

# ОСОБЕННОСТИ разложения гербицида 2,4-Д в системе почва-вода-донные **ОТЛОЖЕНИЯ**

**Установлено более ускоренное разложение гербицида 2,4-Д (2,4-Дихлорфеноксисукусная кислота) в лугово-аллювиальной почве (пойма р. Ока, Московская область), чем в речных донных отложениях и отсутствие этого процесса в воде в течение длительного периода времени. Кратное загрязнение почвы и донных отложений не оказывало существенного влияния на скорость разложения 2,4-Д в этих средах. Разложение 2,4-Д в воде проявлялось только при наличии донных отложений и оно усиливалось при уменьшении соотношения вода:донные отложения.**



## Введение

При обработке посевов пестицидами, как химическими средствами защиты растений, определенная их часть попадает на почву. При этом не исключается возможность миграции пестицида внутрипочвенным или поверхностным стоком в растворенной, эмульгированной или сорбированной на почвенных частицах форме и поступления в воду и донные отложения близлежащей реки. Следует отметить, что в проточной воде осаждение сорбированной формы пестицидов в донных отложениях выражено слабо. Иное положение складывается при замедленном течении, когда начинают формироваться обширные зоны заиления и когда пестициды, находящиеся в сорбированном состоянии на взвешенных частицах, выводятся из толщи воды и вследствие седиментации оседают на дно и накапливаются. В этой связи, для представления риска применения пестицида в водосборной площади, важное геоэкологическое значение имеет оценка разложения данного вещества в системе почва-вода-донные отложения как свидетельство ее самоочищающей способности. Однако оперативное получение такой информации возможно только в лабораторных условиях, позволяющих моделировать оптимальные условия разложения пестицида в исследуемых средах и коррект-

**Р.В. Галиулин\***,  
доктор географических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональной экологии, Учреждение Российской академии наук Институт фундаментальных проблем биологии РАН (ИФПБ РАН)

**Р.А. Галиулина**,  
научный сотрудник лаборатории функциональной экологии, Учреждение Российской академии наук Институт фундаментальных проблем биологии РАН (ИФПБ РАН)

но вычленять действие отдельных факторов на этот процесс.

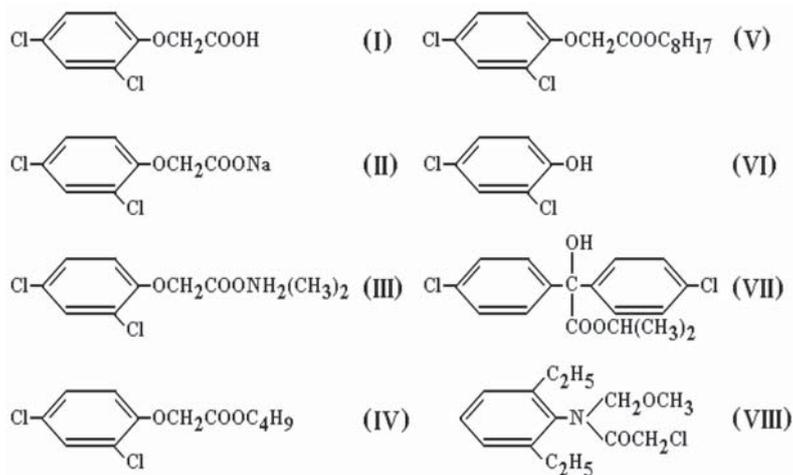
Основная цель настоящей работы состояла в оценке особенностей разложения гербицида 2,4-Д (2,4-Дихлорфеноксисукусная кислота) в системе почва-вода-донные отложения в лабораторных условиях (рис. 1).

Известно, что данный гербицид в форме эфиров и диметиламинной соли, а также в комбинации с другими препаратами применяется для борьбы с нежелательной растительностью на различных сельскохозяйственных (зерновых, кормовых, масличных, эфирномасличных) культурах [1].

## Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследований были выбраны лугово-аллювиальная почва (пойма р. Ока, Московская область), вода и донные отложения р. Ока, где последние с геохимической точки зрения представляют собой органо-минеральные образования. В первом опыте исследовали разложение 2,4-Д отдельно в почве, донных отложениях и речной воде при внесении вещества соответственно в дозах 50, 50 мг/кг

\* Адрес для корреспонденции: [galiulin-rauf@rambler.ru](mailto:galiulin-rauf@rambler.ru)



**Рис. 1.** Пестициды: I – 2,4-Дихлорфеноксисукусная кислота (2,4-Д); II – Натриевая соль 2,4-Д (агрион); III – Диметиламиновая соль 2,4-Д (2,4-ДМА); IV – Бутиловый эфир 2,4-Д (бутапон); V – Октиловый эфир 2,4-Д (октапон); VI – 2,4-Дихлорфенол (2,4-ДХФ, метаболит 2,4-Д); VII – Изопропиловый эфир 4,4'-Дихлорбензиловой кислоты (хлорбензилат); VIII – N-Метоксиметил-2,6-ди(этил)хлорацетанилид (алахлор).

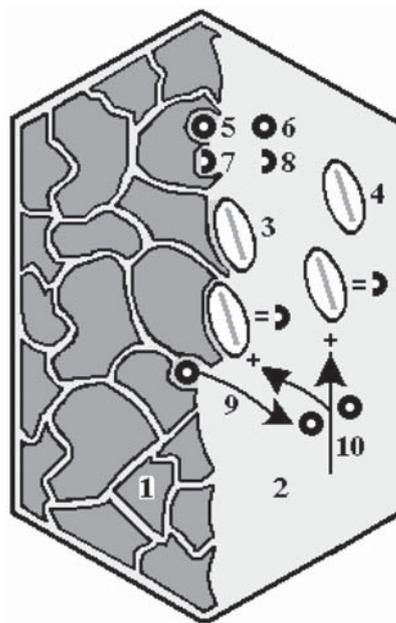
и 10 и 50 мг/л. Образцы почвы и донных отложений при влажности 100% капиллярной влагоемкости и температуре 28°C инкубировали в чашках Петри, а пробы воды здесь и далее – в колбах Эрленмейера. Во втором опыте изучали влияние кратного загрязнения почвы и донных отложений гербицидом в дозе 50 мг/кг на скорость его разложения. И наконец, в третьем опыте оценивали разложение 2,4-Д в дозе 50 мг/л в воде с добавлением в нее донных отложений в соотношении 10:1, 5:1, 1:1, и 0,4:1. В определенные сроки анализа из почвы и донных отложений методом центрифугирования извлекали их жидкую фазу (капиллярную влагу) и вместе с пробами воды определяли в них содержание 2,4-Д на жидкостном хроматографе высокого давления LIQUOPUMP 312/1 с UV ДЕТЕКТОР 308. Константу скорости разложения ( $k$ ) 2,4-Д в различных средах рассчитывали по формуле  $k = (\ln y_0/y)/t$ , где  $y_0$  – исходное содержание вещества,  $y$  – содержание вещества за время  $t$ .

## Результаты и их обсуждение

**И**звестно, что процесс разложения 2,4-Д в почве или донных отложениях характеризуется периодом, представляющим собой время, необходимое для развития в среде достаточно многочисленной популяции специфических микроорганизмов, разлагающих гербицид и когда концентрация вещества существенно не меняется [2].

После этого наступает стадия быстрого разложения гербицида, что связано с приобретением микроорганизмами способности использовать данное вещество в качестве субстрата, т.е. питательной среды для их роста. При этом микробиологическое разложение вещества происходит в жидкой фазе, где вещество уже находится или переходит в нее в результате десорбции из поглощенного твердой фазой состояния (рис. 2). Десорбцию вещества инициирует уменьшение его концентрации в жидкой фазе в результате разложения. Следует также отметить, что наиболее доступной для микроорганизмов является та часть пестицида, которая находится в капиллярной влаге, так как развитие клеток в почвах и донных отложениях проходит именно в капиллярах, заполненных водным раствором.

