

ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЕРБИЦИДОВ В ПОЧВЕ

Светлана Арсеньевна Степанова

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плахотного, 10, кандидат технических наук, доцент кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии, тел. (913)795-97-03, e-mail:svetlana.himiya@mail.ru

Галина Вячеславна Симонова

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плахотного, 10, кандидат технических наук, доцент кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии, тел. (913)724-67-47, e-mail: simgal@list.ru

Статья посвящена оценке изменения концентрации гербицидов в почве, исследованию эффективности разных методов разложения внесённых в почву удобрений и анализу факторов, участвующих в этом процессе. В большинстве случаев, гербициды являются трудно разложимыми соединениями, у которых по назначению используется только от 4–5 % внесённого вещества, а остальная масса сохраняется в почве, переходя из неё в другие системы (траву, природные источники воды), создавая сложные экологические проблемы. Для исследования использовали гербицид «Торнадо», содержащий 45,5 % (по массе) глифосата. Рассмотрено как естественное, так и искусственное разложение примесей. Количественные измерения проведены методом обратного титрования. Изменение концентрации гербицида оценивалось по изменению концентрации окислителя. Количество остаточного перманганата в почве определялось титрованием раствором щавелевой кислоты известной концентрации. Показано, что наиболее эффективна очистка почвы, загрязнённой избытком гербицида, с помощью искусственного окисления.

Ключевые слова: загрязнение почвы, гербициды, разложение гербицидов, естественное окисление, искусственное окисление.

ASSESSMENT OF CHANGES IN THE CONCENTRATION OF HERBICIDES IN THE SOIL

Svetlana A. Stepanova

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, Ph. D., Associate Professor Department of Special-purpose Devices, Innovatics and Metrology, phone (913)795-97-03, e-mail: svetlana.himiya@mail.ru

Galina V. Simonova

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, Ph. D., Associate Professor Department of Special-purpose Devices, Innovatics and Metrology, phone: (913)724-6747, e-mail: simgal@list.ru

The article is devoted to the assessment of changes in the concentration of herbicides in the soil, the study the effectiveness of different methods of decomposition fertilizers introduced into the soil, and the analysis factors involved in this process. In most cases, herbicides are difficult for decompose compounds, for which only 4-5% of the introduced substance is used for its intended purpose, and the rest of the mass is stored in the soil, passing from it to other systems (grass, natural water sources),

creating complex ecological Problems. For research, the Tornado herbicide containing 45.5% (by weight) glyphosate was used. Both natural and artificial decomposition of impurities are considered. Quantitative measurements were carried out by the method of back titration. The amount of residual permanganate in the soil determined the titration by a solution of oxalic acid with a known concentration. It is shown, that artificial oxidation of soil contaminated with excess herbicide is most efficient.

Key words: soil pollution, herbicides, decomposition of herbicides, natural light, artificial oxidation.

Введение

Гербициды начали использоваться с начала XX века в качестве веществ, уничтожающих сорняки и позволяющих повышать урожайность. В 1929 году появилась статья в журнале «Известия Академии наук», предупреждающая, что наряду с положительными свойствами гербицидов возможно их отрицательное воздействие на экосистемы. Но после Второй мировой войны, когда почти весь мир испытывал дефицит продовольствия, гербициды широко вошли в сельскохозяйственную практику. В настоящее время известно около 1000 веществ, которые относятся к классу гербицидов, примерно 140 из них применяются для уничтожения сорняков.

Методы и материалы

Гербициды – весьма обширный класс соединений, задача которых не допустить возможность развития растений определенного вида. По форме взаимодействия с растениями они подразделяются на две группы:

- неизбирательного (сплошного) действия, т.е. действующие на все растения которые оказались на обработанной территории;
- селективного (избирательного) действия, т.е. уничтожающие только определённые виды растений.

Именно селективные препараты используются для уничтожения конкретных видов растений, например, сорняков.

Применение гербицидов предполагает, что через некоторое время, после уничтожения нежелательной растительности, препарат самопроизвольно разрушится, а продукты его разложения будут безвредны, а иногда и полезны. Однако, в большинстве случаев, гербициды являются трудно разложимыми соединениями, у которых по назначению используется только от 4 – 5 % внесённого вещества, а остальная масса сохраняется в почве, переходя из неё в другие системы (траву, природные источники воды), создавая сложные экологические проблемы [1, 2, 3]. Продолжительность сохранности гербицида в почве зависит от разных факторов:

- состава гербицида, по которому они подразделяются на малостойкие, сохраняющиеся в почве до 12 недель; среднестойкие, сохраняющиеся в почве до 18 месяцев, и устойчивые, сохраняющиеся в почве 2 года и более;
- характера почвы, её структуры, влажности, кислотности [1, 4, 5].

