ацетохлорсодержащие гербициды в России используются сравнительно недавно, то поведение ацетохлора в почвах различных почвенно-географических зон в целом, и его адсорбция на них, в частности, изучены недостаточно. Большинство работ по поведению ацетохлора проводилось зарубежными исследователями на почвах,

не являющихся типичными для почвенно-географических зон России [9, 21, 23–25, 27, 28]. Отечественные исследования проводились с использованием не более трех почвенных типов, что недостаточно для установления закономерностей поведения ацетохлора [6, 19]. Поэтому изучение адсорбционного поведения ацетохлора с привлечением представительной выборки почв представляется весьма актуальным.

Целью данной работы явилось изучение адсорбции ацетохлора на почвах различных почвенно-географических зон и установление ее взаимосвязи со свойствами почв.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору использовали образцы почв непрерывного зонального ряда: дерново-подзолистых (3 образца), серых лесных (3 образца), черноземов (3 образца). Кроме того, для расширения выборки были включены образцы лугово-черноземной и аллювиальной луговой почв (табл. 1).

Почвенные образцы отбирали из слоя 0–10 см гумусово-аккумулятивного горизонта, высушивали до воздушно-сухого состояния и пропускали через сито с диаметром ячеек 2 мм. Из подготовленной таким образом почвы методом квартования составляли смешанный образец, который использовали для характеристики почвы и проведения адсорбционных экспериментов.

Для характеристики исследуемых почв использовали физико-химические показатели, которые в наибольшей степени определяют адсорбционную способность по отношению к гербицидам [8]. Для этой цели в отобранных почвенных

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 03-04-49180, 01-03-32664).

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики исследованных почв

Почва, индекс	С орг, %	С гк/С фк	рН вод- ный	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	S
				мг-экв 100 г почвы		
Дерново-подзолистая легкосуглинистая, Московская обл. целинная, П <sub>ц</sub> <sup>д</sup>	4.11	0.4	5.5	н.о.	н.о.	119
окультуренная, П <sub>ок</sub> <sup>д</sup>	1.22	0.9	7.6	7.1	1.4	67
культурная, П <sub>к</sub> <sup>д</sup>	4.92	0.3	7.4	9.2	2.1	125
Серая лесная легкосуглинистая целинная, Тульская обл., СЛ <sub>ц</sub>	1.61	1.1	6.6	1.8	1.3	88
Серая лесная тяжелосуглинистая пахотная, Владимирская обл., СЛ <sub>п</sub>	1.35	1.4	6.1	1.7	1.1	99
Темно-серая лесная среднесуглинистая целинная, Тульская обл., СЛ <sup>т</sup>	4.53	1.0	7.1	4.1	2.2	88
Чернозем типичный тяжелосуглинистый мощный, Воронежская обл., Ч <sub>м</sub> <sup>т</sup>	8.33	2.1	6.8	2.9	1.1	259
Чернозем типичный тяжелосуглинистый, Липецкая обл., Ч <sup>т</sup>	4.67	1.5	5.9	2.8	1.4	192
Чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый, Курская обл., Ч <sup>об</sup>	3.57	1.6	6.9	1.66	1.3	154
Лугово-черноземная тяжелосуглинистая, Воронежская обл., Чл	3.44	1.6	7.9	3.5	2.8	190
Аллювиальная луговая супесчаная, Тульская обл., Ал	2.66	1.5	7.2	3.7	0.7	114

Примечание. S здесь и далее – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.

образцах определяли рН водный, содержание кальция и магния в водной вытяжке, содержание органического углерода (метод Тюрина в модификации Никитина) и С гк/С фк [1, 3, 14]. Кроме того, был проведен гранулометрический анализ почв пирофосфатным методом по Долгову и Личмановой [12]. Удельную поверхность (S) определяли по сорбции паров воды методом Кутилека [24].

Изучение адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору. Связывающую способность почв по отношению к ацетохлору изучали методом адсорбционных изотерм. Для этого в центрифужные пробирки с закручивающимися крышками вносили по 5 г предварительно подготовленной почвы. К навескам прибавляли по 25 мл водного раствора ацетохлора в последовательно возрастающих концентрациях: 0.05; 0.5; 2.3; 4.5; 6.8; 22.8 и 45.5 ммоль/л. Для поддержания постоянной ионной силы растворы гербицида готовили в присутствии 0.1 М КСl; рН всех растворов доводили до 5.5 с помощью 0.1 М КОН или НСl.

