ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД И ОБЪЕКТОВ

УДК 544.421:547.1'118.5-38'211'264

Персистентность некоторых фосфорорганических соединений в почвах различных типов

© 2014. П.В. Наумов, аспирант Л. Ф. Щербакова, к.х.н., доцент, Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина, e-mail: shchlf@yandex.ru

Изучена устойчивость токсичных О-изобутилметилфосфоната (I) и О,О'-диизобутилметилфосфоната (II) в естественных почвах, характерных для районов уничтожения химического оружия, пос. Марадыковский Кировской области, пос. Леонидовка Пензенской области и г. Почеп Брянской области. Эксперимент проводили при температурах 7 и 17°С. Деструкция фосфорорганических соединений (ФОС) протекала при различных значениях влажности: в воздушно-сухой почве и при влажности 30, 50 и 70%. Анализ образцов на остаточное содержание исследуемых ФОС проводили газохроматографическим методом. Установлено, что гидролиз рассматриваемых соединений происходит медленно: периоды полуразложения при 17°С находятся в интервалах 2045—3300 и 816—1306 ч. Кинетические параметры реакций разложения в значительной степени зависят от содержания гумуса и гранулометрического состава почвы. Так, при 7°С константы скорости реакции гидролиза (I) и (II) в дерновой почве увеличиваются в 1,25 и 1,3 раза по сравнению с подзолистой. Происходит это в результате роста значений фактора Аррениуса. При увеличении влажности до 30, 50 и 70%, по сравнению с воздушно-сухими образцами, τ₅₀ (I) уменьшаются на 6–11, 13–18 и 18–26% соответственно. Для (II) эти значения колеблются в более широком диапазоне и в среднем составляют 12, 16 и 24% соответственно.

По константе скорости для (I) и (II) построены селективные ряды изучаемых почв. Наиболее активно ФОС разлагаются в дерновой и серой лесной почвах, наименее – в дерново-подзолистых и подзолистых. Выявленные закономерности могут быть использованы при экологическом мониторинге и ремедиации почв указанных объектов.

The persistence and kinetics of decomposition toxic O-isobutyl-methylphosphonate (I) and O,O'-diisobutyl-methylphosphonate (II) is studied in the soil areas of of chemical weapons decommission plant in the settlement Maradykovskiy in the Kirov region, in the settlement Leonidovka, in the Penza region and in the town of Pochep, the Bryansk region. The experiment was conducted at 7°C and 17°C. Destruction of organophosphorus compounds was performed at the different degrees of humidity: dry soil, as well as 30%, 50% and 70% humidity. Analysis of the samples for the organophosphorus compounds contents was made with the use of gas chromatography method. Kinetic parameters of the decomposition reactions largely depend on the content of humus and granulometric composition of soil. In particular, at 7°C the reaction rate constant of hydrolysis (I) μ (II) in the sod-podzol soil is increased by 1.25-1.3 as compared with podzol. It happens due to increasing the values of Arrhenius Factor. With humidity increase to 30, 50 and 70%, as compared with dry soil, τ_{50} (I) decreases by 6-11, 13-18 and 18-26% accordingly. For (II) these values vary in the bigger range and equal to 12, 16 and 24% accordingly.

The most actively the studied compounds decompose the turf and grey forest soil, the least actively – in sod-podzol and podzol soil. The revealed regularities can be used for environmental monitoring and remediation of soils of the specified objects.

Ключевые слова: почва, гумус, миграция, сорбция, фосфорорганические соединения, уничтожение химического оружия.

Keywords: soil, humus, migration, sorbtion, organophosphorus compounds, destroy chemical weapons.

По окончании уничтожения химического оружия (УХО) задействованные территории должны быть восстановлены. В настоящее время ведутся работы по изучению исходных данных и планированию мероприятий по восстановлению естественных природных сред районов УХО.

Для объектов, производящих ликвидацию фосфорорганических токсичных химикатов (ФТХ), необходимо располагать полной информацией о свойствах образующихся продуктов детоксикации. Токсичность и миграционная

способность фосфорорганических соединений (ФОС) – продуктов промышленной деструкции ФТХ рассмотрена в работах [1–4], дана оценка устойчивости почв к техногенному загрязнению в районе УХО [5], а информация о стойкости и особенностях разложения указанных соединений в природных средах недостаточна. Поэтому целью работы явилось изучение персистентности и кинетики разложения ФОС в почвах различных типов из районов УХО.