В Российской Федерации в настоящее время находятся в свободной продаже гербициды «Ураган», «Торнадо» и другие того же типа. Активным веществом этого класса препаратов является глифосат (глифосат-N, фосфонометил, глицин, $C_3H_8NO_5P$). Стойкость глифосата может изменяться в широких пределах, достоверной информации о времени сохранения препарата в почве нет. В зависимости от типа почвы, периоды полураспада указываются в широких пределах: от 3 до 140 дней [6, 7].

Гербициды данного класса соединений относят по опасности к классу средней опасности. Тем не менее, на упаковках данных гербицидов, находящихся в продаже, перечисляются жёсткие требования к соблюдению техники безопасности при работе с данными препаратами. Исследованиями Американской медицинской комиссии показано, что одинаково опасны как кратковременное активное воздействие гербицидов на организм человека, так и долгосрочные малые дозы, поступающие в организм, например, при пользовании лужайками и газонами, предварительно обработанными гербицидами для уничтожения сорняков на них. Американская медицинская комиссия приходит к выводу (и без того очевидному!), что наиболее опасно воздействие гербицидов на будущих матерей и детей, которые наиболее активно и пользуются данными газонами [8–11].

Почва, как любая экосистема, способна к самоочищению, в том числе, от гербицидов. Самоочищение почвы происходит за счёт:

- деятельности почвенных микроорганизмов;
- фотореакций под действием солнечного света;
- гидролиза под воздействием почвенной влаги [4].

В реальных условиях Сибири, в том числе Новосибирской области, не так уж редки малосолнечные, а также засушливые годы, когда естественное разложение гербицидов и их превращение в безвредные соединения – CO_2 , H_2O , NH_3 – затруднено. Имеются данные [12] о возможности искусственного разложения гербицидов. Этот метод – окисление, что вполне закономерно, т.к. органические вещества достаточно легко окисляются, превращаясь в более простые и безвредные соединения. Целью данной работы была оценка изменения концентрации гербицидов в почве при разных условиях разложения.

Для исследования использовали гербицид «Торнадо», содержащий 45,5 % (по массе) глифосата. Для проверки утверждения, что гербициды селективного действия уничтожают сорняки, но безопасны для полезных растений, был проведён эксперимент. В трёх кюветах были произведены посевы овса, культуры, устойчивой к загрязнителям. Почва в двух кюветах была обработана гербицидом согласно норме, указанной в инструкции по применению данного препарата – $0,3 \text{ г/м}^3$ почвы, в третьей кювете почва обработке не подвергалась. В кюветах с почвой, обработанной гербицидом, всхожесть овса была подавлена, что позволило сделать вывод об опасном влиянии гербицида и на полезные растения. В качестве окислителя был выбран перманганат калия ($KMnO_4$), являющийся не только сильным окислителем, но и носителем двух необходимых растениям микроэлементов калий (K) и марганец (Mn).

Образцы почвы, обработанные гербицидом, подверглись двум видам обработки: естественному освещению (кювета была помещена на окне, обращённом на юг), окислению раствором перманганата калия. Длительность обработки – месяц.

Остаточный углерод в пробах почвы определялся методом обратного титрования [3]. Гербициды – сложные вещества, глифосат в которых является только основой, и не поддаются определению непосредственным (прямым) титрованием из-за отсутствия индивидуальных титрантов, способных к качественным реакциям с глифосатом. Отсюда возникла необходимость использовать более сложный метод обратного титрования, как это описано ниже.

Почва в обеих кюветах была обработана заведомо избыточным количеством раствора перманганата калия. Изменение концентрации гербицида оценивалось по изменению концентрации окислителя. Количество остаточного перманганата в почве определялось титрованием раствором щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ известной концентрации.

Результаты

По объёму кислоты, пошедшей на титрование почвы после той и другой обработки, были рассчитаны массы остатков перманганата калия. По разности масс внесённого в образцы почвы окислителя и его остатков после месячной обработки почвы были рассчитаны массы гербицида, оставшегося в почве после обработки освещением и окислением. Одновременно был проведён «глухой» опыт: по той же методике определено содержание органического углерода в образце почвы, обработанной гербицидом, не подверженном разложению. Оценка эффективности разложения гербицида приведена в таблице.

Обработка почвы	Содержание органического углерода после обработки, г	Доля разложившегося органического углерода, % (масс.)
Естественное освещение	0,75	25
Окисление перманганатом калия	0,45	55
«Глухой» опыт	1,0	–

Обсуждение

Считаем, что изменение количества органического углерода в образцах почв следует отнести за счёт разложившегося гербицида. При обсуждении результатов работы было обращено внимание на большую разницу разложившегося гербицида в результате двух видов обработки. Полагаем причину такого расхождения в том, что работа проведена зимой, в феврале месяце, при недо-

статке солнечного света. Отсюда следует вывод, что и при недостатке солнечного света окисление тоже наблюдается. Наиболее эффективно для удаления излишка гербицидов из почвы, как и предполагалось, оказалось воздействие перманганатом калия.