В первом опыте было установлено, что разложение 2,4-Д происходит быстрее в почве, чем в речных донных отложениях. Соответствующие значения константы скорости разложения вещества составили для почвы 0,803(0,747-0,841) и донных отложений 0,522(0,497-0,559) сут<sup>-1</sup>. Эти различия в разложении 2,4-Д при практически одинаковых физико-химических свойствах почвы и донных отложений (рН 7,9-8,0, содержание  $C_{\text{общ}}$  3,3-3,7% и ила, т.е. частиц размером



**Рис. 2.** Микробиологическое разложение гербицида 2,4-Д (2,4-Дихлорфеноксисукусная кислота) в почве и донных отложениях. 1 – Твердая фаза; 2 – жидкая фаза (капиллярная влага); 3 – адгезированная бактерия; 4 – бактерия в жидкой фазе; 5 – сорбированный гербицид; 6 – гербицид в жидкой фазе; 7 – сорбированный метаболит гербицида 2,4-ДХФ (2,4-Дихлорфенол); 8 – метаболит гербицида 2,4-ДХФ в жидкой фазе; 9 – десорбция гербицида; 10 – разложение гербицида.



<0,001 мм, 10,5-11,6%) можно объяснить относительной меньшей численностью в последних специфических микроорганизмов, приводящих к разложению вещества через 2,4-Дихлорфенол (2,4-ДХФ) и далее до диоксида углерода, воды и хлор-иона [2]. Образование 2,4-ДХФ из 2,4-Д наблюдалось и в ходе наших опытов, когда концентрация данного метаболита в жидкой фазе неуклонно возрастала с убылью содержания самого гербицида.

Между тем разложение 2,4-Д в речной воде за длительный период времени (>100 сут) не происходило. Это согласуется с классификацией по персистентности пестицидов в водной среде, по которой исследуемое вещество отнесено к высокостабильным соединениям [3]. Об опасности загрязнения водной среды 2,4-Д свидетельствуют санитарно-гигиенические нормативы, разработанные для данного гербицида. Так, предельно допустимые концентрации (ПДК) для диметиламинной и натриевой солей и бутилового эфира 2,4-Д в воде, составляют соответственно 0,2 и 1,0 и 0,5 мг/л [4, 5]. Концентрации веществ, вызывающие гибель 50% рыбы (СК<sub>50</sub>) при заданной экспозиции для 2,4-Д, а также диметиламинной соли, бутилового и октилового эфиров 2,4-Д (эфирные формы в пересчете на кислоту) были соответственно 0,35-5,2 мг/л (при экспозиции 96 ч), 19,0 мг/л (при экспозиции 24 ч), 2,5 мг/л (при экспозиции 24 ч) и 2,0 мг/л (при экспозиции 48 ч).

Результаты второго опыта показали, что кратная обработка почвы и донных отложений 2,4-Д существенно не снижала самоочищающую способность этих сред. Так, значения константы скорости разложения при второй и третьей обработке гербицидом для почвы составили соответственно 0,646(0,646-0,646) и 0,744(0,719-0,756) сут<sup>-1</sup>,

для донных отложений – 0,383(0,378-0,393) и 0,434(0,409-0,468) сут<sup>-1</sup>. Как видно из этих показателей скорость разложения гербицида в донных отложениях при кратном загрязнении по-прежнему была ниже, чем в почве. В целом, отсутствие значительных изменений в самоочищающей способности этих сред от 2,4-Д можно связать с адаптацией специфических микроорганизмов к веществу. Предполагается, что этот феномен, выражаемый через увеличение численности микроорганизмов, разлагающих 2,4-Д, достигается трансмиссией плазмид (внехромосомных элементов дезоксирибонуклеиновой кислоты), содержащих генетическую информацию, необходимую для процесса разложения гербицида [6]. Так, в частности у штамма (чистой культуры) *Alcaligenas paradoxus*, характеризующегося ярко выраженной способностью разлагать 2,4-Д, была обнаружена трансмиссивная плаزمида рJP4, несущая генетическую информацию, которая обеспечивала осуществление процесса разложения гербицида.