Известно, что основными продуктами деструкции ФТХ О-изо-S-2-(N,N-диэтиламино)

этилтиолового эфира метилфосфоновой кислоты являются О-изобутилметилфосфонат (I) и О,О'-диизобутилметилфосфонат (II) [6]. Объектом наших исследований являются реальные природные почвы районов УХО пос. Марадыковский Кировской области, пос. Леонидовка Пензенской области и г. Почеп Брянской области.

Образцы почв отобраны в районе объекта УХО пос. Марадыковский: дерновая, супесь — берег р. Вятки; подзолистая, супесь — поляна вблизи вахтового городка; дерновоподзолистая, суглинистая — берег пруда на р. Погиблица.

Образцы почв отобраны в районе объекта УХО пос. Леонидовка: серая лесная щебнистая, супесь — берег Сурского водохранилища, серая лесная, супесь — берег оз. Мохового.

Образцы почв отобраны в районе объекта УХО г. Почеп: серая лесная, суглинок – берег р. Рожок, дерново-подзолистая, суглинок – километр от южной окраины г. Почеп.

Отбор почвенных образцов, подготовку почв к анализам проводили в соответствии с ГОСТами, анализы выполняли по общепринятым методикам [7-9]. В исследуемых почвах изучалась устойчивость и кинетика реакций разложения (I) и (II). Образцы почв просеивали через сито с ячейками 0,5 мм, оставляя мелкую фракцию, и выдерживали при 105°С в течение 1 часа в сушильном шкафу. Эксперимент проводили при температурах 7 и 17°С. Деструкция ФОС протекала при различных значениях влажности: в воздушно-сухой почве и при влажности 30, 50 и 70%. Такие параметры были выбраны на основании результатов исследований [10]. Необходимая влажность достигалась добавлением соответствующего количества дистиллированной воды. В предварительно взвешенный образец почвы вносили расчётное количество (I) или (II) для создания содержания 2.5×10^{-5} и 1.8×10^{-5} моль/кг соответственно, тщательно перемешивали и отбирали через определённые промежутки времени. Для исключения потери влаги образцы почв помещали в герметичные эксикаторы. Анализ образцов на остаточное содержание исследуемых ФОС проводили газохроматографическим методом по методикам [11, 12].

По кинетическим кривым определяли периоды полуразложения τ_{50} исследуемых ФОС в каждом типе почв и при конкретных условиях, рассчитывали константу скорости реакции k, энергию активации Ea и фактор Аррениуса A. Расчёт производили аналогично работе [13].

Опытные и расчётные данные эксперимента разложения (I) и (II) в почвах района пос. Марадыковский представлены в таблицах 1 и 2, в почвах района пос. Леонидовка в таблицах 3 и 4, в почвах района г. Почеп в таблицах 5 и 6.

Данные, приведённые в таблицах, указывают на высокий уровень персистентности исследуемых соединений в почве в природных условиях. Особенно это относится к (I). Физико-химические свойства почв различных типов в разной степени влияют на кинетические параметры деструкции. Отмечено, что в большей степени величина периода полуразложения зависит от содержания гумуса в почве и её гранулометрического состава.

Выявлена стабильная обратная зависимость т₅₀ от насыщенности грунта органическим веществом. Например, в отношении (I) для дерновой почвы из района пос. Марадыковский (табл. 1) и обеих разновидностей серых лесных почв района пос. Леонидовка (табл. 3) периоды полуразложения близки по значению: при 17°С и влажности образцов 30% они отличаются друг от друга на 2-6%. Объясняется это сходным уровнем гумусированности этих образцов почв. К тому же, если рассмотреть несколько типов почв с постепенным увеличением доли органической составляющей, можно выявить закономерность: скорость детоксикации также возрастает. На наш взгляд, удобнее всего исследовать данное явление на почвах района пос. Марадыковский. Так, τ_{50} (II) в воздушно-сухих образцах при 7°C последовательно возрастает от 2364 через 2616 до 2820 час. для дерновых, дерново-подзолистых и подзолистых почв соответственно (табл. 2).

