

СВЯЗЫВАНИЕ АТРАЗИНА ГУМУСОВЫМИ КИСЛОТАМИ НЕКОТОРЫХ ПОЧВ*

© 2003 г. Н. А. Куликова, И. В. Перминова, Г. Ф. Лебедева

Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 20.12.2001 г.

Исследована связывающая способность 12 препаратов гуминовых и фульвокислот почв различной географической зональности по отношению к гербициду атразину. Полученные значения констант связывания (K_{OC}) лежат в диапазоне 110–575 л/кг органического углерода (OC), что указывает на незначительное сродство гумусовых кислот к атразину. Высказано предположение о ведущей роли гидрофобных взаимодействий в связывании атразина гумусовыми кислотами.

ВВЕДЕНИЕ

Атразин(2-хлор-4-этиламин-6-изопропиламин сим-триазин) является высоко персистентным представителем группы сим-триазиновых гербицидов. Время его жизни в почве составляет от нескольких недель до четырех лет и более [4]. Согласно многочисленным исследованиям основным фактором, определяющим закрепление атразина в почвенном профиле и уровень проявляемой им токсичности, является связывание с гумусовыми кислотами [6, 8]. Поэтому для прогнозирования поведения атразина в окружающей среде необходимо, прежде всего, исследование механизмов и получение количественных оценок его взаимодействия с гумусовыми кислотами. Особый интерес в последнее время представляют также вопросы, связанные с восстановлением загрязненных гербицидами почв путем внесения различных сорбентов органической природы, в частности, на гумусовой основе. Создание детоксицирующих агентов, обладающих максимальной эффективностью, возможно только на основании детального исследования взаимодействия токсикантов с гумусовыми кислотами. Особую значимость представляет установление взаимосвязи между строением и связывающей способностью гумусовых кислот.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных данной проблеме, систематическое исследование взаимодействия атразина с гумусовыми кислотами практически отсутствуют, и в литературе приводят данные о величинах констант связывания лишь для очень ограниченного числа препаратов [11, 13, 15]. Кроме того, не существует единого мнения о том, какие свойства гумусовых кислот определяют их связывающую способность по отношению к атразину. Рядом ис-

следователей были высказаны гипотезы о ведущей роли карбоксильных и/или фенольных групп [16, 24] и ароматических структур [22] гумусовых кислот. Однако результаты, на основании которых сделаны эти выводы, были получены для выборок препаратов, имеющих весьма ограниченный объем (не более 3). Кроме того, исследованные гумусовые кислоты имели преимущественно угольное или торфяное происхождение, что привело к ограниченной применимости полученных данных к почвенным условиям. При этом авторами не уделялось достаточного внимания детальному изучению строения использованных препаратов, что значительно затрудняло получение достоверных данных о характере взаимосвязи между строением и связывающими свойствами гумусовых кислот по отношению к атразину.

Таким образом, систематическое исследование связывающей способности гумусовых кислот почв различной типовой принадлежности является актуальной задачей, решение которой позволит найти новые подходы к регулированию токсичности гербицидов в условиях почвенной среды, а также использовать гуминовые препараты в качестве детоксикантов.

Целью настоящей работы было определить связывающую способность гумусовых кислот почв различных почвенно-географических зон по отношению к атразину и установить взаимосвязь между строением и связывающей способностью гумусовых кислот по отношению к атразину.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

П о ч в ы. Отбор почвенных образцов производили в зонах распространения дерново-подзолистых, серых лесных почв и черноземов. Для выделения препаратов гумусовых кислот было использовано девять почвенных образцов (табл. 1);

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-04-48642; 01-04-06383), международного фонда INTAS (№ 97-1129) и BMBF (RUS – 143/97).

