

УДК 551.493
<https://doi.org/10.32686/1812-5220-2020-17-1-24-29>

ISBN 1812-5220
© Проблемы анализа риска, 2020

Управление риском загрязнения водоисточников из почвы гербицидом 2,4-Д¹

**Хоробрых Р. Р.,
Галиулин Р. В. *,
Галиулина Р. А.,**

Институт фундаментальных
проблем биологии РАН,
142290, Россия, Московская
область, г. Пущино,
ул. Институтская, д. 2

Башкин В. Н.,

Институт физико-химических
и биологических проблем
почвоведения РАН,
142290, Россия, Московская
область, г. Пущино,
ул. Институтская, д. 2

Аннотация

Оценивалась возможность управления риском загрязнения поверхностных и подземных водоисточников из почвы гербицидом 2,4-Д посредством применения активных углей. Активные угли сорбируют гербицид, находящийся в почве, и препятствуют его миграции в водоисточники. Эффект сорбции активными углями был установлен по содержанию гербицида в жидкой фазе почвы, представленной капиллярной и гравитационной влагой.

Ключевые слова: почва, гербицид 2,4-Д, миграция, водоисточники, управление риском загрязнения, активные угли.

Для цитирования: Хоробрых Р. Р., Галиулин Р. В., Галиулина Р. А., Башкин В. Н. Управление риском загрязнения водоисточников из почвы гербицидом 2,4-Д // Проблемы анализа риска. Т. 17. 2020. № 1. С. 24—29, <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2020-17-1-24-29>

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

¹ Работа выполнена в рамках темы Министерства науки и высшего образования РФ «Физико-химические и биогеохимические процессы в антропогенно загрязненных почвах», № (0191-2019-0049).

Management by risk of water sources contamination from soil by herbicide 2,4-D¹

Rumiya R. Khorobrykh,
Rauf V. Galiulin*,
Roza A. Galiulina,
Institute of Basic Biological
Problems of RAS,
142290, Russia, Moscow region,
Pushchino, Institutskaya str., b. 2

Vladimir N. Bashkin,
Institute of Physicochemical
and Biological Problems of Soil
Science of RAS,
142290, Russia, Moscow region,
Pushchino, Institutskaya str., b. 2

Annotation

The possibility of management by risk of surface and underground water sources contamination from soil by herbicide 2,4-D by active coals application was estimated. Active coals absorb the herbicide which is in the soil and its migration in water sources prevent. The effect of sorption by active coals has been established on the content of herbicide in a liquid phase of soil presented by capillary and gravitational moisture.

Keywords: soil, herbicide 2,4-D, migration, water sources, management of contamination risk, active coals.

For citation: Khorobrykh Rumiya R., Galiulin Rauf V., Galiulina Roza A., Bashkin Vladimir N. Management by risk of water sources contamination from soil by herbicide 2,4-D // Issues of Risk Analysis. Vol. 17. 2020. No. 1. P. 24—29, <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2020-17-1-24-29>

The authors declare no conflict of interest.

Содержание

Введение

1. Концепция управления риском загрязнения водоисточников из почвы гербицидом 2,4-Д

2. Экспериментальная часть

Заключение

Литература

Введение

В практике применения гербицидов как химических препаратов для борьбы с сорными растениями в сельском хозяйстве не исключается возможность загрязнения почвенного покрова на испытательных полигонах, в местах хранения препаратов, а также при их непосредственном использовании, т. е. в результате ошибочных передозировок или аварийных ситуаций. При этом загрязненная почва становится источником миграции гербицидов в поверхностные и подземные водоисточники. В равной мере сказанное относится и к гербициду 2,4-Д (2,4-дихлорофеноксисукусная кислота, $C_6H_3Cl_2OCH_2COOH$) из класса феноксиалкилкарбоновых кислот, используемому в виде щелочных солей, солей с аминами и эфиров для борьбы с сорными растениями на посевах зерновых злаков. Согласно [1], меры предосторожности при использовании 2,4-Д должны быть как со среднетоксичными веществами, под которыми понимаются вещества с LD_{50} в пределах 200—1000 мг/кг, т. е. с такой средней летальной дозой для подопытных животных, при которой 50% их погибает при

¹ The work was carried out within the framework of the topic of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation "Physical-chemical and biogeochemical processes in anthropogenic contaminated soils" № (0191-2019-0049).