Кроме того, значительно влияет на гидролиз (I) и (II) гранулометрический состав почв. Установлено, что в почве с высокой долей мелких частиц (тяжёлый механический состав) разложение ФОС замедлено. Так, например, в почвах районов пос. Леонидовка и г. Почеп, относящихся к одному классу серые лесные, и незначительно отличающихся по содержанию гумуса [14], τ_{50} заметно отличается. Для лёгких суглинков из района УХО г. Почеп при температуре 7°C и влажности 30% значение τ_{50} для (I) составляет 5016 час. (табл. 5), тогда как в супеси из района пос. Леонидовка данный параметр снижается до 4764-4890 час. при неизменности прочих параметров (табл. 3). Для супесчаных почв – дерновых из района пос. Марадыковский и серых лесных из района пос. Леонидовка – наблюдается примерное равенство значений τ_{50} (табл. 1 и 3 соответственно). Таблица 1

Кинетические характеристики гидролиза О-изобутилметилфосфоната в почвах района пос. Марадыковский (P=0,95, n=5)

Пара-						Типы почв	104B					
метры		Дернова	Дерновая, супесь			Подзолист	Подзолистая, супесь		Дернс	ово-подзол	Дерново-подзолистая, суглинок	тнок
Влаж- ность, %	воздушно- сухая	30	50	02	воздушно- сухая	30	50	70	воздушно- сухая	30	20	70
$\mathrm{E_a}{\cdot}10^{-3},$ $\mathrm{Дж/мол}$		$48,3\pm 2,4$	49.7 ± 2.5 48.3 ± 2.4 48.7 ± 2.4 47.8 ± 2.4	47,8±2,4	$48,2\pm 2,4$	47,4±2,4	47,1±2,4	48,9±2,5	$46,7\pm2,3$ $47,6\pm2,4$ $47,1\pm2,4$ $46,7\pm2,3$	47,6±2,4	$47,1\pm 2,4$	$46,7\pm2,3$
A·10 ⁻⁵ , q-1		$1,53\pm0,08$	$2,56\pm0,13$ $1,53\pm0,08$ $1,97\pm0,1$	$1,39\pm0,07$	$1,03\pm0,05$	0.82 ± 0.04	$1,03\pm0,05 \left \begin{array}{c cccc} 0,82\pm0,04 & \left \begin{array}{c cccc} 0,75\pm0,04 & \left \begin{array}{c cccc} 1,72\pm0,09 & 0,61\pm0,02 & \left \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$1,72\pm0,09$	0.61 ± 0.02	0.95 ± 0.05	0.83 ± 0.04	0.73 ± 0.04
t, °C						7±0,2	2					
$k \cdot 10^6, \mathrm{q}^{\text{-}1}$	138±7	149±7	158±8	167±8	103±5	114±6	121±6	128±6	114±6	126±6	135±7	142±7
$ au_{50}$, 4	$ 5016\pm251 $	4638 ± 232	4392 ± 220	4152 ± 208	6744 ± 337	6060 ± 303	5720 ± 286	5400 ± 270	808 ± 0909	5520 ± 276	$ 5520\pm276 $ $ 5144\pm257 $ $ 4890\pm245 $	4890 ± 245
t, °C						17±0,2	2,					
$k \cdot 10^6, \mathrm{q}^{\text{-}1}$	288 ± 14	306 ± 15	325 ± 16	339 ± 17	210 ± 11	231 ± 12	244 ± 12	265 ± 13	229 ± 11	254 ± 13	271 ± 14	283 ± 14
$ au_{50},\mathrm{q}$	2403 ± 120	2268 ± 113	$2403{\pm}120 2268{\pm}113 2133{\pm}107$	2045 ± 102	3300 ± 165	3000 ± 150	3000 ± 150 2846 ± 142 2616 ± 131	2616 ± 131	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	2728 ± 136	$2560{\pm}128$	2448±122