Таблица 1. Химические свойства почв, использованных в работе, и условные обозначения выделенных из них препаратов гумусовых кислот

рН водный	рН солевой	С орг, %	С гк/С фк	Сумма обменных оснований	Гидролитическая кислотность	ГК	ФК
				м-экв/100 г			
Целинная дерново-подзолистая слабодерновая глубокоподзолистая среднесуглинистая на покровном суглинке							
4.9	4.2	2.1	0.5	3.1	9.9	ГК-П ^{ДЦ}	–
5.0	4.5	4.3	0.2	7.2	5.5	ГК-П ^{ДЦ} 1	ФК-П ^{ДЦ} 1
Окультуренная дерново-подзолистая среднепахотная среднесуглинистая слабосмытая на покровном суглинке							
7.8	–	1.5	0.7	17.1	2.0	ГК-П ^{ДО}	ФК-П ^{ДО}
Культурная дерново-подзолистая глубокопахотная среднесуглинистая							
7.2	–	4.8	0.3	34.6	1.5	ГК-П ^{ДК}	–
7.3	–	3.8	0.3	37.1	1.3	ГК-П ^{ДК} 1	ФК-П ^{ДК} 1
Целинная серая лесная глубоковскипающая среднемогучая среднесуглинистая на покровном суглинке							
5.8	5.4	2.8	1.1	12.7	4.4	ГК-СЛ	–
Чернозем типичный глубоковскипающий среднемогучий целинный на лёссовидном суглинке							
7.6	–	4.0	2.1	56.7	0.8	ГК-Ч ^Т	–
Чернозем обыкновенный глубоковскипающий среднемогучий зоогенноперерытый распаханый на лёссовидном суглинке							
7.5	–	5.0	1.7	64.6	0.8	ГК-Ч ^О	–
Чернозем обыкновенный глубоковскипающий среднемогучий распаханый на лёссовидном суглинке							
7.6	–	5.1	1.6	63.5	0.9	ГФК-Ч ^О	

Примечание: Прочерк – не определяли.

каждый из которых был отобран с почвенного участка площадью примерно 5 м² из верхнего гумусированного горизонта 0–5 см. В варианте дерново-подзолистой целинной почвы предварительно удаляли подстилку. Почву высушивали до воздушно-сухого состояния и пропускали через сито с диаметром ячеек 1 мм. Из подготовленной таким образом почвы составлялся смешанный образец, который использовали для выделения препаратов гумусовых кислот. Свойства почв, определенные в соответствии с существующими методиками [3], а также названия выделенных из них препаратов гумусовых кислот приведены в табл. 1.

Препараты гумусовых кислот. Объектами исследования служили 12 препаратов гумусовых кислот, выделенных из почв различных почвенно-географических зон (табл. 1). ГК почв были выделены по стандартной методике экстракцией 0.1 н. NaOH с последующим подкислением до рН 1–2; в черноземах предварительно разрушали карбонаты с помощью 10% HCl [10]. Очистку препаратов проводили с помощью электродиализа. Набор ГК почв включал в себя 5 препаратов из дерново-подзолистых почв: целинной (ГК-П^{ДЦ} и ГК-П^{ДЦ}1), освоённой (ГК-П^{ДО}) и окультуренной (ГК-П^{ДК} и ГК-П^{ДК}1); 1 из серой лесной почвы (ГК-СЛ); 1 из обыкновенного и 1 из типичного черноземов (ГК-Ч^О и ГК-Ч^Т, соответственно). Препарат ГФК-Ч^О представлял со-

бой не фракционированную сумму гумусовых кислот (ГФК) обыкновенного чернозема.

Для выделения почвенных ФК раствор, оставшийся после осаждения ГК, пропускали через колонку, заполненную смолой Amberlite XAD-2, аналогично методике выделения ФК из природных вод [19]. Всего в работе было использовано 3 препарата ФК дерново-подзолистых почв (ФК-П^{ДЦ}1, ФК-П^{ДО}, ФК-П^{ДК}1).

Характеристика строения гумусовых кислот. Элементный состав исследуемых препаратов гумусовых кислот определяли на CHN-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione-1106). Зольность препаратов определяли путем ручного сжигания в кварцевой трубке (850°C, 40 мин). Содержание кислорода рассчитывали по разнице между массой навески и суммарным содержанием золы и CHN.

