

Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее метаболита в почвах методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии после предварительного концентрирования с применением магнитного угля на основе рисовой шелухи

К.С. Сыпко^{1,2}, *А.С. Губин¹, П.Т. Суханов¹, А.А. Кушнир¹, И.Н. Пугачева¹

¹ ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Российская Федерация, 394036, Россия, г. Воронеж, пр. Революции, 19

² ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
355017, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1

*Адрес для переписки: Губин Александр Сергеевич, E-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в редакцию 28 декабря 2023 г., после доработки 03 февраля 2024 г.

Предложен способ определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и ее метаболита – 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) в почвах. 2,4-Д и 2,4ДХФ из почвы выделяли экстракцией раствором щелочи. Из экстракта аналиты извлекали с помощью сорбента на основе наночастиц магнетита и угля, полученного сжиганием рисовой шелухи, и десорбировали метанолом. В полученном концентрате 2,4-Д и 2,4-ДХФ переводили в метиловые эфиры и определяли их методом ГХ-МС. Пределы обнаружения 2,4-Д и 2,4-ДХФ составили соответственно 3.0 и 0.08 мкг/кг. В качестве реального объекта для анализа распределения гербицида «Балерина» (этилгексилэтиловый эфир 2,4-Д) и его продукта деградации выбран выщелоченный чернозем (граница Ставропольского и Краснодарского краев). Через день после внесения препарата концентрация 2,4-Д в поверхностном слое почвы составила 119 мкг/кг. Существенное влияние на продвижение 2,4-Д по почвенному профилю оказывает выпадение осадков. Наибольшее снижение концентрации 2,4-Д установлено между 3 и 10 днями после внесения препарата. Через месяц после применения гербицида концентрации 2,4-Д составили 31, 18 и 11 мкг/кг на глубинах 10, 30 и 50 см соответственно, в поверхностном слое почвы 2,4-Д не обнаружен. 2,4-ДХФ в детектируемых количествах присутствовал на 16 день после применения гербицида, его деградация протекает значительно медленнее 2,4-Д. Через 1.5 месяца концентрация 2,4-ДХФ составила 0.53, 0.45 и 0.22 мкг/кг на глубинах 10, 30 и 50 см соответственно. В этот же срок 2,4-Д по всему почвенному профилю не обнаружен.

Ключевые слова: определение, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, концентрирование, магнитные сорбенты, магнитный уголь, рисовая шелуха, почва.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 1, pp. 38-45

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.1.004

Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its metabolite in soils by gas chromatography-mass spectrometry after pre-concentration using magnetic charcoal based on rice husk

K.S. Sytko^{1,2}, *A.S. Gubin¹, P.T. Sukhanov¹, A.A. Kushnir¹, I.N. Pugacheva¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies,
19 Revolutsii Ave., Voronezh, 394036, Russian Federation

²North Caucasian Federal University,
1 Pushkina St., Stavropol, 355017, Russian Federation

*Corresponding author: Aleksander S. Gubin, E-mail: goubinne@mail.ru

Submitted 28 December 2023, received in revised form 03 February 2024

A method for determining 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and its metabolite 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) in soils is proposed. 2,4-D and 2,4-DCP were extracted from the soil by an alkali solution. The analytes were recovered from the extract using a sorbent based on magnetite nanoparticles and coal obtained by burning rice husk, and desorbed by methanol. 2,4-D and 2,4-DCP in the concentrate thus obtained were converted to methyl esters and determined using the GC-MS method. The quantification limit (LOQ) of 2,4-D and 2,4-DCP were 3.0 µg/kg and 0.08 µg/kg, respectively. Leached black soil (from the border of Stavropol and Krasnodar Territories) was selected as a real object for analyzing the distribution of the herbicide "Ballerina" (ethylhexyl ester of 2,4-D) and its degradation product. A day after applying the herbicide, the concentration of 2,4-D in the surface layer of the soil was 119 µg/kg. Atmospheric precipitation has a significant effect on motion of 2,4-D along the soil profile. The most significant decrease in the concentration of 2,4-D was observed between 3 and 10 days after application of the herbicide. A month after application of the herbicide, the concentration of 2,4-D was 31, 18 and 11 µg/kg at the depths of 10, 30 and 50 cm, respectively; no 2,4-D was detected in the surface soil layer. Detectable amounts of 2,4-DCP appeared on 16-th day after application of the herbicide; 2,4-DCP degrades much slower than 2,4-D. After 1.5 months, the concentration of 2,4-DCP was 0.53, 0.45 and 0.22 µg/kg at the depths of 10, 30 and 50 cm, respectively. At the same time, 2,4-D was not detected throughout the soil profile.