Таблица 2

 2280 ± 114 $29,3\pm1,5$ $53,5\pm 2,7$ 304 ± 15 672 ± 34 20 Дерново-подзолистая, суглинок Кинетические характеристики гидролиза О,О'-диизобутилметилфосфоната в почвах района пос. Марадыковский (P=0,95, n=5) 2347 ± 117 $53,9\pm2,7$ $33,8\pm 1,7$ 656 ± 33 1056 ± 53 295 ± 15 50 2482 ± 124 $54,7\pm2,7$ $44,6\pm 2,2$ 1104 ± 55 279 ± 14 628 ± 31 30 воздушно- 2616 ± 131 $53,0\pm 2,7$ $21,0\pm 1,1$ 1192 ± 60 265 ± 13 581 ± 29 2448 ± 122 $52,3\pm 2,6$ $16,2\pm0,8$ 1128 ± 56 283 ± 14 614 ± 31 20 2549 ± 127 $27,4\pm1,4$ $53,6\pm 2,7$ 1152 ± 58 272 ± 14 602 ± 30 Подзолистая, супесь 50 17 ± 0.2 2616 ± 131 $53,0\pm 2,7$ $21,0\pm 1,1$ 1192 ± 60 581 ± 29 265 ± 13 30 воздушно- 2820 ± 141 $51,9\pm 2,6$ $12,2\pm 0,6$ 1306 ± 65 246 ± 12 531 ± 27 $54,3\pm 2,7$ $51,3\pm 2,6$ 380 ± 19 1824 ± 91 849 ± 42 816 ± 41 20 $69,5\pm 3,5$ $55,2\pm 2,8$ 1968 ± 98 869 ± 43 352 ± 18 798 ± 40 Церновая, супесь 50 2093 ± 105 $56,1\pm 2,8$ $96,1\pm 4.8$ 760 ± 38 331 ± 17 912 ± 46 30воздушно- 2364 ± 118 $31,5\pm 1,6$ $53,7\pm 2,7$ 650 ± 33 1066 ± 53 293 ± 15 сухая ность, % Цж/моль $k \cdot 10^6, 4^{-1}$ $k \cdot 10^6, 4^{-1}$ $A \cdot 10^{-5}, 4^{-1}$ $E_{1} \cdot 10^{-3}$ метры Влажt, °C t, °C

IIримечание: E_a- энергия активации, A- фактор Appeниуса, t- температура, k- константа скорости реакции, $oldsymbol{ au}_{50}-$ период полуразложения исследуемых соединений.

Таблица 3

Кинетические характеристики гидролиза О-изобутилметилфосфоната в почвах района пос. Леонидовка (P=0,95, n=5)

Типы почв	Серая лесная щебнистая, супесь	душно-сухая 30 50 70 воздушно-сухая 30 50 70	$48,6\pm2,4 \qquad 48,8\pm2,4 \qquad 47,7\pm2,4 \qquad 47,5\pm2,4 \qquad 47,9\pm2,4 \qquad 48,1\pm2,4 \qquad 47,8\pm2,4 \qquad 47,0\pm2,4 $	$1,57\pm0,08 \qquad 1,83\pm0,09 \qquad 1,25\pm0,06 \qquad 1,23\pm0,06 \qquad 1,15\pm0,06 \qquad 1,35\pm0,07 \qquad 1,26\pm0,06 \qquad 0,97\pm0,05 \qquad 1,26\pm0,06 \qquad 0,97\pm0,06 \qquad 0,97$	7±0,2	135 ± 7 145 ± 7 157 ± 8 164 ± 8 131 ± 7 142 ± 7 154 ± 8 162 ± 8	$5144 \pm 257 \qquad 4764 \pm 238 \qquad 4416 \pm 221 \qquad 4224 \pm 211 \qquad 5272 \pm 264 \qquad 4890 \pm 245 \qquad 4512 \pm 226 \qquad 4272 \pm 214$	17 ± 0.2	071.000 01.700 71.000 71.000	
	Серая лесная п	воздушно-сухая 30			_		-		277±14 300±15	
F	Параметры	Влажность, % возду	Е _а -10-3, Дж/моль 4	A· 10^{-5} , q^{-1} 1,	t, °C	$k \cdot 10^6, 4^{-1}$	$ au_{50}$, $ ext{q}$	t, °C	k.106 u-1	1,01,01

 $II pumeranue: E_a-snep zus~akmu sayuu, A-\textit{\it gakmop Appenuy} ca, t-memnepamy pa, k-koncmanma~ckopocmu~peakyuu, \boldsymbol{\tau}_{50}-nep uod~no suypassoo wenua~uccsedy embux~coedunenuu.$