Средневесовые молекулярные массы (M_w) препаратов гумусовых кислот определяли с помощью гель-хроматографии согласно существующей методике [20]. Фракционирование препаратов осуществляли на колонке, заполненной гелем Toyopearl-NW-50(S) (Япония), в качестве калибровочных веществ использовали полидекстраны с известными молекулярными массами. Концентрация гумусовых кислот в анализируемых пробах составляла 1–2 мг ОС/л; подвижной фазой служил фосфатный буфер (0.028 М, рН 6.8), скорость

элюирования составляла 1 мл/мин. Регистрацию гумусовых кислот на выходе из колонки проводили по содержанию органического углерода в элюате с помощью проточного детектора органического углерода.

Структурно-групповой состав исследуемых препаратов гумусовых кислот определяли методом ^{13}C -ЯМР спектроскопии. Регистрацию спектров проводили на спектрометре Varian VXR-400 при времени задержки 4 с. Указанное время задержки позволяет достичь полной релаксации ядер углерода практически всех типов, что обеспечивает количественность получаемых ^{13}C -ЯМР спектров [5]. Концентрация гумусовых кислот в измеряемых пробах составляла около 30 г/л. Содержание углерода различных структурных фрагментов определяли интегрированием соответствующих спектральных областей (мл. доли): 5–108 – алифатические фрагменты ($\Sigma C_{\text{Алк}}$), 108–165 – ароматические фрагменты ($\Sigma C_{\text{Аr}}$), 165–187 – карбоксильные группы и их производные (C_{COO}), 187–220 – кетонные и хинонные группы ($C_{\text{C=O}}$) [5].

Определение констант связывания атразина гумусовыми кислотами. Для изучения связывающей способности гумусовых кислот по отношению к атразину к раствору гербицида с концентрацией 2 мг/л (рН 5.5) прибавляли необходимое количество концентрированного раствора гумусовых кислот (3 г/л, рН 5.5) для создания концентрации последних 0.5–1.5 г/л. Для достижения равновесия в системе полученные растворы оставляли на 24 часа при постоянном перемешивании. Время установления равновесия было выбрано на основании данных предыдущих исследователей [13].

По истечению указанного времени проводили разделение свободного и связанного с гумусовыми кислотами атразина методом ультрафильтрации при давлении 4.6 атм. Ультрафильтрацию осуществляли при постоянном перемешивании растворов с использованием мембранных фильтров УМ-2 фирмы Amicon с пределом пропускания 1000 Да [14].

Определение равновесной концентрации несвязанного с гумусовыми кислотами атразина в ультрафильтрате проводили методом высокоэффективной атомной хроматографии в соответствии с существующей методикой [25]. Система ВЭЖХ включала в себя хроматографическую колонку Ultrasphere 4.6 mm \times 15 и УФ-детектор. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил-вода (50 : 50), содержащую 3.18×10^{-3} М HCl (рН 2.5). Регистрацию атразина в элюате проводили по величине оптического поглощения при 220 нм.

Связывание атразина гумусовыми кислотами упрощенно записывали в виде следующей реакции:



где A – атразин, ГФК – гумусовые кислоты, A–ГФК – комплекс атразин-гумусовые кислоты.

Данную реакцию можно количественно охарактеризовать с помощью константы равновесия (K_{OC}):

$$K_{\text{OC}} = \frac{[A\text{-ГФК}]}{[A][\text{ГФК}]}, \quad (2)$$

где [A–ГФК] и [A] – концентрация связанного с ГФК и несвязанного атразина, соответственно; [ГФК] – концентрация гумусовых кислот в кг органического углерода (ОС)/л.

Ввиду того что в условиях эксперимента общая концентрация гумусовых кислот ($C_{\text{ГФК}}$) намного больше таковой атразина (C_A), можно принять $[\text{ГФК}] = C_{\text{ГФК}}$. Учитывая, что $[A\text{-ГФК}] = C_A - [A]$, выражение (2) можно преобразовать в следующее:

$$\frac{C_A}{[A]} = K_{\text{OC}} C_{\text{ГФК}} + 1. \quad (3)$$

Согласно полученному уравнению, K_{OC} можно определить как линейный коэффициент экспериментальной зависимости $C_A/[A]$ от концентрации гумусовых кислот $C_{\text{ГФК}}$. Размерность K_{OC} выражали в л/кг ОС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение исследованных препаратов гумусовых кислот. Как видно из табл. 2, исследованные препараты значительно различались по элементному составу. Полученные значения атомных отношений Н/С колебались в пределах от 0.81 до 1.36, что хорошо согласуется с данными предыдущих исследователей [9]. Возрастание данного показателя наблюдали в ряду: ГК черноземов < ФК дерново-подзолистых почв < ГК дерново-подзолистых почв \approx ГК серой лесной почвы \approx ГФК чернозема обыкновенного. Это свидетельствует о том, что среди исследованных препаратов ГК черноземов характеризуются максимальной ненасыщенностью, что подтверждается данными ^{13}C -ЯМР спектроскопии о содержании углерода в составе ароматических фрагментов (табл. 2). По убыванию ΣC_{Ar} исследованные препараты образуют ряд: ГК черноземов > ГК серой лесной почвы \approx ГФК чернозема обыкновенного > ГК и ФК дерново-подзолистых почв. Неполное совпадение приведенного ряда с тенденцией изменения атомного отношения Н/С связано с неодинаковой зольностью исследованных препаратов гумусовых кислот. Повышенное содержание золы в препаратах ГК дерново-подзолистых почв привело, по-видимому, к недоопределению содержания С и, как следствие, к завышенным значениям отношения Н/С.

Наибольшие значения соотношения О/С, характеризующего окисленность макромолекул гумусовых кислот, были отмечены для ГК серой лесной почвы и ФК дерново-подзолистых почв. При этом для пар ГК и ФК, выделенных из одной почвы, более высокое значение О/С наблюдалось

Таблица 2. Структурные характеристики препаратов гумусовых кислот

Препарат	Атомные отношения			Зольность %	M_w КДа	$C_{C=O}$	C_{COO}	ΣC_{Ag}	ΣC_{Alk}
	H/C	O/C	N/C						
ФК дерново-подзолистых почв									
ФК-П ^Д Ц1	1.09	0.71	25.1	8.4	8	4	20	34	43
ФК-П ^Д О	1.15	0.75	18.8	2.4	9	2	25	26	47
ФК-П ^Д К1	1.09	0.73	19.3	6.9	9	3	18	41	37
ГК дерново-подзолистых почв									
ГК-П ^Д Ц	1.29	0.75	12.2	11.7	19	1	17	45	38
ГК-П ^Д Ц1	1.36	0.64	14.2	9.4	19	3	21	26	50
ГК-П ^Д О	1.36	0.66	11.5	0.7	20	1	15	46	38
ГК-П ^Д К	1.31	0.68	14.2	22.2	22	4	20	33	40
ГК-П ^Д К1	1.21	0.62	19.3	11.2	19	2	19	42	37
ГК серой лесной почвы									
ГК-СЛ	1.31	0.96	12.4	0.9	21	1	19	47	33
ГФК и ГК черноземов									
ГК-Ч ^Г	0.81	0.58	16.9	7.4	19	3	15	54	28
ГК-Ч ^О	0.94	0.55	14.3	4.5	17	2	14	57	28
ГФК-Ч ^О	1.36	0.68	15.2	16.0	15	1	18	45	36

для препаратов ФК, обогащенными кислородсодержащими функциональными группами.

Максимальное содержание углерода в составе карбоксильных групп и алифатических фрагментов было характерно для ГК и ФК, выделенных из дерново-подзолистой окультуренной почвы, что свидетельствует о значительном вкладе периферической части в их структуру.

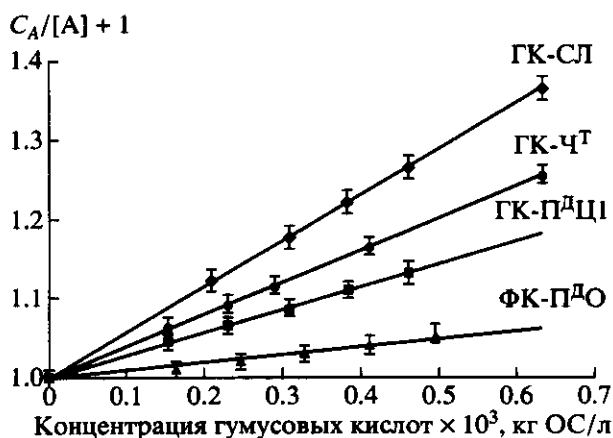
Полученные значения M_w составили 8–9 и 15–22 КДа для препаратов ФК и ГК, соответственно (табл. 2). Указанные величины хорошо согласуются с приводимыми в литературе значениями для аналогичных препаратов гумусовых кислот [1, 2, 20, 23]. Для образцов ФК и ГК, выделенных из одной почвы, большие значения M_w наблюдали для препаратов ГК, что соответствует данным предыдущих исследователей [10].