После внесения растворов пробирки закрывали и встряхивали в течение суток при комнатной температуре. Указанного времени было достаточно для достижения равновесия в системе, так как по нашим предварительным данным для достижения равновесия необходимо 6 часов. Дисперсионный анализ данных по кинетике адсорб-

ции ацетохлора тремя дерново-подзолистыми почвами показал, что во временных точках опробования 6, 24 и 48 ч равновесная концентрация гербицида значимо не изменяется.

Через сутки пробирки центрифугировали в течение 15 минут при 5000 об/мин. В полученном супернатанте определяли равновесную концентрацию ацетохлора. По разности между исходной и равновесной концентрациями рассчитывали количество адсорбированного гербицида. Определение концентрации ацетохлора проводили методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) [23]. При проведении анализов использовали трейсер АМДА-EDF Rf 0.88, представляющий собой ацетохлор, меченный (флуоресцентдиокарбамил)-этилендиамином, и поликлональные антитела (Rabbit anti-acetochlor BSA lot6 13.07.99), специфичные к ацетохлору [22]. Время определения 10 образцов составляло 7 мин. Для измерения поляризации флуоресценции использовали ТD<sub>x</sub>-анализатор фирмы "Abbott" (США).

В связи с тем, что данный метод определения ацетохлора для анализа солевых вытяжек из почв был использован впервые, предварительно нами была проведена оценка возможности его применения в данных условиях. Было установлено, что определяемая концентрация ацетохлора в 0.1 М КСl-вытяжке из почвы превышает вносимую на

30–50% в зависимости от исследуемой почвы. По-видимому, данный эффект обусловлен наличием в почвенной вытяжке растворенного органического вещества, которое, взаимодействуя с антигеном, приводит к завышению результатов анализа. Поэтому для приготовления калибровочных растворов гербицида использовали 0.1 М КСl-вытяжку из соответствующей почвы, а не дистиллированную воду. Это позволило устранить мешающий эффект растворенного органического вещества.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства исследованных почв приведены в табл. 1.

В ряду изученных почв содержание органического углерода изменялось от 1.22 ( $P_{ок}^A$ ) до 8.3% ( $Ч_m^T$ ), что хорошо согласуется с литературными данными [13]. Относительно высокое содержание органического углерода в дерново-подзолистой культурной почве (4.9%) объясняется регулярным внесением органических удобрений, проводимым на площадке отбора образцов почвы – опытном участке УОПЭЦ “Чашниково”.

Показатель Сгк/Сфк закономерно возрастал от дерново-подзолистых почв к черноземам. Так, минимальное значение Сгк/Сфк составляло 0.3 и наблюдалось в  $P_k^A$ , максимальное значение показателя (2.1) было характерно для  $Ч_m^T$ . Тип гумуса в ряду почв менялся от фульватного ( $P_k^A$ ,  $P_c^A$ ) и гуматно-фульватного ( $P_{ок}^A$ ) к фульватно-гуматному (СЛ<sub>ц</sub>, СЛ<sub>п</sub>, СЛ<sub>т</sub>, Ч<sub>т</sub>, Ч<sub>об</sub>, Чл, Ал) и гуматному ( $Ч_m^T$ ). Величина Сгк/Сфк для всех почв, за исключением дерново-подзолистой культурной, соответствовала диапазону значений, свойственных данному почвенному типу [10]. Низкое значение показателя С гк/С фк (0.3) для  $P_k^A$  обусловлено, по-видимому, регулярным внесением органических удобрений.

Наименьшее значение рН было характерно для  $P_c^A$  (5.5), наибольшее – для Чл (7.9), что соответствует литературным данным [13]. Нетипично высокие значения рН наблюдались в  $P_k^A$  и  $P_{ок}^A$  (7.6 и 7.4, соответственно), что можно объяснить регулярно проводимым известкованием. Данное предположение подтверждается высоким содержанием кальция в водных вытяжках обеих почв (7.1 и 9.2 мг-экв/100 г, соответственно).

Удельная поверхность исследованных почв изменялась от 67 ( $P_{ок}^A$ ) до 259 м<sup>2</sup>/г ( $Ч_m^T$ ). При этом наибольшие значения наблюдались для чернозе-

мов, наименьшие – для дерново-подзолистой окультуренной почвы. Полученные величины соответствуют приводимым в литературе [2, 4, 20]. Так, согласно данным [4], величины удельной поверхности в гумусово-аккумулятивных горизонтах почв зонального ряда от дерново-подзолистых почв до черноземов изменялись от 30 до 145 м<sup>2</sup>/г.

В связи с тем, что гранулометрический состав почв в значительной степени определяет поведение гербицидов в почве [8], а содержание в почве физической глины (частиц <0.01 мм) имеет классификационное значение, для всех почв был проведен полный гранулометрический анализ (табл. 2).