Таблица 4

Кинетические характеристики гидролиза О,О'-диизобутилметилфосфоната в почвах района пос. Леонидовка (P=0,95, n=5)

				Типы почв)4B			
Параметры		Серая лесная ще	цебнистая, супесь			Серая лесная, супесь	супесь	
Влажность, %	воздушно-сухая	30	50	20	воздушно-сухая	30	50	20
Е _а ·10-3, Дж/моль	55,6±2,8	$54,1\pm2,7$	$54,0\pm 2,7$	53,7±2,7	54,8±2,7	55,3±2,8	55,1±2,8	$54,0\pm 2,7$
$A \cdot 10^{-5}, q^{-1}$	67,4±3,4	$41,0\pm 2,1$	40,8±2,0	$37,1\pm 1,9$	48,2±2,4	$63,1\pm 3,2$	$62,2\pm 3,1$	40.8 ± 2.0
t, °C				7±0,2	-			
$k \cdot 10^6, \text{ q}^{-1}$	283±14	322 ± 16	341 ± 17	352 ± 18	279±14	304 ± 15	326 ± 16	341±17
7 ₅₀ , ч	2448±122	2155 ± 108	2030 ± 102	1968±98	2482±124	2280 ± 114	2124 ± 106	$2030{\pm}102$
t, °C				17±0,2				
$k \cdot 10^6, \mathrm{q}^{\text{-}1}$	645±32	718±36	260±38	781±39	630±31	690±34	738±37	760±38
τ ₅₀ , ч	1074 ± 54	966±48	912±46	888±44	1101±55	1005 ± 50	939±47	912 ± 46

 U римечание: $\mathit{E_a}-$ энергия активации, A- фактор A ррениуса, $\mathit{t}-$ температура, k- константа скорости реакции, $oldsymbol{ au}_{50}-$ период полуразложения исследуемых соединений.

Таблица 5

Кинетические характеристики гидролиза О-изобутилметилфосфоната в почвах района г. Почеп (P=0,95, n=5)

_				Типы почв	ЧВ			
Параметры		Серая лесна	Серая лесная, суглинок		Де	ново-подзоли	Дерново-подзолистая, суглинок	
Влажность, %	воздушно-сухая	30	50	20	воздушно-сухая	30	50	70
Е _а -10-3, Дж/моль	47,1±2,4	48,4±2,4	48,3±2,4	48,0±2,4	47,4±2,4	48,6±2,4	47,3±2,4	47,9±2,4
$A \cdot 10^{-5}, q^{-1}$	0.78 ± 0.04	$1,50\pm0,07$	$1,53\pm0,08$	$1,43\pm0,07$	0.77 ± 0.04	$1,42\pm0,07$	0.88 ± 0.04	$1,16\pm0,06$
t, °C				7±0,2			-	
$k \cdot 10^6, 4^{-1}$	128±6	138±7	149±7	157±8	111±6	121±6	131±7	136±7
τ ₅₀ , ч	5400±270	5016 ± 251	4638±232	4416±221	6240±312	5720±286	5272±264	5112±256
t, °C				17 ± 0.2				
$k \cdot 10^6, 4^{-1}$	258±13	283±14	306 ± 15	320 ± 16	224±11	249 ± 12	265±13	276 ± 14
$ au_{50}$, ч	2688±134	2448±122	2268±113	2168 ± 108	3093 ± 155	2784±139	2616 ± 131	2515±126

II римечание: E_a- энергия активации, A- фактор A ррениуса, t- температура, k- константа скорости реакции, $oldsymbol{ au}_{50}-$ период полуразложения исследуемых соединений.