попадании вещества в желудок (LD_{50} для 2,4-Д составляет 350—560 мг/кг). Следует также отметить, что риск негативного действия 2,4-Д может усиливаться в связи с присутствием в этом веществе примеси в виде побочного продукта — 2,3,7,8-ТХДД (2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксин, $C_{12}H_4Cl_4O_2$), связанного с технологией производства данного гербицида и характеризуемого высокой токсичностью, стабильностью и способностью к аккумуляции тканями живых организмов [2, 3].

Одним из путей решения проблемы безопасного применения гербицида 2,4-Д в сельском хозяйстве является оперативное проведение иммобилизации (закрепления) гербицида в почве, загрязненной при его ошибочных передозировках или аварийных ситуациях, чтобы ограничить миграцию и токсическое действие данного препарата, проявляемые через жидкую фазу почвы. Наиболее эффективным приемом иммобилизации гербицида в загрязненной почве является внесение в нее активных углей, т. е. сорбентов с развитой микропористой структурой, получаемых из различных видов углеродсодержащего сырья: каменного и бурого угля, кокса, торфа, древесины, лигнина и др. путем их карбонизации (пиролиза) и активации (газификации), способствующих формированию структуры адсорбирующих пор [4]. Сорбированный гербицид удерживается в пористой структуре активного угля и таким образом теряет свою подвижность, что резко ограничивает его миграцию и токсическое действие.

Цель данной работы заключалась в представлении концепции управления риском загрязнения поверхностных и подземных водоисточников из почвы гербицидом 2,4-Д, разработанной с использованием системного анализа как метода риск-менеджмента, а также результатов лабораторных исследований сорбционной способности активных углей по отношению к данному химическому веществу.

1. Концепция управления риском загрязнения водоисточников из почвы гербицидом 2,4-Д

Как известно, 2,4-Д как гербицид анионного типа относительно легко мигрирует в почве и вместе с фильтрующимися атмосферными осадками, а также поливными и поверхностными водами поступает в подземные воды [5, 6]. Миграция 2,4-Д в почве происходит благодаря ее жидкой фазе и, в частности, свободной несвязанной части, представленной капиллярной

и гравитационной влагой [7]. Здесь под капиллярной влагой понимается вода, удерживаемая в почве силами поверхностного натяжения, а под гравитационной влагой подразумевается вода, которая может содержаться в почве сверх той, которая удерживается капиллярными силами. При этом гравитационная влага находится в почве под влиянием силы тяжести и стекает вниз, если ее не задерживает наличие водоупорного слоя. Соответственно этому гравитационную влагу подразделяют на просачивающуюся и грунтовую воду. Просачивающаяся вода появляется в почве после дождя, таяния снега или полива и содержится в почве недолго. Над водоупорным слоем гравитационная влага накапливается, превращаясь в грунтовую воду.

Что касается анализа содержания 2,4-Д в жидкой фазе почвы, то из известных методов ее выделения из почвы (отпрессовыванием, центрифугированием, сжатым газом и замещающей жидкостью) наиболее целесообразным с практической точки зрения является извлечение жидкой фазы посредством центрифугирования. Для этой цели используется специальная пробирка, состоящая из двух частей, в которой жидкая фаза почвы в результате центрифугирования, т. е. под действием центробежных сил собирается в отвинчивающемся приемнике, отделенном от верхней части пробирки с почвой дырчатой пластиной с бумажным фильтром [8]. Получаемая при этом жидкая фаза почвы оказывается достаточно чистой, чтобы использовать для прямого анализа в ней содержания 2,4-Д.

