

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.4:632.954

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТОРФА И ЕГО ДЕТОКСИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ХЛОРСУЛЬФУРОНУ¹

О.И. Филиппова, И.В. Перминова, Г.Ф. Лебедева

(кафедра земледелия, химический факультет)

Одна из основных проблем современного земледелия — борьба с загрязнением почв остаточными количествами гербицидов, в том числе сульфонилмочевинами, высокая активность которых обуславливает способность повреждать чувствительные культуры даже через год после внесения в почву. Одной из мер, рекомендуемых для детоксикации остатков сульфонилмочевин, является внесение торфов (Спиридонов, Колупаева, 1993; Колупаева, 1993).

Многообразие компонентов и свойств торфов определяет широкий диапазон химических и сорбционных взаимодействий, характерных для этого сложного субстрата. Так, наличие битуминозных составляющих обеспечивает способность торфа к гидрофобному связыванию — основному механизму взаимодействия с липофильными органическими веществами, к которым относятся сульфонилмочевины. В то же время высокое содержание гумусовых компонентов придает торфу свойства катионообменника, обеспечивая его взаимодействие как с неорганическими, так и с органическими катионами по механизму донорно-акцепторного и ионного связывания. Наличие в составе гумусовых кислот карбоксильных, фенольных и спиртовых группировок обеспечивает вклад водородного связывания в химические и хемисорбционные взаимодействия торфа.

Сопоставление приведенных свойств торфа с химическими свойствами хлорсульфурона (ХСУ) — представителя класса сульфонилмочевин — позволяет предположить, что связывание ХСУ с торфом будет происходить в основном в результате взаимодействия с органическим веществом (ОВ) торфа, при этом наиболее весомый вклад будет вносить хемисорбция за счет водородного связывания и образования комплексов с переносом заряда с гумусовыми кислотами, а также физическая адсорбция на битумах за счет гидрофобного связывания в силу липофильности ХСУ.

Логично предположить, что торфа, характеризующиеся высоким содержанием ОВ, в составе которого преобладают гумусовые кислоты и битумы, могут обладать большей детоксицирующей способностью по отношению к ХСУ, чем торфа, бедные данными соединениями. Выяснению взаимосвязи между химическим составом торфа и его способнос-

тью к детоксикации ХСУ и посвящена представленная работа.

Материалы и методы

Характеристика исследованных торфов. Для постановки экспериментальных исследований было использовано 11 образцов торфов, любезно предоставленных сотрудниками кафедры физики и химии торфа Тверского политехнического университета с описаниями типов торфов, ботанического состав и степени разложения. Все торфа были проанализированы на содержание зольности и влажности (Базин и др., 1992), а также на кислотность водной и солевой вытяжек (КС), согласно Е.В. Аринушкиной (1970). Содержание ОВ рассчитывали по разности между массой безводного торфа и его зольностью. В торфах, предназначенных для постановки модельного эксперимента по выявлению взаимосвязи: химический состав торфа — детоксицирующая способность в отношении ХСУ, кроме того, было определено содержание гуминовых кислот (ГК) и битумов в ОВ, согласно методическому руководству (Базин и др., 1992), а также подвижного алюминия (Аринюшкина, 1970) (табл. 1 и 2).

Как видно из табл. 1, рН водной вытяжки проанализированных торфов колебался в диапазоне 3,86 — 5,59, причем, как и следовало ожидать, кислотность верховых (Т3 и Т10) и переходного (Т11) торфов (рН 3,86 — 4,28) больше, чем в низинных торфах (рН 4,55 — 5,59). Исключение составил низинный торф ТН, использованный в предварительных экспериментах по выбору дозы торфа для детоксикации ХСУ (рН 3,96). Минимальный рН солевой вытяжки также наблюдался у верховых торфов (2,90), самый высокий рН (5,00) был зарегистрирован в солевой вытяжке из низинного гипнового торфа (Т12). Однако при смешивании всех торфов с песком, рН (КС) которого составлял 8,23, наблюдалось нивелирование различия в кислотности торфов, поэтому воздействие данного показателя на тест-растения и на химический гидролиз ХСУ, по-видимому, не будет заметно сказываться на результатах биотестирования.