Следует отметить также возрастание M_w ГК при переходе от черноземов к дерново-подзолистым почвам. По-видимому, это является следствием того, что макромолекулы ГК дерново-подзолистых почв имеют в своем составе менее трансформированные полисахаридные цепочки, тогда как в черноземных ГК, в результате высокой микробиологической активности среды их формирования, достигается самая высокая степень деградации углеводного комплекса. Данное предположение подтверждается данными о препаратах гумусовых кислот: максимальные величины ΣC_{Alk} наблюдали для ГК и ФК дерново-подзолистых почв, а минимальные – для ГК черноземов (табл. 2).

Таким образом, полученная структурная информация для исследованных препаратов гумусовых кислот хорошо согласуется с известным положением о том, что черноземные ГК представляют собой продукт более глубокой гумификации, которому присуща меньшая химическая гетерогенность [10].

Связывающая способность гумусовых кислот по отношению к атразину. Типичные графики экспериментальных зависимостей $C_A/[A]$ от концентрации гумусовых кислот приведены на рисунке. Полученные зависимости хорошо аппроксимируются линейной моделью: коэффициенты корреляции (R^2) лежат в диапазоне 0.95–0.99. Это позволило рассчитывать константы связывания атразина K_{OC} как линейный коэффициент уравнения (3). Полученные значения K_{OC} для всех исследованных препаратов приведены в табл. 3.

Диапазон изменения констант связывания атразина гумусовыми кислотами составил 110–575 л/кг С, что хорошо согласуется результатами



Типичные графики зависимости $C_A/[A]$ от концентрации гумусовых кислот различного происхождения.

предыдущих исследователей [11, 12, 15, 17, 25]. Полученные величины K_{OC} свидетельствуют о незначительном взаимодействии атразина с гумусовыми кислотами. Так, константы связывания аналогичного набора препаратов гумусовых кислот с ПАУ (пирен, флуорентен, антрацен) в сходных условиях составляли в среднем 10^5 л/кг ОС [21], что на три порядка больше K_{OC} атразина.

Наибольшей связывающей способностью по отношению к атразину характеризовался препарат ГК серой лесной почвы, а наименьшей – ФК дерново-подзолистой окультуренной почвы. Сопоставление связывающей способности ГК и ФК, выделенных из одной и той же почвы, показывает, что ГК обладают большим сродством к атразину, чем ФК. В то же время, ГК и ФК, выделенные из одной и той же почвы, характеризовались более близкими значениями величин K_{OC} , чем ряд ГК или ФК, выделенных из разных почв. Так, ГК и ФК из огородной дерново-подзолистой почвы (ГК–П^ДК1 и ФК–П^ДК1) обладали большим сродством к атразину, чем ГК и ФК из дерново-подзолистой почвы под лесом (ГК–П^ДЦ1 и ФК–П^ДЦ1). ГК и ФК дерново-подзолистой пахотной почвы (ГК–П^ДО и ФК–П^ДО) обладали наименьшим сродством к атразину в ряду изученных дерново-подзолистых почв. В целом все исследованные препараты ГК и ФК почв можно расположить в следующий ряд по порядку возрастания величины K_{OC} : ФК и ГК дерново-подзолистой окультуренной почвы < ФК и ГК дерново-подзолистых культурной и целинной почв < ГФК и ГК черноземов < ГК серой лесной почвы.