Содержание физической глины (<0.01 мм) в исследованных образцах почв изменялось от 17.6 (аллювиальная луговая) до 56.6% (лугово-черноземная), содержание илистой фракции (<0.001 мм) – от 8.6 ( $P_k^A$ ) до 37.0% (Чл). Полученные данные хорошо согласуются с результатами, приводимыми в литературе [13], и позволяют провести классификацию исследованных почв по гранулометрическому составу [12]. Аллювиальная луговая почва была отнесена к супесчаным, все дерново-подзолистые и серая лесная целинная почвы – к легкосуглинистым, темно-серая лесная, серая лесная пахотная и все черноземные почвы – к тяжелосуглинистым.

Полученные в результате адсорбционных экспериментов изотермы адсорбции ацетохлора на почвах различных типов представлены на рис. 1.

Как видно, изотермы адсорбции ацетохлора на почвах всех исследованных типов характеризовались наличием начального пологого участка (в диапазоне равновесных концентраций ацетохлора 0.03–0.08 ммоль/л), который сменялся областью резкого подъема. Вид полученных изотерм свидетельствует о том, что при равновесной концентрации ацетохлора в растворе больше 0.08 ммоль/л происходит полное насыщение адсорбционных центров почвы и, как следствие, начинается многослойная адсорбция. Именно для такого типа адсорбции характерен экспоненциальный рост количества адсорбированного вещества [11]. Данное предположение подтверждается тем, что экспоненциальный рост изотерм на почвах с относительно небольшой удельной поверхностью начинается при меньших равновесных концентрациях ацетохлора по сравнению с таковыми для почв с большей величиной удельной поверхности. Так, для серых лесных почв с удельной поверхностью 88–99 м<sup>2</sup>/г экспоненциальный рост начинался при концентрациях ацетохлора 0.03–0.04 ммоль/л, в то время как для черноземов (удельная поверхность 154–259 м<sup>2</sup>/г) – при 0.06–0.08 ммоль/л.

Для определения типа изотерм адсорбции ацетохлора почвами был изучен более детально на-

Таблица 2. Гранулометрический состав исследованных почв

Почва	Содержание фракций, %; размер частиц, м						
	2–0.25	0.25–0.5	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	<0.01
П <sub>ц</sub> <sup>д</sup>	5.9	21.2	44.6	7.1	7.7	13.5	28.2
П <sub>ок</sub> <sup>д</sup>	4.0	17.6	57.4	8.3	7.8	16.9	28.9
П <sub>к</sub> <sup>д</sup>	9.5	22.4	42.9	3.3	13.2	8.6	25.1
СЛ <sub>ц</sub>	0.5	22.4	50.3	8.8	8.5	9.5	26.8
СЛ <sub>п</sub>	0.1	6.2	48.3	13.0	11.3	21.1	45.4
СЛ <sup>г</sup>	0.7	8.9	59.2	9.2	9.0	13.0	31.3
Ч <sub>м</sub> <sup>г</sup>	0.2	20.6	25.2	6.7	25.2	22.1	54.0
Ч <sup>г</sup>	0.4	3.0	40.3	7.2	15.1	33.9	56.2
Ч <sup>об</sup>	0.4	2.3	42.3	8.1	15.4	31.5	55.0
Чл	1.2	19.1	23.1	12.3	7.3	37.0	56.6
Ал	6.2	53.0	23.2	2.0	4.2	11.4	17.6

чальный участок изотермы (рис. 2). Анализ вида начальных участков изотерм адсорбции ацетохлора позволил отнести их к S-типу по классификации Джайлса [11]. Данный тип изотерм свидетельствует о том, что сила взаимодействия между адсорбированными молекулами гербицида больше, чем между растворенным гербицидом и почвой, и молекулы адсорбата располагаются на поверхности адсорбента в виде цепей или класте-

ров, что свойственно адсорбции по гидрофобному механизму.

Для количественной оценки адсорбционной способности почв использовали коэффициент распределения гербицида между объемной и поверхностной фазами:

$$K_d = \frac{C_{ads}}{[C]}, \quad (1)$$

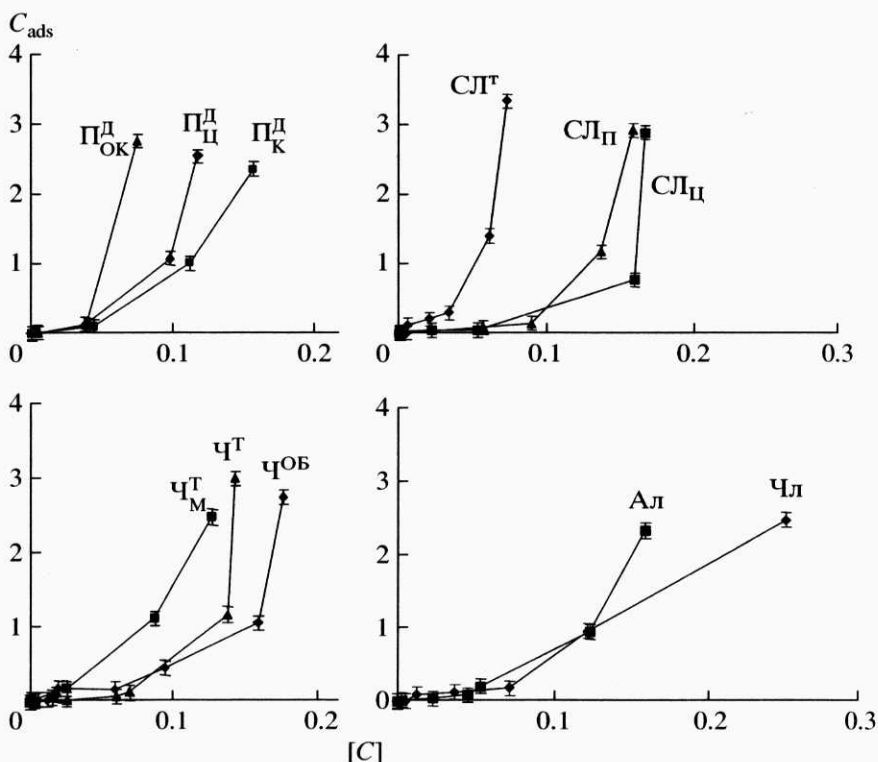


Рис. 1. Изотермы адсорбции ацетохлора на почвах различных почвенно-географических зон. Здесь и далее: C<sub>ads</sub> – количество адсорбированного ацетохлора, ммоль/кг; [C] – равновесная концентрация ацетохлора, ммоль/л.

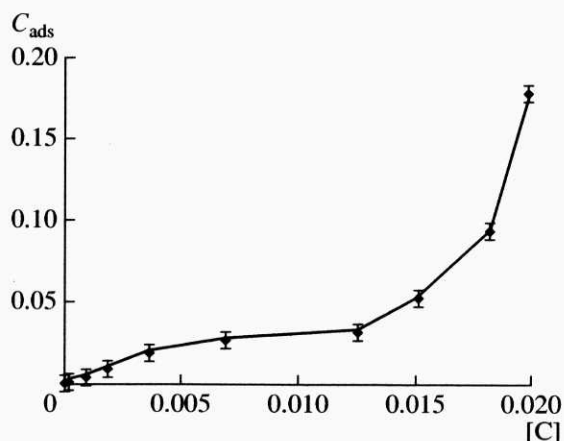


Рис. 2. Начальный участок изотермы адсорбции ацетохлора почвой (на примере чернозема обыкновенного).

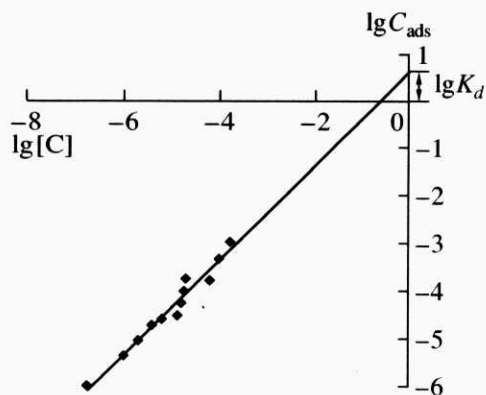


Рис. 3. Нахождение  $K$  (на примере линейризованной изотермы адсорбции ацетохлора черноземом обыкновенным).

где  $K_d$  – коэффициент распределения,  $C_{ads}$  – количество ацетохлора, адсорбированного почвой (моль/кг),  $[C]$  – равновесная концентрация ацетохлора, моль/л.

Для нахождения численных значений  $K_d$  проводили линейризацию изотерм путем логарифмирования выражения (1) согласно [5]:

$$\lg C_{ads} = \lg [C] + \lg K_d. \quad (2)$$

Если построить линейризованную изотерму в координатах  $\lg [C]$  и  $\lg C_{ads}$ , то проведенная через нее под углом  $45^\circ$  прямая будет отсекают по оси ординат отрезок, равный по величине  $\lg K_d$  (рис. 3). Количество адсорбированного гербицида выражали в моль/кг, а его равновесную концент-

рацию в моль/л, что обусловило размерность определяемого  $K_d$  л/кг.