Keywords: determination, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, concentration, magnetic sorbents, magnetic carbon, rice husk, soil.

ВВЕДЕНИЕ

2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (**2,4-Д**) – один из наиболее распространенных пестицидов в РФ и мире [1], относится к синтетическим ауксинам, которые действуют в отношении широколиственных сорняков [2]. Для 2,4-Д установлены нормативы содержания в почвах на уровне 0.1 мг/кг [3]. Вследствие высокой токсичности 2,4-Д для биоты его ПДК в воде установлен на уровне 0.0002 мг/л.

Препараты 2,4-Д (Балерина, Ди-копур, Аминка, Левират и др.) применяют в виде аминных солей или бутиловых, гексиловых, октиловых и других эфиров. Они быстро (сутки и менее) гидролизуются до свободной 2,4-Д [4], которая легко и относительно быстро деградирует в водных объектах и почвах [5, 6]. Основным метаболитом 2,4-Д является устойчивый к деградации 2,4-дихлорфенол (**2,4-ДХФ**) [7], который не нормируют в почвах в РФ, что, вероятно, обусловлено сложностью определения и относительно небольшими концентрациями, обычно не превышающими нескольких десятков нг/кг.

Определение 2,4-Д в почвах проводят с применением различных методов анализа с проведением обязательной стадии пробоподготовки. Предложен способ, включающий адсорбцию и десорбцию 2,4-Д на ртутном электроде, апробированный на реальных образцах почв [8]. Предел обнаружения (**ПОБ**) в различных образцах составил 50 – 400 мкг/л (мкг/кг).

Предложен фотоэлектрохимический сенсор с использованием нанокompозита на основе наночастиц золота, покрытых молекулярно импринтированным полимером и полупроводниковым тонким слоем оксиодида висмута. ПОБ 2,4-Д – 0.04 нг/мл [9].

Для определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ наиболее применимы хроматографические методы. Стандартные методики определения остаточных количеств 2,4-Д в РФ реализуют с применением метода газовой хроматографии, включающими предварительную дериватизацию с получением бутилового [10] или

метилового эфиров 2,4-Д [11]. При анализе почв 2,4-Д предварительно в течение часа экстрагируют ацетоном. Определение проводят методом капиллярной хроматографии. В зависимости от типа почв таким способом можно определить 0.01 – 0.1 мг пестицида /кг.

Для определения 2,4-Д в почвах применяют ВЭЖХ с УФ детектированием ($\lambda = 230$ нм). Предварительно 2,4-Д экстрагируют дихлорметаном при постоянном воздействии ультразвуком и экстракт упаривают в токе азота [1]. При этом достигается ПОБ на уровне 0.02 – 0.03 мг/кг почвы.

Предложен способ определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ с применением магнитных сорбентов на основе ионных жидкостей [12]. Концентрирование проводят в динамических условиях в колонке, заполненной магнитным сорбентом, удерживаемым двумя магнитами. Высокая степень извлечения и коэффициенты концентрирования позволяют определять 2,4-Д и 2,4-ДХФ без дериватизации с высокой чувствительностью.