Содержание подвижного Al колебалось в пределах 0 — 53,47 мг/100 г торфа; самые низкие значения были зафиксированы в низинном гипновом

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 96 — 04 — 49838) и Госкомитета РФ по высшему образованию (проект 4 — 26). Авторы также выражают признательность Е.Х. Ремпе и Г.П. Богатыреву за оказанную в работе помощь.

Таблица 1

Общая характеристика торфов, использованных в модельных токсикологических экспериментах на проростках кукурузы

| Торф | T1 | T3 | T4 | T5 | T10 | T11 | T12 | TН |
|--|--------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------|--------------------|
| тип, вид торфа | низинный древесный | верховой магелланикум | низинный древесно-тростниковый | низинный древесно-осоковый | верховой магелланикум | переходный осоково-сфагновый | низинный гипновый | низинный древесный |
| Степень разложения, % | 50 | 15 | 45 | 35 | 25 | 25 | 20 | 50 |
| Влажность, % | 15,8 | 17,4 | 16,5 | 8,4 | 16,8 | 13,9 | 9,6 | 15,0 |
| pH (H ₂ O) | 5,45 | 4,28 | 5,43 | 4,55 | 3,86 | 3,98 | 5,59 | 3,96 |
| pH (KCl) | 4,93 | 2,90 | 4,90 | 4,77 | 2,90 | 3,70 | 5,00 | 3,52 |
| pH (KCl) с песком | 6,73 | 6,84 | 6,18 | 6,58 | 5,88 | 6,35 | 6,80 | 6,42 |
| Содержание Al ^{поав} , мг/100 г торфа | 3,40 | 18,58 | 6,04 | 4,62 | 53,47 | 13,29 | 0,00 | 36,63 |
| Зольность, % | 12,2 | 6,5 | 15,3 | 73,5 | 13,4 | 4,5 | 32,3 | 3,6 |
| Содержание битумов, % от ОВ | 2,5 | 6,1 | 5,4 | 5,5 | 7,5 | 3,5 | 2,7 | 5,7 |
| Содержание ГК, % от ОВ | 40 | 27 | 45 | 37 | 25 | 39 | 39 | 24 |

торфе, наиболее высокие — в верховом торфе T10. В смеси торфа с песком можно ожидать токсического действия алюминия на тест-растения из-за достаточно высокого pH (KCl) смеси (> 5,0 — 5,3).

Наименьшей зольностью (4,5 — 6,5 %) среди исследованных торфов характеризовались верховые. Максимальная зольность (73,5 %) была зарегистрирована для образца T5, фигурировавшего в нашем списке как низинный древесно-осоковый торф. Однако столь высокое значение зольности показало, что данный образец представляет собой не торф, а торфяную почву. Зольность остальных образцов колебалась в пределах 12 — 30 %.

Содержание битумов в органической части было максимальным для верховых торфов T3 и T10 (6,1 и 7,5 % соответственно), минимальным для низинных древесного T1 (2,5 %), гипнового T12 (2,7 %) и переходного T11 (3,5 %) торфов.

Торфа разных типов отличались и по содержанию ГК. В верховых торфах ГК составляли 25 — 27% от общего ОВ, в низинных — 37 — 45 %, максимальное содержание ГК зарегистрировано в низинном древесно-тростниковом торфе T4 — 45 %.