Между тем одним из наиболее эффективных приемов иммобилизации гербицида в загрязненной почве для максимально возможного предотвращения его миграции в поверхностные и подземные водоисточники является внесение на загрязненный участок активных углей, т. е. микропористых адсорбентов, содержащих развитую систему микропор (эквивалентный радиус $r < 0,6$ — $0,7$ нм) и супермикропор ($0,6$ — $0,7 < r < 1,5$ — $1,6$ нм) [4]. Микропоры и супермикропоры являются собственно адсорбирующими порами, и они имеют определяющее значение для адсорбции химических веществ. Установлено, что при внесении в почву активного угля в виде зерен, порошка или суспензии происходит достаточно быстрый переход гербицида из жидкой фазы почвы в сорбированное состояние [9]. Что касается использования активных углей непосредственно в полевых условиях на загрязненном гербицидом участке, то наиболее типичными приемами применения активных углей являются

поверхностное нанесение водной суспензии порошкообразного угля (размер частиц менее 100 мкм) с помощью опрыскивателей или полидисперсного угля (размер частиц 0,1—5,0 мм) на загрязненный участок с помощью туковывсевающих аппаратов-сеялок.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы и методы исследований

Лабораторные исследования проводили с репрезентативным образцом легкосуглинистой лугово-аллювиальной почвы ($C_{\text{общ}}$ 1,0%, $pH_{\text{вод}}$ 7,9) из правобережья р. Оки (Московская область). Загрязнение почвы в результате ошибочных передозировок или аварийных ситуаций имитировали путем внесения в нее водного раствора гербицида 2,4-Д в форме калийной соли ($C_6H_3Cl_2OCH_2COOK$) в концентрации 0,36 г/л или 0,1 г/кг почвы. Изучали сорбцию данного вещества двумя марками активных углей — ОПАТУ (обугленный порошкообразный активный торфяной уголь) и АЛП (активный лигнинный порошкообразный), вносимых в загрязненную почву в количествах 1 и 10 г/кг (табл.). Пробы почвы (50 г) в чашках Петри, увлажненные водным раствором 2,4-Д (до 70% от полной влагоемкости) и перемешанные с активными углями, инкубировали в термостате при температуре 30 °С в течение 3 сут. Здесь под полной влагоемкостью понимается то наибольшее количество влаги, которое содержится в почве при полном насыщении всех ее пор. Эффект сорбции 2,4-Д активными углями оценивали по содержанию данного вещества в жидкой фазе почвы, получаемой центрифугированием (15 000 об/мин, 10 мин) влажной почвы с помощью специальных дюралюминиевых пробирок, изготовленных по схеме, приведенной в работе [8]. Содержание гербицида в жидкой фазе анализировали методом жидкостной хроматографии высокого давления (40 бар или $40 \cdot 10^6$ дин/см²) на приборе LIQUORUMP 312/1 (UV-ДЕТЕКТОР 308) при длине волны $\lambda = 280$ нм. В качестве подвижной фазы исполь-

зовали смесь метанола, воды и уксусной кислоты — $CH_3OH:H_2O:CH_3COOH$ при соотношении 160:90:1. Идентификацию 2,4-Д в пробе осуществляли по времени удерживания данного вещества, равному 2,9 мин.