В третьем опыте было установлено, что самоочищающая способность воды начинает проявляться только в присутствии донных отложений и за относительно короткий промежуток времени, составляющий не более 3 сут. При этом самоочищающая способность усиливается с сужением соотношения вода:донные отложения (10:1, 5:1, 1:1, 0,4:1). Значения константы скорости разложения 2,4-Д для соответствующих соотношений составляли 0,010 (0,007-0,014), 0,011 (0,005-0,016), 0,041 (0,036-0,047) и 0,522 (0,497-0,559) сут<sup>-1</sup>, т.е. чем ближе по колонке водного объекта к донным отложениям, тем интенсивнее идет процесс разложения гербицида. Значимая роль донных отложений в самоочищающей способности водной среды объясняется тем, что их микроорганизмы по сравнению с обитателями водной толщи являются автохтонными, т.е. типичными и постоянными обитателями и более адаптированными к условиям водного объекта, чем последние. При этом концентрация микроорганизмов в донных отложениях, обычно на 2-4 порядка выше, чем в воде и поэтому осуществляемые ими процессы разложения гербицида протекают интенсивнее.

Существенное влияние донных отложений на самоочищающую способность водной среды от пестицидов было установлено ранее и другими исследователями. Так, в модельных опытах [7] добавление донных отложений в воду из р. Авон (Западная Австралия) также увеличивало скорость разложения 2,4-Д. Разложение акарицида хлорбензилата, применяемого для борьбы с рас-

тительными клещами, в воде из озер Кейюга и Сенека (штат Нью-Йорк, США), происходило только в присутствии донных отложений [8]. Содержание гербицида алаchlора начинало снижаться в воде из р. Олона (Италия) также при добавлении донных отложений [9].

## Заключение

Таким образом, особенности разложения гербицида 2,4-Д в системе почва–вода–донные отложения заключаются в том, что вода является слабым звеном самоочищающей способности данной системы, так как разложение вещества не происходит в течение длительного периода времени даже при оптимальном режиме температуры. Поэтому при использовании 2,4-Д как химического средства защиты растений на склоновых территориях или вблизи водных объектов важно учитывать факт возрастания риска миграции вещества в системе почва–вода–донные отложения. В качестве основной профилактической меры, позволяющей уменьшить риск попадания гербицида в водные объекты, прежде всего, является запрещение его применения перед дождем или во время дождя. Для максимально возможного предотвращения поступления загрязненных гербицидом ливневых вод с сельскохозяйственных полей в водные объекты рекомендуется их прибрежные участки обваловывать, одерновывать или обсаживать кустарником.

## Ключевые слова:

почва,  
речная вода,  
донные отложения,  
гербицид 2,4-Д,  
скорость разложения

## Литература

1. Список пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. 2010 год. Справочное издание. 804 с.
2. Лус М. Феноксилкарбонные кислоты // Разложение гербицидов. М.: Мир. 1971. С. 9-56.
3. Врочинский К.К. Стабильность пестицидов в воде // Химия в сельском хозяйстве. 1981. № 10. С. 43-45.
4. Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985. 352 с.
5. Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. М. 1993. 142 с.
6. Чкаников Д.И. Поведение 2,4-Д и других хлорфеноксикислот в почве // Агрехимия. 1983. № 12. С. 111-123.
7. Nesbitt H.J., Watson J.R. Degradation of the herbicide 2,4-D in river water - II. The role of suspended sediment, nutrients and water temperature // Water Research. 1980. V. 14. № 12. P. 1689-1694.
8. Wang Y.-S., Madsen E.L., Alexander M. Microbial degradation by mineralization or cometabolism determined by chemical concentration and environment // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 1985. V. 33. № 3. P. 495-499.
9. Galassi S., Provini A., Mangiapan S., Benfenati E. Alachlor and its metabolites in surface water // Chemosphere. 1996. V. 32. № 2. P. 229-237.



R.V. Galiulin, R.A. Galiulina

## 2,4-D HERBICIDE DEGRADATION IN SOIL-WATER-BOTTOM SEDIMENT SYSTEM

Degradation of 2,4-D herbicide is proved to be more effective in meadow-alluvial soil (floodplain of the Oka river, Moscow region), than in river bottom sediments. The degradation process doesn't take place in water body through long

period of time. Multiple pollution of soil and bottom sediments did not render essential influence on rate of 2,4-D degradation. Degradation of 2,4-D in water was shown only in the presence of bottom sediments and it amplified at

narrowing water/bottom sediments correlation.

**Key words:** soil, river water, bottom sediments, 2,4-D herbicide, degradation rate