Заключение

Гербициды, необходимые для облегчения борьбы с сорняками и повышения урожайности, как доказано в настоящее время многими исследователями разных профилей и специальностей [7, 8, 10, 14], представляют серьёзную опасность для биоэкосистем и человека в том числе поэтому требуют разумного применения. Гербициды выпускаются в самых разных видах, в любом случае возникающие загрязнения требуют очистки [15–19].

Результаты данной работы показали, что с излишками гербицидов в почве достаточно просто бороться с помощью окислителя – перманганата калия, известного в быту под названием марганцовка. При восстановлении Mn^{+7} в Mn^{+2} , перманганат окисляет гербицид до безопасных соединений, таких как CO_2 , H_2O , NH_3 и других аналогичных простых веществ. Этот способ тем проще, что перманганат калия, как было сказано выше, содержит элементы калия и марганца, необходимые растениям. Многие дачники и фермеры широко используют этот препарат (концентрацией 0,05 моль/л) для полива растений. Такой же метод можно использовать и для устранения излишков гербицидов из почвы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 12.3.041-86. Система стандартов безопасности труда. Применение пестицидов для защиты растений. требования безопасности: межгосударственный стандарт. Введ.01.01.1987. – М.: Издательство стандартов ИПК, 2001. – 66 с.
2. Степанова С. А. Особенности разложения гербицида в почве // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2013. IX Междунар. науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2013»: сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 15–26 апреля 2013 г.). – Новосибирск : СГГА, 2013. Т. 1. – С. 192–194.
3. Онищенко Г. Г. Пестициды: защита для растений или отравы для окружающей среды? // Наука и жизнь. – 2003. – №3. – С.54–56.
4. Мартынов А. Н., Беляева Н. В., Григорьева О. И. Современные проблемы лесовыращивания. Химический и комплексный уход за лесом: учебное пособие. – СПб. : ЛТА, 2008. – 80 с.
5. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.
6. Кортэ Ф., Бахадир М., Клайн В., Лай Я. П. и др. Экологическая химия. – М.: Мир, 1997. – 402 с.
7. Рогозин М. Ю., Бекетова Е. А. Экологические последствия применения пестицидов в сельском хозяйстве // Молодой учёный, 2018. – № 25 (211). – С. 39-43.
8. ВОЗ/ СМИ, Остатки пестицидов в продуктах питания. – <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/pesticide-residues-in-food>
9. ВОЗ/ СМИ/ Вопросы здравоохранения / Международная программа по химической безопасности / Пестициды / Особо опасные пестициды. – https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/pesticides/ru/.

10. ВОЗ/ СММ/ Вопросы здравоохранения/ Воздействие химических веществ на здоровье/ Пестициды. <https://www.who.int/ipcs/assessment/ru/>.
11. Куликова Н. А., Лебедева Г. Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения: учебное пособие. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. – 152 с.
12. Лупанов А. Е., Бугаева С. К. Эффективность применения гербицидов на посевах проса // Вестник аграрной науки, 2017. – №2 – С. 20–25.
13. Вершинин В. И., Власова И. В. Никифорова И. А. Основы аналитической химии: учебное пособие. – Омск: ОмГУ, 2007. – 592 с.
14. Фёдоров Л. А., Яблоков А. В. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. – М.: Наука, 1999. – 461с.
15. Семёнов М. Ю. Биологическая очистка поверхностных сточных вод от органических загрязнений и соединений азота: дисс. канд. техн. наук: 05.23.04. – Москва, 2007. – 134 с.
16. Non-native Invasive Freshwater Plants – Technical Information [Электронный ресурс]: Washington State Department of Ecology. Archived from the original on 2017-11-15. Retrieved 21 November 2017. – Режим доступа: <http://plants.ifas.ufl.edu/manage/why-manage-plants>.
17. Хлебникова Е. П., Симонов Д. П. Исследование возможности использования цифровых снимков высокого разрешения для определения отражательных характеристик растительности // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2013. IX Междунар. науч. конгр. : Междунар. науч. конф. «Дистанционные методы зондирования Земли и фотограмметрия, мониторинг окружающей среды, геоэкология» : сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 15–26 апреля 2013 г.). – Новосибирск : СГГА, 2013. Т. 1. – С. 64–69.
18. Степанова С. А., Симонова Г. В. Водный гиацинт – природный очиститель воды // Вестник СГУГиТ. – 2019. – Т. 24, № 1. – С. 264–276.
19. Джакупова И. Б., Султангазиева Г. С., Божбанов А. Ж. Биологический метод очистки сточных вод XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего // Пензенский государственный технологический университет. – 2014. – № 1(17). – С. 113–117. 5. Коровин Н. В. Общая химия. – М.: Академия, 2011. – 496 с.

© С. А. Степанова, Г. В. Симонова, 2020