Следует отметить, что коэффициент  $K_d$  характеризует в основном начальный участок изотермы и не учитывает многослойной адсорбции. Такой способ расчета описывает распределение ацетохлора в диапазоне концентраций, встречающихся в реальных условиях в агроценозах: согласно нормам внесения начальная концентрация гербицида в почве при общем объеме внесения препарата 500 л/га не может превышать 13.0–20.0 ммоль/л [17].

Помимо параметра  $K_d$ , описывающего распределение ацетохлора между раствором и почвой, рассчитывали параметр  $K_{OC}$  – коэффициент распределения, нормированный на содержание органического углерода в почве. Расчет проводили согласно следующему выражению:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{C_{орг}} \times 100\%, \quad (3)$$

где  $C_{орг}$  – содержание органического углерода в почве, %.

$K_{OC}$  широко применяется для оценки опасности пестицидов для окружающей среды [16]. Будучи нормированным на содержание  $C_{орг}$ , этот показатель характеризует сродство почвенного органического вещества к адсорбции гербицида.

Найденные значения  $K_d$  и  $K_{OC}$  ацетохлора приведены в табл. 3. Диапазон значений  $K_d$  для исследуемых почв составил 2.1–18.6 л/кг. Для сопоставления полученных данных с литературными были рассчитаны значения  $K_d$  на основе опубликованных изотерм адсорбции ацетохлора почвами [27, 32]. Найденные величины составили от 0.1 до 10.6 л/кг, что хорошо согласуется с полученными нами данными.

Таблица 3. Коэффициенты распределения ( $K_d$  и  $K_{OC}$ ) ацетохлора для почв различной типовой принадлежности

Почва	$K_d$ , л/кг	$K_{OC}$ , л/кг С орг
П <sub>ц</sub> <sup>д</sup>	10.2 ± 0.5	249 ± 12
П <sub>ок</sub> <sup>д</sup>	5.4 ± 0.3	441 ± 22
П <sub>к</sub> <sup>д</sup>	10.3 ± 0.5	210 ± 11
СЛ <sub>ц</sub>	3.5 ± 0.2	217 ± 11
СЛ <sub>п</sub>	2.1 ± 0.1	156 ± 8
СЛ <sup>т</sup>	9.1 ± 0.5	200 ± 10
Ч <sub>м</sub> <sup>т</sup>	18.6 ± 0.9	224 ± 11
Ч <sup>т</sup>	8.6 ± 0.4	185 ± 9
Ч <sup>об</sup>	4.7 ± 0.5	133 ± 7
Чл	6.6 ± 0.3	192 ± 10
Ал	4.8 ± 0.2	181 ± 9

Примечание. ± – доверительный интервал, рассчитанный для  $P = 95\%$ ,  $n = 3$ .

Минимальное значение  $K_d$  наблюдали для серой лесной пахотной почвы (2.1 л/кг), максимальное – для чернозема типичного мощного (8.6 л/кг). По значениям  $K_d$  изученные почвы располагались в следующий ряд:

$$СЛ_{II} < СЛ_{II} < Ч^{об} \leq Ал < П_{ок}^d < Чл < Ч^T < СЛ^T < \\ < П_{II}^d < П_{к}^d < Ч_M^T.$$

Полученные результаты не позволяют выявить взаимосвязи между типом почвы и ее адсорбционной способностью по отношению к ацетохлору. Однако внутри почвенных типов просматривается четкая зависимость  $K_d$  от содержания органического углерода. Так, для дерново-подзолистых почв и по  $K_d$ , и по содержанию органического углерода получен ряд:

$$П_{ок}^d < П_{II}^d \leq П_{к}^d.$$

Аналогичные ряды образовывали серые лесные почвы и черноземы:

$$СЛ_{II} < СЛ_{II} < СЛ^T, \\ Ч^{об} < Ч^T < Ч_M^T.$$

Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что в почвах, сходных по минералогическому составу и качеству гумуса, основным фактором, определяющим адсорбционную способность по отношению к ацетохлору, является содержание органического вещества.