2.2. Результаты исследований

Результаты исследований показали, что при внесении активных углей содержание гербицида 2,4-Д в жидкой фазе почвы на 3-и сут. оказалось на 1—2 порядка меньше (0,1—8,6% от исходной концентрации), чем в контрольном варианте, без внесения активных углей (70,1% от исходной концентрации), как результат сорбции данного вещества (рисунок). Определяющим

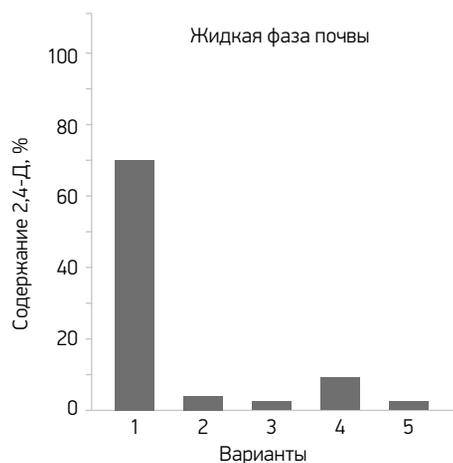


Рисунок. Содержание гербицида 2,4-Д в жидкой фазе почвы (в % от исходной концентрации) на 3-и сутки после внесения активных углей (ОПАТУ и АЛП).

Обозначения: 1 — 2,4-Д (0,1 г/кг) без активных углей; 2 — 2,4-Д (0,1 г/кг) + ОПАТУ (1 г/кг); 3 — 2,4-Д (0,1 г/кг) + ОПАТУ (10 г/кг); 4 — 2,4-Д (0,1 г/кг) + АЛП (1 г/кг); 5 — 2,4-Д (0,1 г/кг) + АЛП (10 г/кг)

Figure. Content of herbicide 2,4-D in liquid phase of soil (% from initial concentration) on 3 day after application of active coals (OPATU and ALP). Designations: 1 — 2,4-D (0.1 g/kg) without active coals; 2 — 2,4-D (0.1 g/kg) + OPATU (1 g/kg); 3 — 2,4-D (0.1 g/kg) + OPATU (10 g/kg); 4 — 2,4-D (0.1 g/kg) + ALP (1 g/kg); 5 — 2,4-D (0.1 g/kg) + ALP (10 g/kg)

Таблица. Характеристика активных углей

Table. Characteristic of active coals

Марка активного угля — технические условия (ТУ)	Степень активации, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	В том числе объем микропор, см ³ /г
ОПАТУ — ТУ 6-16-25-20-89	0,45	0,80	0,40
АЛП — ТУ 6-17-343-92	0,33	1,36	0,20

фактором этого процесса являются микропоры активных углей как собственно адсорбирующие поры, от которых зависит поглощение гербицида. Известно, что в практике детоксикации почв, загрязненных гербицидами, используются активные угли с объемом микропор не ниже 0,2—0,3 см³/г, чему соответствуют показатели испытуемых в нашей работе марок углей — ОПАТУ и АЛП, равные 0,40 и 0,20 см³/г [9]. Последующее высвобождение гербицида из сорбированного состояния, т. е. десорбция, представляет собой процесс, растянутый во времени, когда вещество выделяется постепенно в очень малых количествах, так что почвенные микроорганизмы в ходе этого процесса успевают его разлагать до нетоксичных соединений и аниона, таких как СО₂, Н₂О и СГ.

Что касается более медленной убыли содержания 2,4-Д в контрольном варианте, без внесения активных углей (за 3-е сут. всего 30% от исходной концентрации), по сравнению с вариантами с внесением активных углей, то она связана с участием микроорганизмов в разложении данного гербицида в жидкой фазе почвы. Этот процесс начинается путем развития, прежде всего, достаточно многочисленной популяции микроорганизмов и их ферментативной адаптации к химическому веществу и занимает определенное время [10]. В числе этих микроорганизмов, участвующих в разложении 2,4-Д до нетоксичных соединений, находятся бактерии из родов *Pseudomonas*, *Mycoplana*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Corynebacterium*, *Arthrobacter*, *Sporocytophaga*, а также актиномицеты из родов *Nocardia* и *Streptomyces*.