Методика биотестирования гербицидной активности ХСУ по методу проростков. Раствор гербицида готовили согласно методике (Афанасьева и др., 1992): 10,31 мг глины (концентрация действующего вещества ХСУ 97 %) растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л, добавив 1 каплю 10%-го раствора щелочи. Далее десятикратным разведением получали маточный раствор с содержа-

Таблица 2

Общая характеристика торфов, использованных в лабораторно-вегетационных опытах

| № п/п | Тип, вид торфа | Степень разложения, % | Зольность, % | pH (H ₂ O) | pH (KCl) | Влажность, % |
|-------|-----------------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|----------|--------------|
| I | низинный осоковый | 30-35 | 5,6 | 3,84 | 2,97 | 75 |
| II | низинный осоковый | 30 | 12,8 | 4,62 | 4,28 | 72 |
| III | верховой со-сново-пушицевый | 50-55 | 1,8 | 4,02 | 2,96 | 10 |

ем ХСУ 1 мг/л. Рабочие растворы готовили разведением маточного непосредственно перед их использованием.

В качестве тест-культуры использовали кукурузу (*Zea mays*), гибрид Молдавский 425. Тест-показателем служила длина основного корня проростка. Постановка эксперимента проводилась согласно работе «Использование метода биоиндикации...» (М., 1990).

Семена кукурузы проращивали в течение 2 — 3 суток в термостате при температуре 26 ± 1°С. В чашки Петри вносили 30 г песка и 10 мл раствора

гербицида с концентрациями от 0,5 до 50 мкг/л (в контрольных чашках раствор гербицида заменяли дистиллированной водой), что составляло от 0,17 до 17 нг ХСУ/г песка. Подготовленную суспензию тщательно перемешивали с помощью стеклянной палочки и оставляли на ночь. Проростки кукурузы раскладывали по 5 штук на каждую чашку и помещали в термостат при температуре $26 \pm 1^\circ\text{C}$ на 5 суток. По истечении указанного срока измеряли длину основного корня каждого проростка и вычисляли среднее по варианту. Эксперимент проводили в 5 повторностях.

Результаты эксперимента представляли в виде зависимости регистрируемого отклика от дозы ХСУ. С этой целью вычисляли десятичные логарифмы доз ХСУ, а эффект действия гербицида, рассчитываемый по формуле

$$\Xi = \left(1 - \frac{L_0 - L_t}{L_0} \right) \times 100\%,$$

где L_0 — длина основного корня проростка в контрольном варианте, см; L_t — длина основного корня проростка в варианте с ХСУ, см, переводили в пробиты в соответствии с (Афанасьева и др., 1992).

Методика определения детоксицирующей способности торфа по отношению к ХСУ на проростках кукурузы. Для исследования детоксицирующей способности торфа по отношению к ХСУ эксперимент проводили подобно описанному в предыдущем разделе, за тем исключением, что в чашки Петри помещали не чистый песок, а песчано-торфяную смесь. Для этой цели к 30 г песка добавляли необходимое количество воздушно-сухого торфа (1–3 г), просеянного через сито с размером ячеек 3 мм. Внесенный торф смачивали дистиллированной водой из расчета 2,5 мл на 1 г, затем вносили 10 мл раствора гербицида с концентрацией 5 мкг/л, что составило 1,7 нг/г песка, и далее проводили биотестирование на проростках согласно процедуре, описанной выше.

Эффективность детоксикации оценивали, рассчитывая коэффициент детоксикации D (Perminova et al., 1996)

$$D = 1 - \frac{L_0(L_d - L_{d+1})}{L_d(L_0 - L_t)} \times 100\%,$$

где L_0 — средняя длина корня проростков кукурузы в контрольном варианте (без внесения глины и торфа), см; L_d — средняя длина корня проростков кукурузы в варианте без гербицида с торфом, см; L_t — средняя длина корня проростков кукурузы в варианте с гербицидом без торфа, см; L_{d+1} — средняя длина корня проростков кукурузы в варианте с гербицидом и торфом, см.

Методика постановки лабораторно-вегетационных экспериментов. Для постановки лабораторно-вегетационного опыта в соответствии с рекомендациями (Использование метода биоиндикации..., 1990) в качестве тест-объекта использовали кукурузу. Тест-показателем служила биомасса сырых побегов.