По значениям  $K_{OC}$  исследованные почвы образовывали следующий ряд:

$$Ч^{об} < СЛ_{II} < Ал \leq Ч^T \leq Чл < \\ < СЛ^T \leq П_{к}^d \leq СЛ_{II} < Ч_M^T < П_{II}^d \ll П_{ок}^d.$$

Диапазон полученных значений  $K_{OC}$  составил 133–441 л/кг С орг. Указанные величины близки к значениям  $K_{OC}$ , приводимым в литературе, – 118–311 л/кг С орг [16, 25]. Следует отметить аномально высокое значение  $K_{OC}$  для дерново-подзолистой окультуренной почвы (441 л/кг С орг), которое превышает  $K_{OC}$  всех остальных почв в 2 раза (133–249 л/кг С орг). Это можно объяснить низким содержанием С орг в данной почве (1.22% – наименьшее значение во всем рассматриваемом ряду почв). Низкое содержание С орг, по-видимому, не позволяет почвенному органическому веществу полностью блокировать адсорбционные центры минеральной части, что приводит к возрастанию ее роли в адсорбции ацетохлора данной почвой. Если принять во внимание, что в формировании адсорбционной способности этой почвы существенную роль играет минеральная часть, то нормирование коэффициента распределения на содержание С орг приводит к завышению величин

$K_{OC}$ . Поэтому при сравнении коэффициентов  $K_d$  и  $K_{OC}$  данные для дерново-подзолистой окультуренной почвы из рассматриваемых выборок исключались.

Для сравнения  $K_d$  и  $K_{OC}$  и оценки вариации их значений рассчитывали коэффициенты вариации ( $v$ ) обеих выборок. Значения коэффициентов вариации составили 60.3 и 17.3% для  $K_d$  и  $K_{OC}$ , соответственно.

Меньшая вариация значений нормированного на углерод коэффициента  $K_{OC}$  по сравнению с  $K_d$  указывает на то, что адсорбция гербицида в почве обусловлена связыванием с органическим веществом [18]. Различия в значениях  $K_{OC}$  для разных почв обуславливаются разным сродством к ацетохлору органического вещества рассматриваемых почв.

Полученные данные позволили провести эколого-агрохимическую оценку опасности ацетохлора в разных почвах на основании комбинированной шкалы оценки опасности пестицидов, учитывающую октанольно-водный коэффициент, растворимость и  $K_{OC}$  пестицида и характеризующую его подвижность [16]. Согласно данному подходу, на основании значений каждой из указанных величин для рассматриваемого пестицида его относят к определенному классу опасности и присваивают ему определенное количество баллов. Затем баллы суммируют, рассчитывая общий показатель эколого-агрохимической опасности.

Найденные значения  $K_{OC}$  ацетохлора укладывались в диапазон 75–499, что согласно данной классификации характеризует его как среднеподвижный гербицид во всех исследованных почвах (3 балла). Следует отметить, однако, что ряд авторов, изучавших миграцию ацетохлора по почвенному профилю, относят его к классу маломигрирующих гербицидов [9, 15, 19, 21]. По значению логарифма октанольно-водного коэффициента ( $\lg K_{ow} = 3.03$ ) ацетохлор относится к малоподвижным гербицидам (2 балла), а по растворимости, составляющей 23 мг/л, – к среднеподвижным (2 балла). Таким образом, общий показатель эколого-агрохимической опасности ацетохлора во всех исследованных почвах составляет 7 баллов. Для сравнения аналогичный классификационный анализ был проведен для гербицидов других классов. При расчете использовали данные, приведенные в работе Спиридонова с соавт. [16]. На основании полученных результатов гербициды можно расположить в следующий ряд по убыванию их эколого-агрохимической опасности: дикамба (14 баллов) > хлорсульфурон (13) > триасульфурон (12) > имазетапир (11) > пирazosульфурон-этил (10) ≈ пиклорам (10) > амидосульфурон (9) > метолахлор (8) > атразин (7) ≈ ацетохлор (7).

Таким образом, ацетохлор занимает последнее место в ряду рассмотренных гербицидов, что характеризует его как наименее опасный гербицид.

**Таблица 4.** Корреляционные взаимосвязи между адсорбционной способностью исследованных почв по отношению к ацетохлору и почвенными свойствами

Показатель	С орг, %	С гк/С фк	рН водный	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	S, м <sup>2</sup> /г	Содержание фракций, %	
				мг-экв/100 г почвы			<0.001 мм	<0.01 мм
<i>K<sub>d</sub></i>	<b>0.94</b>	0.12	-0.06	0.12	-0.03	<b>0.68</b>	-0.01	0.20
<i>K<sub>OC</sub></i>	-0.22	-0.35	0.24	0.44	-0.08	-0.34	-0.28	-0.35

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены значимые коэффициенты корреляции Спирмена (при  $\alpha = 0.05$ ,  $n = 11$ ,  $r \geq 0.61$ ).

Для выявления взаимосвязи физико-химических свойств почв и их адсорбционной способности по отношению к ацетохлору был проведен корреляционный анализ между полученными коэффициентами распределения ацетохлора  $K_d$  и  $K_{OC}$  и почвенными свойствами (табл. 4).