В настоящее время разрабатывают новые подходы к определению 2,4-Д и метаболитов, в том числе сенсорные технологии, основанные на различных принципах. Предложена сенсорная платформа на основе родамина В, модифицированного серными квантовыми точками. Концентрация 2,4-Д определяется через активность щелочной фосфотазы [13]. Такая платформа отличается высокой фотостабильностью и хорошими показателями флуоресценции при $\lambda = 455$ и 580 нм. Также предложены флуоресцентные сенсоры на основе органосиланов [14]. Они позволяют определять 2,4-Д на уровне 13 – 46 нМ в различных матрицах.

Цели исследования. Разработать способ определения в почвах 2,4-Д и 2,4-ДХФ на уровне ультрамикрочастиц, основанный на концентрировании 2,4-Д и 2,4-ДХФ из щелочных экстрактов с применением сорбента на основе магнитного угля из рисовой шелухи (**РШ**), и анализе концентратов

методом ГХ-МС. Установить распределение и миграцию 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю выщелоченного чернозема в зависимости от погодных условий. Оценить устойчивость пестицида и его метаболита в течение 1.5 месяцев после внесения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реактивы. Приготовление растворов проводили с применением стандартного образца 2,4-Д (ГСО 9105-2008, Экросхим, РФ) и 2,4-ДХФ (Merck, не менее 98% чистого вещества). Модельные образцы почв – чернозем, выщелоченный из фоновой зоны с минимальным антропогенным влиянием, отобранный из заказника «Озеро Барково» (Белгородская область), загрязняли растворами 2,4-Д и 2,4-ДХФ в метаноле. Для подщелачивания и подкисления проб применяли HCl (ГОСТ 14261-77, Камская химическая компания, РФ) и NaOH (99 % основного вещества, Ленреактив, РФ). Десорбцию веществ проводили ацетоном (99.9 % чистого вещества, Пущинские лаборатории, РФ). Дериватизацию анализов проводили хлорангидридом уксусной кислоты или уксусным ангидридом (ос.ч., Fisher Chemical, США). Дериваты экстрагировали *n*-гексаном (х.ч. Экос-1, РФ). Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (ГОСТ 58144-2018, Тимерхан, РФ). Для перемешивания проб в процессе дериватизации применяли орбитальный шейкер OHAUS SHRK07AL1 (OHAUS, США).

Отделение магнитного сорбента проводили неодимовым магнитом (1.49 Тл, ПО «Альт», РФ). Упаривание концентратов выполняли на испарительном концентраторе в токе азота EvaPor (Пущинские Лаборатории, РФ). Перемешивали растворы верхнеприводной мешалкой MXB-S3500L (Тайвань). Для взвешивания применяли весы лабораторные ВЛТЭ-510Т (Весовые Технологии, РФ) и аналитические Vibra AF 225DRCE (Vibra, Япония). Для фильтрования применяли тефлоновые фильтры Текнокрома (Испания). Реактивы, использованные для синтеза сорбента, приведены в работе [15].

Отбор проб. Отбор почв проводили тростевым буром (Элтемикс, РФ) на поверхности и глубине 10, 30 и 50 см в соответствии с ГОСТ Р 58595-2019 [16]. Пробы отбирали на границе Ставропольского и Краснодарского края вблизи хутора Екатериновский и села Галицыно. Поля расположены в долине реки Кубань (рис. 1). Согласно «Единого Государственного Реестра почв России» [17] почвы в точке отбора относятся к выщелоченным черноземам.

Внесение препарата «Балерина» (этилгексилэфир 2,4-Д) проводили 16 апреля 2022 г., а отбор проб – 18, 21, 25 апреля, а также 2, 16 и 26 мая 2022 г. Метеорологические характеристики за текущий период приняты по данным близлежащей метеостанции Невинномысск (табл. 1) [18]. Пестицид «Балерина» быстро деградирует в почвах и воде до 2,4-Д (период полураспада в почве – менее 24 ч, в воде – менее 1 ч) [4]. С учетом того, что его



Рис. 1. Картограмма расположения точки отбора проб почв при изучении деградации и распределения 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю (сервис Яндекс-карты, красным маркером показана точка отбора)

Fig. 1. A map of the location of the soil sampling point for studying the degradation and distribution of 2,4-D and 2,4-DCP according to the soil profile (Yandex maps service, the red marker shows the sampling point)

внесение происходило во влажную почву, то можно считать, что на следующие сутки он полностью деградировал до 2,4-Д, поэтому в почве проводили идентификацию и определение 2,4-Д и 2,4-ДХФ.