Таблица 6

Кинстические хапактепистики гипполиза () ()-пиизобутилметилфосфоната в почвах района г. Почен (P=0 95- n=5)

			20	$54,0\pm 2,7$	$35,0\pm1,7$		297±15	2336±117		660±33	1050 ± 53
30, II=0)		ая, суглинок	50	53,7±2,7	$30,5\pm1,5$		287±14	2414±121		636±32	1089 ± 54
а г. почеп (г=0,		Дерново-подзолистая, суглинок	30	$54,6\pm 2,7$	$41,8\pm 2,1$		274±14	2532 ± 127		614±31	1128 ± 56
13а О,О -диизооутилметилфосфоната в почвах раиона г. почеп (г=0,33, п=э)	чв	<u>Дер</u>	воздушно-сухая	53,3±2,7	$23,1\pm 1,2$		257±13	2698±135	17±0,2	566±28	1224 ± 61
илметилфосфон	Типы почв	Серая лесная, суглинок	70	$54,4\pm2,7$	43.9 ± 2.2	7±0,2	315±16	2202 ± 110		704±35	984 ± 49
іза О,О -диизооут			50	55,1±2,8	$57,9\pm 2,9$		304 ± 15	2280 ± 114		688±34	1008 ± 50
			30	55,3±2,8	$61,4\pm 3,1$		287±14	2414±121		652±33	1063 ± 53
пинетические характеристики гидрол			воздушно-сухая	$55,0\pm 2,8$	$50,4\pm 2,5$		272 ± 14	2549 ± 127		614±31	1128 ± 56
ПИН	E	параметры	Влажность, %	Е _а ·10 ⁻³ , Дж/моль	$A \cdot 10^{-5}, 4^{-1}$	t, °C	$k \cdot 10^6, 4^{-1}$	$ au_{50}$, 4	t, °C	$k \cdot 10^6, 4^{-1}$	$ au_{50}$, 4

II puмечание: $E_a^{}$ – энергия активации, A – фактор Appениуса, t – mемпература, k – κ онстанта скорости pеакции, $au_{50}^{}$ – nериод nолуразложения nсследуемых соединений.

Содержание гумуса максимально в дерновых почвах (3,2%), в серых лесных 2,8–3,0%, в дерново-подзолистых снижается до 1,2–1,4%, наименее гумусированы подзолистые почвы [14]. Аналогичный ряд просматривается в изменении кинетических параметров деструкции рассматриваемых ФОС. Так, при 7°С константы скорости реакции гидролиза (I) и (II) в дерновой почве увеличиваются в 1,25–1,3 раза по сравнению с подзолистой (табл. 1, 2). Происходит это в результате роста значений фактора Аррениуса.

При увеличении влажности константы скорости разложения (I) и (II) по сравнению с воздушно-сухими образцами, при одинаковых прочих условиях, растут в 1,1–1,3 раза.

Кривая гидролиза (II) в дерновой почве района пос. Марадыковский Кировской области при 7°C представлена на рисунке.

Из рисунка видно, что всё разложение происходит в два этапа. Причём на первом этапе скорость гидролиза значительно выше. Моменту изменения скорости разложения на графике соответствует точка перегиба кривой. По внешнему виду зависимости схожи с экспонентой с отрицательным показателем.

Таким образом, впервые изучена кинетика разложения (I) и (II) в реальных почвах районов УХО. Нами установлено, что гидролиз рассматриваемых соединений происходит медленно: при 17°C он протекает в интервалах 2045—3300 и 816—1306 час. Причём кинетические параметры реакций разложения в значительной степени зависят от свойств почвы, в первую очередь — от содержания гумуса и гранулометрического состава. Так, по константе скорости для (I) и (II) можно построить следующие селективные ряды:

дерновая супесчаная (Марадыковский) → серая лесная щебнистая (Леонидовка) → серая лесная супесчаная (Леонидовка) → серая лесная суглинистая (Почеп) → дерновоподзолистая суглинистая (Марадыковский) → дерновоподзолистая суглинистая (Почеп) → подзолистая супесчаная (Марадыковский).

Очевидно, что (I) и (II) наиболее активно разлагаются в дерновой и серой лесной почвах, наименее — в дерново-подзолистых и подзолистых.

Выявленные закономерности могут быть использованы при экологическом мониторинге и ремедиации объектов УХО.