Для установления взаимосвязи между структурой гумусовых кислот и их связывающей способностью по отношению к атразину был проведен корреляционный анализ между характеристиками структуры (табл. 2) и величинами K_{OC} (табл. 3). Из всех использованных параметров структуры (атомные отношения, содержание углерода в составе основных структурных фрагментов и средневесовая молекулярная масса) наличие статистически значимой линейной взаимосвязи ($P = 0.95$) наблюдалось только для содержания углерода в составе ароматических фрагментов ($r = 0.63$). Невысокое значение рассчитанного коэффициента корреляции связано, по-видимому, с незначительным колебанием содержания ароматических фрагментов в исследованной выборке препаратов. Действительно, при расширении выборки за счет препаратов ГК, выделенных из сфагнового и древесно-травянистого торфа (ΣC_{Ar} 43 и 44%, соответственно), бурого угля (ΣC_{Ar} 58%) и препаратом водно-растворимого органического вещества верхнего торфа (ΣC_{Ar} 16%), значение коэффициента корреляции возрастает до 0.91. Это свидетельствует о наличии линейной взаимосвязи между связывающей способностью гумусовых кислот по отношению к атразину и со-

Таблица 3. Константы связывания (K_{OC}) атразина гумусовыми кислотами почв различных почвенно-географических зон

Препарат	K_{OC} , л/ кг ОС
ФК дерново-подзолистых почв	
ФК-П ^Д Ц1	192 ± 12
ФК-П ^Д О	110 ± 10
ФК-П ^Д К1	275 ± 17
ГФК и ГК черноземов	
ГК-Ч ^Г	404 ± 23
ГК-Ч ^О	501 ± 31
ГФК-Ч ^О	444 ± 25
ГК дерново-подзолистых почв	
ГК-П ^Д Ц	380 ± 20
ГК-П ^Д Ц1	281 ± 17
ГК-П ^Д О	181 ± 30
ГК-П ^Д К	400 ± 24
ГК-П ^Д К1	380 ± 23
ГК серой лесной почвы	
ГК-СЛ	575 ± 34

Доверительный интервал приведен для $n = 3$, $P = 95\%$.

держанием в их структуре ароматических фрагментов. Принимая во внимание, что обогащенность гумусовых кислот ароматическими фрагментами определяет их гидрофобность, можно сделать вывод о ведущей роли гидрофобных взаимодействий в связывании атразина гумусовыми кислотами. Это предположение подтверждается также и сопоставлением значений констант связывания атразина и ПАУ с гидрофобностью данных соединений. Так, величина октанольно-водного коэффициента ($\lg K_{OW}$), который является общепринятой мерой гидрофобности органических соединений, для атразина составляет 2.51 [7], а для ПАУ варьирует от 4.45 (антрацен) до 4.88 (пирен) и 5.16 (флуорентен) [18], что указывают на гораздо более высокую гидрофобность ПАУ по сравнению с атразином. При этом, как указывалось ранее, константы связывания гумусовых кислот с ПАУ на три порядка превосходят таковые с атразином, что свидетельствует о гораздо более высоком сродстве гумусовых кислот к более гидрофобным соединениям. Приведенные данные подтверждают высказанное предположение о ведущей роли гидрофобных взаимодействий в связывании атразина гумусовыми кислотами.

ВЫВОДЫ

1. Константы связывания атразина гумусовыми кислотами, выделенными из почв различных почвенно-географических зон, находятся в пределах 110–575 л/кг ОС, что свидетельствует о невысоком сродстве гумусовых кислот к атразину.

2. Исследованные препараты гумусовых кислот почв можно расположить в следующий ряд по порядку возрастания величины K_{OC} : ФК и ГК дерново-подзолистой окультуренной < ФК и ГК дерново-подзолистых культурной и целинной почв < ГФК и ГК черноземов < ГК серой лесной почвы.

3. Связывающая способность гумусовых кислот по отношению к атразину определяется главным образом содержанием в их структуре ароматических фрагментов, что свидетельствует о преобладающей роли гидрофобных взаимодействий в связывании атразина гумусовыми кислотами.