Синтез сорбента. Для извлечения 2,4-Д, 2,4-ДХФ из почв проводили сорбцию с применением магнитного угля (Fe_3O_4/C), полученного из РШ. Для его получения РШ сжигали при 600 °С в атмосфере кислорода в муфельной печи (ПМ-10, Россия), далее его измельчали на лабораторной планетарной мельнице (Pulverisette 5 classic line, Fritsch, Германия) шарами из оксида циркония. Измельченный уголь переносили в колбу с деионизированной водой, добавляли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, после их растворения постепенно добавляли раствор аммиака до pH 11. После перемешивания в течение 2 ч получали Fe_3O_4/C . Процесс измельчения угля, синтез

Таблица 1

Количество осадков по данным метеостанции Невинномысск

Table 1

The amount of atmospheric precipitation according to the Nevinnomysk weather station

Дата	Количество осадков, мм	Дата	Количество осадков, мм
20.04.2022	2.0	07.05.2022	0.5
22.04.2022	2.0	19.05.2022	0.5
30.04.2022	3.0	20.05.2022	6.0
01.05.2022	44.0	21.05.2022	2.0
02.05.2022	9.5	23.05.2022	0.3
05.05.2022	11.0	24.05.2022	4.8
06.05.2022	12.0	–	–

Таблица 2

Аналитические характеристики способа определения в почве 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола ($n = 3, P = 0.95$)

Table 2

Analytical characteristics of the method of determining 2,4-dichlorophenolic acid and 2,4-dichlorophenol in soils ($n = 3, P = 0.95$)

Введено (мкг/кг)	Найдено (мкг/кг)	S_r	r^2	Предел обнаружения (мкг/кг)	Интервал линейности градуировочного графика (мкг/кг)
2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота					
10	9.2±2.3	9.3	0.998	1.0	3.0-550
50	47±6	5.1			
100	98±8	3.3			
500	480±25	2.1			
2,4-дихлорфенол					
0.1	0.08±0.02	10.6	0.993	0.02	0.08-3.0
0.5	0.47±0.08	7.0			
1.0	0.93±0.09	4.0			
3.0	2.9±0.2	2.5			

Fe_3O_4/C , его свойства и применяемые реактивы представлены в работе [15].

Пробоподготовка и сорбционное концентрирование. Перед сорбцией к образцу почвы массой 20 г добавляли 20 мл 0.1 М раствора NaOH и перемешивали 10 мин. Раствор пропускали через тефлоновый фильтр с размером пор 22 мкм и подкисляли до pH = 2. Сорбционное концентрирование проводили методом магнитной твердофазной экстракции. К фильтрату добавляли 0.02 г Fe_3O_4/C и перемешивали 10 мин. С помощью магнита извлекали сорбент и переносили его в полипропиленовую пробирку типа Эппендорф. Аналиты десорбировали 1 мл ацетона. Ацетон упаривали досуха в токе азота.

Определение 2,4-Д. Определение 2,4-Д проводили после предварительной его дериватизации с получением метилового эфира 2,4-Д. Для этого модифицировали методику определения 2,4-Д в природных и сточных водах [11]. В полипропиленовую пробирку типа Эппендорф после упаривания ацетонового экстракта добавляли 2 мл 5 %-ного раствора хлорангидрида уксусной кислоты в метаноле и термостатировали 1 ч при 70 °С и постоянном перемешивании. После завершения реакции метилирования смесь промывали десятью порциями бидистиллированной воды по 5 мл и затем 5 мл н-гексана. Воду и н-гексан собирали в делительную воронку, которую перемешивали на шейкере 10 мин. После разделения фаз отделяли гексановый экстракт и упаривали его до 0.5 мл. Пробу объемом 1.0 мкл инжестировали в хроматограф Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD.