В вегетационные сосуды помещали по 500 г воздушно-сухой почвы (дерново-подзолистая, средний суглинок, pH 6,65, содержание K_2O 7,0; P_2O_5 34,5 мг/100 г почвы, гумуса 2,2 %). В подготовленную почву вносили торфа (табл. 2) в дозах 10, 20, 40 и 80 т/га, что соответствовало внесению 10, 20, 40 и 80 г торфа/кг почвы. К песчано-торфяной смеси добавляли 10 мл раствора гербицида с концентрацией 0,5 мг/л, что составило 10 мкг/г почвы, и тщательно перемешивали стеклянной палочкой. В контрольном варианте раствор гербицида заменяли 10 мл дистиллированной воды. Пророщенные зерна кукурузы заделывали на глубину 1 см по 7 штук на сосуд и поливали 50 мл воды. Далее полив проводили 25 мл на сосуд одновременно по всем вариантам по мере высыхания почвы. Подсветку осуществляли с помощью ламп дневного освещения. Биомассу определяли взвешиванием побегов, срезанных через 50 дней после посадки.

Результаты и их обсуждение

Изучение детоксицирующей способности торфа по отношению к хлорсульфурону по методу проростков. Установление диапазона токсичности ХСУ в модельной песчаной среде. Концентрационная зависимость гербицидной активности ХСУ в тестируемой песчаной среде, регистрируемой с помощью проростков кукурузы, представлена на рис. 1.

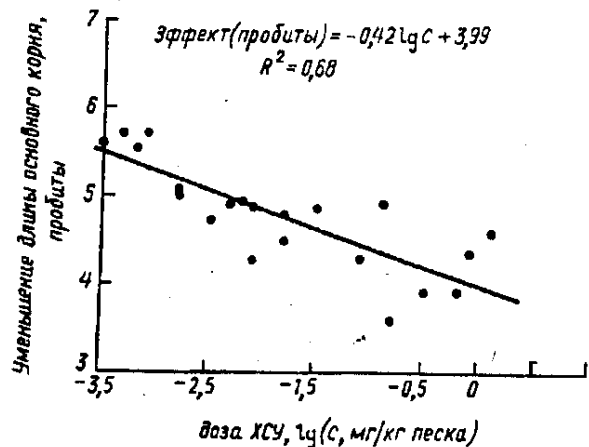


Рис. 1. График зависимости уменьшения длины основного корня тест-культуры (кукурузы) от дозы хлорсульфурона

Как видно из рис. 1, применение данного биотеста позволяет регистрировать присутствие ХСУ в тестируемой среде уже в концентрации 0,17 нг/г песка. 50%-е снижение длины корней проростков наблюдалось при внесении ХСУ в дозе 1,7 нг/г песка. Данная доза и была выбрана в качестве ра-

тей для постановки модельных экспериментов по определению токсичности ХСУ в присутствии торфа.

Для выбора дозы торфа, вызывающей существенное снижение токсичности песчаной среды, содержащей ХСУ в дозе 1,7 нг/г, было проведено соответствующее тестирование в присутствии различных доз торфа от 0,03 до 0,1 г/г песка. 50%-е снижение токсичности песчаной среды наблюдалось при дозе торфа 0,06 г/г песка.

Принимая во внимание полученные данные, постановку изложенных ниже экспериментов по выявлению зависимости детоксицирующей эффективности торфа к ХСУ от его химического состава проводили в следующих условиях: доза ХСУ 1,7 нг/г песка, доза торфа 0,06 г/г песка.

Изучение зависимости детоксицирующей способности торфов по отношению к хлорсульфурону от его химического состава. Для изучения детоксицирующей способности торфов по отношению к хлорсульфурону от их химического состава было выбрано семь торфов, из них четыре низинных, два верховых и один переходный. Геоботанический состав, степень разложения, общая характеристика (влажность, зольность, рН водной и солевой вытяжек, содержание подвижного алюминия) и содержание ГК и битумов в составе ОВ данных торфов представлены в табл. 1.

Для всех охарактеризованных торфов были проведены токсикологические эксперименты по изучению их детоксицирующей способности в отношении ХСУ в предварительно выбранных условиях. Полученные данные обобщены на рис. 2.