В целом проведенные исследования убедительно подтверждают возможность оперативного проведения иммобилизации гербицида в загрязненной почве с помощью активных углей, что позволяет избежать риск миграции 2,4-Д с фильтрующимися атмосферными осадками или поливными водами в поверхностные и подземные водоисточники. Результаты исследований полностью подтверждают выше представленную концепцию управления риском (риск-менеджмента) химического загрязнения водоисточников из почвы, разработанную с использованием метода системного анализа [11].

Заключение

Таким образом, результаты эксперимента в лабораторных условиях позволили оперативно оценить эффективность использования активных углей на загрязненной гербицидом 2,4-Д почве, что позволяет

предотвратить миграцию данного химического вещества в поверхностные и подземные водоисточники благодаря его иммобилизации. Подобного рода исследования имеют важное практическое значение для рационального использования активных углей с учетом их марок и доз при детоксикации загрязненных гербицидами почв в полевых условиях. О широких перспективах применения активных углей в гидроэкологии свидетельствует тот факт, что активные угли являются эффективным средством не только при иммобилизации химических веществ в загрязненной почве, но и при очистке от них питьевой воды, производимой, в частности, путем установки дополнительных адсорберов с активным углем за слоем кварцевого песка на станциях водоподготовки или замены кварцевого песка на активный уголь, что значительно упрощает конечную стадию этого процесса [12].

Литература [References]

1. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н. Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985. 352 с. [Melnikov N. N., Novozhilov K. V., Belan S. R., Pylova T. N. Reference book on pesticides. Moscow: Khimiya. 1985. 352 p. (Russia)]
2. Рахманова Т. В., Самсонов Д. П., Первунина Р. И., Кирюхин В. П. Определение содержания 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксина в некоторых пестицидах // Агрохимия. 1991. №7. С. 114—117. [Rakhmanova T. V., Samsunov D. P., Pervunina R. I., Kiriukhin V. P. Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxine content in some pesticides // Agrochemistry. 1991. No. 7. P. 114—117. (Russia)]
3. Ключев Н. А., Бродский Е. С., Жильников В. Г., Бочаров В. В. Определение тетрахлордibenzo-*p*-диоксинов и тетрахлордibenзофуранов в гербициде 2,4-Д // Доклады Академии наук СССР. 1991. Т. 316. № 6. С. 1497—1501. [Kliuev N. A., Brodsky E. S., Zhilnikov V. G., Bocharov V. V. Determination of tetrachlorodibenzo-*p*-dioxines and tetrachlorodibenzofurans in herbicide 2,4-D // Reports of Academy of Sciences of the USSR. 1991. V. 316. No. 6. P. 1497—1501. (Russia)]
4. Лимонов Н. В., Олонцев В. Ф., Глушанков С. Л., Пепеляев Ю. Г. Физико-химические исследования углеродсодержащих материалов — основа технологии углеродных сорбентов // Российский химический журнал. 1995. Т. XXXIX. № 6. С. 104—110. [Limonov N. V., Olontsev V. F., Glushankov S. L., Pepelyaev Iu. G. Physicochemical researches of carbon containing materials — base of carbon sorbents technology // Russian chemical journal. 1995. V. XXXIX. No. 6. P. 104—110. (Russia)]