Авторы выражают свою признательность Н. Херткорну (GSF, Мюнхен, Германия) и Д.В. Ковалевскому (Химический факультет МГУ) за получение и интерпретацию ^{13}C -ЯМР спектров. Куликова Н.А. благодарит Ученый Совет МГУ им. М.В. Ломоносова за присуждение стипендии для молодых преподавателей и ученых на 2001 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аммосова Я.М., Балаганская Е.Д. Свойства гуминовых кислот окультуренных подзолистых почв Мурманской области // Почвоведение. 1991. № 7. С. 29–39.
2. Анисимова М.А., Перминова И.В., Лебедева Г.Ф. Детоксицирующая способность гуминовых кислот по отношению к гербициду трифлуралину // Почвоведение. 1998. № 9. С. 1079–1084.
3. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 488 с.
4. Захаренко В.А. Гербициды. М.: Агропромиздат, 1990. 238 с.
5. Ковалевский Д.В., Пермин А.Б., Перминова И.В., Петросян В.С. Выбор условий получения количественных ^{13}C -ЯМР спектров гумусовых кислот // Вестник МГУ. Сер. 2, химия. 2000. № 41. С. 39–42.
6. Лебедева Г.Ф. Гербициды и почва. М.: Изд-во МГУ, 1990. 208 с.
7. Лунев М.И. Пестициды и охрана фитоценозов. М.: Колос, 1992. 260 с.
8. Овчинникова М.Ф. Химия гербицидов в почве. М.: Изд-во МГУ, 1987. 109 с.
9. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
10. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981. 270 с.
11. Celis R., Cornejo J., Hermosin M.C., Koskinen W.C. Sorption of atrazine and simazine by model associations

- of soil colloids. Soil Sci. Soc. Am. J. 1998. № 62. P. 165–171.
12. Clapp C.E., Hayes B.H., Mingelgrin U. Measurements of sorption-desorption and isotherm analysis // Humic substances in transport processes. Anaheim, California, USA, 1997. P. 13.
13. Devitt E.C., Weisner M.R. Dialysis investigation of atrazine-organic matter interactions and the role of divalent metal // Environ. Sci. Technol. 1998. № 32. P. 232–237.
14. Gamble D.S., Haniff M.I., Zienius R.H. // Solution phase complexing of atrazin by fulvic acid: a theoretical comparison of ultrafiltration methods. Anal. Chem. 1986. № 58. P. 732–734.
15. Gamble D.S., Khan S.U. Atrazine hydrolysis in aqueous suspensions of humic acids at 25.0°C // Can. J. Chem. 1988. № 66. P. 2605–2617.
16. Gilmour J.T., Coleman N.T. S-triazines adsorption studies: Ca-H-humic acid // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1971. № 35(2). P. 256–259.
17. Grover R., Hance R.J. // Effect of ration of soil to water on adsorption of linuron and atrazin. J. Soil Sci. 1970. № 109. P. 136–138.
18. Hansch C., Leo A., Hoekman D. Exploring QSAR hydrophobic, electronic, and steric constants. American Chemical Society, Washington, DC. 1995. 350 p.
19. Mantoura R.F.C., Riley J.R. The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds // Anal. Chim. Acta. 1975. № 78. P. 193–200.
20. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kovalevskii D.V., Abbt-Braun G., Kudryavtsev A.V., Hesse S. Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances // Wat. Res. 1998. № 32. P. 872–881.
21. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Petrosyan V.S. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors // Sci. Technol. 1999. № 33. P. 3781–3787.
22. Piccolo A., Celano G., De Simone C. Interaction of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products // Sci. Total Environ. 1992. № 117/118. P. 403–412.
23. Piccolo A., Mirabella A. Molecular weight distribution of peat humic substances with different inorganic and organic solutions // Sci. Total Environ. 1987. № 62. P. 39–46.
24. Sullivan J.D., Felbeck G.T. A study of the interaction of s-triazine herbicides with humic acids from three different soils // Soil Sci. 1968. № 106(1). P. 42.
25. Wang Z.-D., Gamble D.S., Langford C.H. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors // Anal. Chim. Acta. 1990. № 232. P. 181–188.

Binding of Atrazine by Humus Acids from Some Soils

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

The binding capacity of 12 preparations of humic and fulvic acids from soils of different geographical zones with respect to the herbicide Atrazine was studied. The obtained values of binding constants ($K C_{org}$) lie in the range 110–575 l/kg C org, which indicates an insignificant affinity of humus acids to Atrazine. The leading role of hydrophobic interactions in the binding of Atrazine to humus acids was supposed.