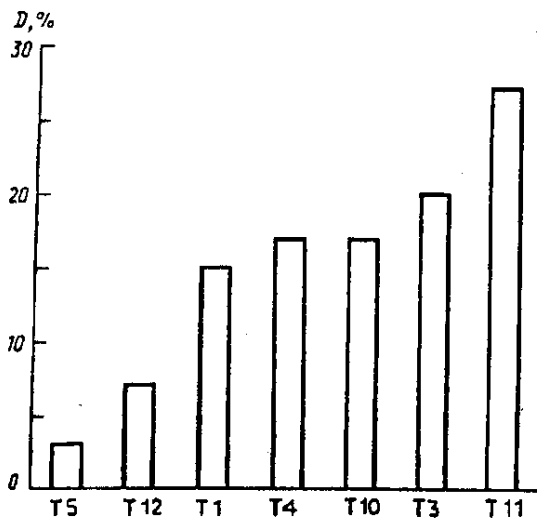


Рис. 2. Ряд торфов, расположенных в порядке возрастания их детоксицирующей способности (D) по отношению к ХСУ

Как видно из рис. 2, низинные торфа обладали минимальной детоксицирующей способностью по отношению к ХСУ ($D = 0 - 15\%$), применение верховых торфов сопровождалось увеличением D до 20 %, и самое высокое значение коэффициента де-

токсикации (27 %) наблюдалось при использовании переходного торфа T11.

С целью выявления значимых зависимостей между установленной детоксицирующей эффективностью исследованных торфов и их химическими свойствами по результатам модельных токсикологических экспериментов на проростках кукурузы и химического анализа торфов был проведен корреляционный анализ. Полученные результаты показали, что при уровне значимости 90 % можно выделить три параметра, изменение которых значимо коррелирует с величиной детоксицирующей эффективности торфа: содержание ОВ в торфе ($r = 0,88$); влажность торфа ($r = 0,74$) и масса вносимых ГК ($r = 0,67$). Содержание битумов при выбранном уровне значимости не оказывало влияния на детоксицирующую эффективность торфа по отношению к ХСУ. По-видимому, это связано с низким процентным содержанием битумов, что в совокупности с характерным для битумов слабым взаимодействием по типу гидрофобного связывания определяет незначительную роль данного фактора в процессах связывания ХСУ с торфом.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что для детоксикации ХСУ предпочтительно использование торфов с высоким содержанием ОВ и ГК, т. е. низкозольных торфов с высокой степенью разложения. Кроме того, при проведении детоксикации почв, загрязненных ХСУ, следует использовать достаточно влажные торфа с целью оптимизации условий для физической адсорбции ХСУ поверхностью торфа. При этом обогащенность торфа битумами не может служить критерием для его выбора при детоксикации ХСУ.

Для проверки рекомендаций, сделанных на основании модельного токсикологического эксперимента — биотестирования на проростках, нами был поставлен соответствующий лабораторный вегетационный опыт.

Исследование влияния торфа на токсичность хлорсульфурона в условиях лабораторно-вегетационного опыта. Для оценки влияния торфов различного происхождения на токсичность почвы, загрязненной ХСУ, был проведен лабораторный вегетационный эксперимент с тремя торфами, химический состав и свойства которых приведены в табл. 2. Результаты проведенного вегетационного опыта представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, при равных дозах внесения наибольшей детоксицирующей способностью обладал верховой торф III. Минимальным значением коэффициента детоксикации при всех исследованных дозах характеризовался низинный торф II. Сопоставление полученных данных по детоксицирующей способности исследованных торфов с их химическим составом и свойствами позволяет сделать вывод о том, что, как и в модельных токсикологических экспериментах, максимальной эффективностью обладал верховой торф с наиболее высо-