Литература

- 1. Огородникова С.Ю., Головко Т.К. Влияние метилфосфоновой кислоты на растения пелюшки // Агрохимия. 2005. № 4. С. 37–41.
- 2. Огородникова С.Ю., Головко Т.К. Реакции растений ячменя на действие ксенобиотика метилфосфо-

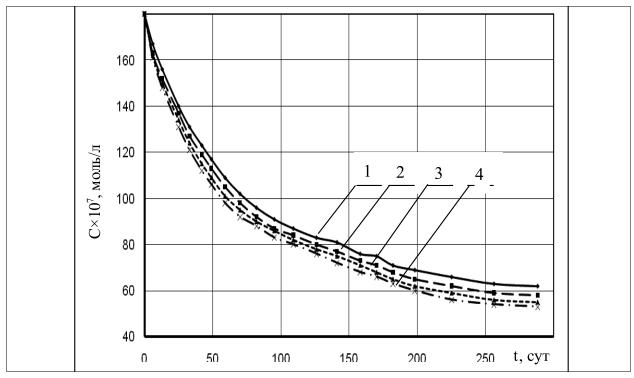


Рис. Кинетическая кривая гидролиза O,O'-диизобутилметил-фосфоната в дерновой почве района пос. Марадыковский при $7^{\circ}C$. 1 — воздушно-сухая; 2 — при влажности 30%; 3 — при влажности 50%; 4 — при влажности 70%.

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД И ОБЪЕКТОВ

- новой кислоты в низких концентрациях // Сибирский экологический журнал. 2006. Т. 13. \mathbb{N} 3. С. 371–375.
- 3. Щербакова Л.Ф., Наумов П.В., Скоробогатова В.И., Серебренников Б.В., Скоробогатов А.Г., Власов И.А., Сотников Н.В., Мандыч В.Г., Гелясов В.В., Попов А.А., Белокопытов Р.О. Изучение закономерностей миграции фосфорорганических химикатов в полевых условиях на почвах объекта по хранению и уничтожению химического оружия п. Леонидовка Пензенской области // Доклады академии военных наук, Поволжское отделение. 2009. Вып. № 4 (39). С. 57–63.
- 4. Малочкина Е.И., Уткин А.Ю. Установление класса токсичности и степени опасности промышленных отходов для битумно-солевых масс, полученных при уничтожении вязкого зомана // Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. М.: ВИНИТИ, 2003. Вып. 4. С. 123–128.
- 5. Олькова А.С., Дабах Е.В. Оценка устойчивости почв и прогноз их состояния в районе уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 1. С. 73–76.
- 6. Демедюк В.В., Шалганова И.В., Широков А.Ю. Эколого-гигиеническая характеристика российской двухстадийной технологии химической детоксикации зарина, зомана, Ви-газов. М.-СПб. 1998. С. 23.
- 7. ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб почвы для химического, бактериологического и гельминтологического анализа».
- 8. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв / Под ред. Е. В. Шеина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 200с.

- 9. Роуэлл Д.Л. Почвоведение: методы и использование. М.: Колос, 1998. 486 с.
- 10. Мандыч В.Г., Щербаков А.А., Щербакова Л.Ф., Скоробогатова В.И., Серебренников Б.В., Скоробогатов А.Г., Сотников Н.В., Кобцов С.Н., Мандыч А.В., Наумов П.В., Ферезанова М.В., Гелясов В.В. Исследование физических характеристик почв на объекте по уничтожению химического оружия п. Марадыковский Кировской области // Доклады академии военных наук. Поволжское отделение. 2008. Вып. № 4 (33). С. 156—165.
- 11. МВИ № 031-03-248-07. Растегаев О.Ю., Федоренко Е.В., Заварзин В.А., Симоненко Н.С., Чупис В.Н., Черников С.Н. Методика выполнения измерений содержания О-изобутилметилфосфоната в почвах газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием. Саратов: ФГУ «ГосНИИЭНП», 2007. 25 с.
- 12. МВИ № 031-03-172-05. Станьков И.Н., Сергеева А.А., Деревягина И.Д, Морозова О.Т. Методика выполнения измерений содержания диизобутилового эфира метилфосфоновой кислоты в почвах газохроматографическим методом с термоионным детектированием. М: ФГУП «ГосНИИОХТ», 2005. 17 с.
- 13. Щербаков А.А., Скоробогатова В.И., Щербакова Л.Ф., Мандыч В.Г. Трансформация фосфорорганических соединений в объектах окружающей среды. Монография. Саратов: СВИ БХБ, 2008. 174 с.
- 14. Щербакова Л.Ф., Наумов П.В., Околелова А.А. К вопросу о ремедиации почв территорий размещения объектов уничтожения химического оружия // Фундаментальные исследования. 2011. № 11 (2). С. 424–429.