При сопоставлении  $K_d$  ацетохлора и физико-химических показателей почв (табл. 4) были найдены значимые корреляции с содержанием органического углерода ( $r = 0.94$ ) и величиной удельной поверхности ( $r = 0.68$ ) (рис. 4).

Если принять во внимание, что величина удельной поверхности в гумусово-аккумулятивных горизонтах почв в значительной мере определяется содержанием органического вещества [2, 20], то выявленные закономерности могут указывать на доминирующую роль органического вещества почв в формировании адсорбционной способности по отношению к ацетохлору. Высокое значение октанольно-водного коэффициента ацетохлора ( $\lg K_{OW} = 3.03$ ) и формы изотерм адсорбции также указывают на большее сродство гербицида к гидрофобным адсорбционным центрам почвы, представленным почвенным органическим веществом [32]. Дополнительным подтверждением ведущей роли органического вещества является меньшая вариабельность значений  $K_{OC}$  по сравнению с  $K_d$ , совпадение тенденций изменения  $K_d$  и содержания органического углерода

в почвах и отсутствие взаимосвязи  $K_{OC}$  со всеми рассмотренными почвенными свойствами.

Таким образом, сопоставление адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору с их физико-химическими свойствами свидетельствует о ведущей роли почвенного органического вещества в адсорбции ацетохлора.

## ВЫВОДЫ

1. Адсорбционная способность почв различной типовой принадлежности по отношению к ацетохлору характеризуется диапазонами значений  $K_d$  2.1–18.6 л/кг и  $K_{OC}$  133–441 л/кг ОС, что позволяет классифицировать ацетохлор как среднеподвижный гербицид.

2. Показано, что адсорбционная способность по отношению к ацетохлору зависит от содержания органического углерода и величины удельной поверхности. Установлена ведущая роль органического вещества в формировании адсорбционной способности почв по отношению к ацетохлору.

3. Форма изотерм адсорбции ацетохлора почвами и наличие взаимосвязи между  $K_d$  ацетохлора и содержанием в почве органического углерода могут указывать на гидрофобный механизм адсорбции этого гербицида почвой.

4. По эколого-агрохимическим параметрам, в сравнении с такими гербицидами, как дикамба,

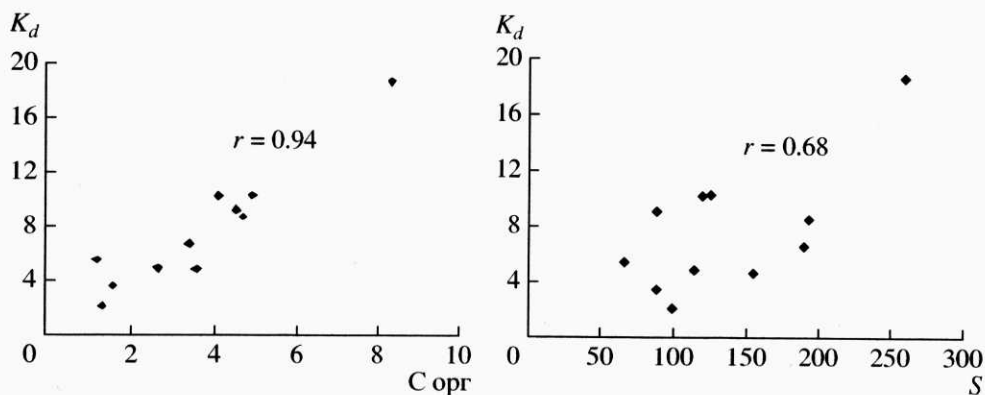


Рис. 4. Взаимосвязь  $K_d$  с содержанием органического углерода и удельной поверхностью почв.