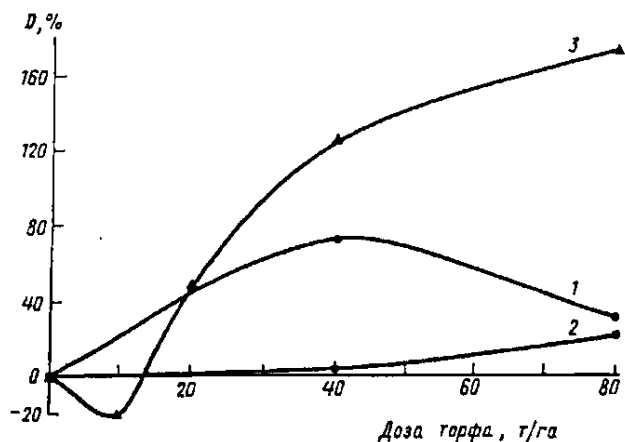


Рис. 3. Зависимость детоксицирующих свойств различных торфов (D) от доз их внесения. Условные обозначения: 1 — низинный торф I; 2 — низинный торф II; 3 — верховой торф III

ким содержанием ОВ (98,2 %) и степенью разложения (50 — 55 %).

Выводы

1. Сопоставление результатов токсикологических экспериментов на проростках по оценке детоксицирующей способности торфов по отношению к ХСУ и химического состава торфов позволило установить, что наиболее существенный вклад в детоксикацию ХСУ вносят следующие свойства торфов: содержание ОВ > влажность > содержание ГК.

2. Результаты лабораторно-вегетационного опыта подтвердили наличие взаимосвязи между детоксицирующей способностью торфов и содержанием в них ОВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арипушкина Е.В. 1970. Руководство по химическому анализу почв. М.

Афанасьева А.И., Груздев Г.С., Дмитриев Л.Б., Зинченко В.А., Каланин В.А., Словоцов Р.И. 1992. Практикум по химической защите растений. М.

Базин Е.Г., Копенкин В.Д., Косов В.И., Корчун С.С., Петрович В.М. 1992. Технический анализ торфа. М.

Использование метода биоиндикации для оценки остаточных количеств гербицидов в почвах и их суммарной фитотоксичности. Рекомендации. 1990. М.

Колупаева В.М. 1993. Миграция хлорсульфурана в дерново-подзолистой почве и влияние на нее известкования и внесения торфо-навозного компоста // Агрехимия. № 3. 103.

Спирidonov Ю.Я., Колупаева В.И. 1993. Влияние внесения извести, органического удобрения и активированного угля на персистентность хлорсульфурана в почве // Агрехимия. № 2. 102.

Perminova I.V. et al. 1996. Humic Substances as Natural Detoxicants // Humic Substances and Organic Matter in Soil and Water Environment: Characterization, Transformation and Interaction. IHSS Inc. Dep. of Soil, Water and Climate University of Minnesota. P. 339 — 406.

Поступила в редакцию 18.11.96

О.И. Filippova, I.V. Perminova, G.F. Lebedeva

THE RELATION BETWEEN THE CHEMICAL PROPERTIES OF PEATS AND THE DETOXICATION OF CHLORSULFURON

The relationship between the characteristics of peats (organic matter, moisture and humic acid content) and the detoxication of chlorsulfuron is elucidated.

УДК 631.4

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В СЕРЫХ ЛЕСНЫХ ПОЧВАХ СРЕДНЕРУССКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ

И.С. Урусевская

(кафедра географии почв)

В настоящее время в литературе имеются данные по содержанию микроэлементов в серых лесных почвах Русской равнины. В основном они охватывают ограниченный набор микроэлементов, преимущественно семейства Fe, и относятся главным образом к автоморфным серым лесным почвам. Лишь в немногих работах содержатся сведения о содержании микроэлементов в серых лесных глеевых почвах и миграции их в геохимическом ланд-

шафте (Якушевская, 1960; Побединцева и др., 1977; Побединцева, Дианова, 1988). Зависимость содержания и распределения микроэлементов в почвах от множества факторов (содержания в почвообразующей породе, характера растительности, положения в рельефе, особенностей почвообразовательного процесса и пр.) приводит к существенному варьированию показателей и требует накопления массовых данных для установления закономерностей их со-