5. Гольдберг В.М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1984. 262 с. [Goldberg V.M., Gazda S. Hydrogeological bases of underground waters protection from contamination. Moscow: Nedra. 1984. 262 p. (Russia)]
6. Абдрахманов Р.Ф., Бурячок О.В., Бахтияров С.А. Геохимия подземных вод урбанизированных территорий // Вода: химия и экология. 2011. №10. С. 64—69. [Abdrakhmanov R.F., Buryachok O.V., Bakhtiarov S.A. Geochemistry of underground waters in urbanized areas // Water: chemistry and ecology. 2011. №10. с. 64—69. (Russia)]
7. Возбуждая А.Е. Химия почвы. М.: Высшая школа, 1968. 428 с. [Vozbutskaya A.E. Chemistry of soil. Moscow: Vyshaya Shkola. 1968. 428 p. (Russia)]
8. Комарова Н.А. Методы выделения почвенных растворов // Физико-химические методы исследования почв. М.: Наука, 1968. С. 7—31. [Komarova N.A. Methods of soil solutions extraction // In: Physicochemical methods of soil researches. Moscow: Nauka. P. 7—31. (Russia)]
9. Мухин В.М., Дубоносов В.Т., Шмелев С.И. Применение активных углей для детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов // Российский химический журнал. 1995. Т. XXXIX. №6. С. 135—138. [Mukhin V.M., Dubonosov V.T., Shmelev S.I. Application of active coals for detoxication of soils contaminated by pesticide remains // Russian chemical journal. 1995. V. XXXIX. No. 6. P. 135—138. (Russia)]
10. Лус М. Феноксикалкарбоновые кислоты // Разложение гербицидов. М.: Мир, 1971. С. 9—56. [Lus M. Phenoxyalkylcarbonic acids // In: Herbicide degradation. Moscow: Mir. 1971. P. 9—56. (Russia)]
11. Башкин В.Н. Системный анализ как метод риск-менеджмента // Проблемы анализа риска. Т. 13. 2016. №5. С. 4—5. [Bashkin V.N. System analysis as method of risk-management // Issues of Risk Analysis. Vol. 13. 2016. No. 5. P. 4—5. (Russia)] <https://doi.org/10.32686/1812-5220-2016-13-5-4-5>
12. Мухин В.М., Учанов П.В. Получение активного угля на основе антрацита. Исследование его пористости и адсорбционных свойств // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII. №9. С. 35—40. [Mukhin V.M., Uchanov P.V. Receiving of active coal on anthracite base. Research of its porosity and adsorptive properties // Achievements in chemistry and chemical technology. 2013. Vol. XXVII. No. 9. P. 35—40. (Russia)]

Сведения об авторах

Хоробрых Румия Рауфовна: кандидат географических наук, научный сотрудник Института фундаментальных проблем биологии РАН (ФГБУН ФИЦ ПНЦБИ РАН)

Количество публикаций: 80

Область научных интересов: геоэкология и биогеохимия

Контактная информация:

Адрес: 142290, Россия, Московская область, г. Пущино, ул. Институтская, д. 2

Тел.: +7 (4967) 33-14-53

E-mail: rumiya-kh@rambler.ru

Галиулин Рауф Валиевич: доктор географических наук, ведущий научный сотрудник Института фундаментальных проблем биологии РАН (ФГБУН ФИЦ ПНЦБИ РАН)

Количество публикаций: 520

Область научных интересов: геоэкология и биогеохимия

Контактная информация:

Адрес: 142290, Россия, Московская область, г. Пущино, ул. Институтская, д. 2

Тел.: +7 (4967) 33-14-53

E-mail: galiulin-rauf@rambler.ru

Галиуллина Роза Адхамовна: научный сотрудник Института фундаментальных проблем биологии РАН (ФГБУН ФИЦ ПНЦБИ РАН)

Количество публикаций: 310

Область научных интересов: геоэкология и биогеохимия

Контактная информация:

Адрес: 142290, Россия, Московская область, г. Пущино, ул. Институтская, д. 2

Тел.: +7 (4967) 33-14-53

E-mail: rosa_g@rambler.ru

Башкин Владимир Николаевич: доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (ФГБУН ФИЦ ПНЦБИ РАН)

Количество публикаций: более 400

Область научных интересов: биогеохимия и геоэкология

Контактная информация:

Адрес: 142290, Россия, Московская область, г. Пущино, ул. Институтская, д. 2

Тел.: +7 (4967) 31-81-83

E-mail: vladimirschashkin@yandex.ru

Дата поступления: 26.06.2019

Дата принятия к публикации: 15.07.2019

Дата публикации: 28.02.2020

Came to edition: 26.06.2019

Date of acceptance to the publication: 15.07.2019

Date of publication: 28.02.2020