хлорсульфурон, триасульфурон, имазетапир, пирозосульфурон-этил, пиклорам, амидосульфурон и метолахлор, использование ацетохлора представляет меньшую опасность для окружающей среды.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 488 с.
2. *Витязев В.Г.* Энергетика воды в почвах в зависимости от состава и строения их твердой фазы. Дисс. ... канд. биол. н. М.: Изд-во МГУ, 1971. 142 с.
3. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
4. *Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О.* Матричная организация почв. М.: Русаки, 2001. 296 с.
5. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
6. *Ладонин В.Ф., Крамарев С.М., Клявзо С.П., Головки А.И., Бондарь В.П.* Особенности поведения гербицидов кукурузного комплекса при различных способах их внесения на обыкновенных черноземах степи Украины // *Агрохимия*. 1995. № 1. С. 72–78.
7. *Лебедева Г.Ф., Агапов А.Б., Благовещенский Ю.Н., Самсонова В.П.* Гербициды и почва (Экологические аспекты применения гербицидов). М.: Изд-во МГУ, 1990. 208 с.
8. *Майер-Бодде Г.* Гербициды и их остатки. М.: Мир, 1972. 206 с.
9. *Миланова С.* Придвижване на ацетохлор в почвенния профил // *Растениевъдни науки*. Т. 35 (4). С. 326–328.
10. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И.* Органическое вещество почв Российской федерации. М.: Наука, 1996. 256 с.
11. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. 488 с.
12. *Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм.* М.: Россельхозиздат, 1969. 328 с.
13. *Почвоведение. Типы почв, их география и использование* // Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. М.: Высшая школа, 1988. Ч. 2. 368 с.
14. *Практикум по агрохимии* // Под ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 1989. 304 с.
15. *Сметник А.А.* Прогнозирование миграции пестицидов в почвах. Автореф. дисс. ... докт. биологических наук. М.: Изд-во МГУ, 2000. 52 с.
16. *Спиридонов Ю.Я., Ларина Г.Е., Шестаков В.Г.* Скрининговые исследования поведения гербицидов в агроценозах: наука и практика // *Мат-лы II Всерос. научно-производственного совещания "Состояние и развитие гербологии на пороге XXI столетия"*, Голицино, 17–20 июня 2000 г. Голицино, 2000. С. 351–372.
17. *Список пестицидов и агрохимикатов разрешенных к применению на территории Российской Федерации.* М.: Колос, 2001. 193 с.
18. *Тинсли И.* Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982. 281 с.
19. *Филипчук О.Д., Писклов А.А., Пережогина Т.А.* Особенности поведения ацетохлора в черноземной почве // *Агрохимия*. 1993. № 10. С. 73–79.
20. *Шевченко А.В.* Удельная поверхность подзолистых и дерново-подзолистых почв в связи с особенностями их генезиса и сельскохозяйственного использования. Дис. ... канд. биол. н. М.: Изд-во МГУ, 1983. 172 с.
21. *Balinova A.M.* Acetochlor – a comparative study on parameters governing the potential for water pollution // *J. Environ. Sci. Health*. 1997. V. B32(5). P. 645–658.
22. *Hegedus Gy., Krikounova V., Belai I., Oros Gy., Erem-in S., Szekacs A.* Development of an enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for the herbicide acetochlor // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2002. V. 82. № 11–12. P. 879–891.
23. *Yakovleva J.N., Lobanova A.I., Panchenko O.A., Erem-in S.A.* Production of antibodies and development of specific polarization fluoroimmunoassay for acetochlor // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2002. V. 82. № 11–12. P. 851–863.
24. *Kutilek M.* A new method for surface specific area determination // *Rostlinna Viroba* // 1962. V. 6. P. 767–772.
25. *Liu W., Gan J., Papiernik S.K., Yates S.R.* Structural Influences in Relative Sorptivity of Chloroacetanilide Herbicides on Soil // *J. Agric. Food Chem.* 2000. V. 48(9). P. 4320–4325.
26. *Mueller T.C., Shaw D.R., Witt W.W.* Relative dissipation of acetochlor, alachlor, metolachlor, and SAN 582 from three surface soils // *Weed Technol.* 1999. V. 13(2). P. 341–346.
27. *Penev A.A.* Influence of environmental conditions and soybean agrotechniques on detoxification of herbicides in soil // *Weeds*. 1999. V. 2. P. 705–710.
28. *Senesi N., Loffredo E., D'Orazio V., Brunetti G., Milano T.M., La Cava P.* Adsorption of pesticides by humic acids from organic amendments and soil // *Humic Substances and Chemical Contaminants*. Soil Science Society of America. Inc. 2001. P. 129–154.
29. *Wang Q., Liu W.* Adsorption of acetochlor and metolachlor on soil // *Turang Xuebao*. 2000. V. 37(1). P. 95–101.
30. *Wang Q., Yang W., Liu W.* Adsorption of acetanilide herbicides on soils and its correlation with soil properties // *Pestic. Sci.* 1999. V. 55 (11). P. 1103–1108.

## Adsorption of the Herbicide Acetochlor by Different Soils Types

V. A. Kholodov, N. A. Kulikova, I. V. Perminova, S. A. Eremin, and G. F. Lebedeva

Adsorption of the herbicide acetochlor on eleven soils of different soil-geographical zones was studied. Distribution coefficients of acetochlor,  $K_d$  and  $K_{OC}$ , were calculated from the isotherms obtained. It was shown that the adsorption capacity of soils for acetochlor increases with increasing content of organic carbon and the specific surface. A hydrophobic mechanism was suggested for the adsorption of acetochlor by soils.