Условия хроматографического разделения при определении 2,4-Д: деление потока 30:1, колонка HP-5MS UI (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), фаза – (5 % фенил)-метилполисилоксан. газ-носитель – He (1.0 мл/мин), температура узла ввода пробы – 300 °С, температура MSD – 260 °С. Применяли програм-

мирование температуры (стартовая температура 150 °С, далее ее поднимали до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и удерживали 30 мин) и ионизацию «электронный удар» электронами с энергией 70 эВ. Сканирование проводили по полному ионному току в диапазоне масс 35 – 500 Да. В режиме мониторинга использовали характеристические ионы с m/z 145, 175, 199 и 234.

Определение 2,4-ДХФ методом ГХ-МС.

Определение 2,4-ДХФ проводили после дериватизации уксусным ангидридом. Анализ выполняли аналогично [19]. В режиме мониторинга использовали характеристические ионы с m/z 162 и 164.

Установление аналитических характеристик способа. Для установления предела обнаружения, предела определения, интервала линейности градуировочного графика и коэффициента линейной корреляции к образцам выщелоченного чернозема из фоновой местности добавляли известное количество 2,4-Д и 2,4-ДХФ в метаноле. Проводили пробоподготовку, анализ концентратов и устанавливали аналитические характеристики разработанного способа (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики метода определения.

Определение 2,4-Д характеризуется меньшей чувствительностью, чем 2,4-ДХФ, что обусловлено степенью извлечения не более 89 % сорбентом Fe_3O_4/C (табл. 2). ПОБ составляет 1 мкг/кг (0.01 ПДК в почвах), предел определения (ПОП) – 3 мкг/г (около 0.03 ПДК в почвах). Такой ПОП позволяет проводить мониторинг содержания 2,4-Д в почвах при концентрациях ниже ПДК. Чувствительность определения методом ГХ-МС в сочетании с предварительным концентрированием магнитной твердофазной микроэкстракцией с применением Fe_3O_4/C позволяет определять остаточные концентрации

пестицида. Сочетание разработанного способа концентрирования и анализа концентрата методом ГХ-МС позволяет изучать распределение и миграцию 2,4-Д по почвенному профилю при концентрациях меньше ПДК.

Степень извлечения 2,4-ДХФ сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ составляет 97 – 99 %, и при анализе концентратов методом ГХ-МС достигается чувствительность в 50 раз большая, чем для 2,4-Д. Предел определения 2,4-ДХФ на уровне 80 нг/кг достаточен для мониторинга остаточных количеств метаболита в такой сложной матрице, как выщелоченный чернозем.

Проверку правильности способа проводили методом «введено-найдено». Результаты определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ несколько занижены при концентрациях менее 100 мкг/кг; что, вероятно, обусловлено высоким сродством аналитов к компонентам почвы, в том числе к гумусовым веществам. Также при щелочной экстракции возможна неполная десорбция 2,4-Д и 2,4-ДХФ из почвы.

Почвы являются сложными по составу матрицами, где помимо загрязнений на определение может влиять и собственно состав грунтов. Чаще всего почвы загрязнены нефтепродуктами [20], однако для агроландшафтов такие загрязнения не характерны. На хроматограммах они проявляются в виде малоинтенсивных пиков и не мешают определению 2,4-Д и 2,4-ДХФ (рис. 2). Значительную проблему представляют органические компоненты почв, особенно в верхнем пахотном слое [12, 19]. Они проявляются в виде множества пиков разной интенсивности. При определении 2,4-Д пики компонентов матрицы относительно мало интенсивны по сравнению с пиками препарата в почве. Однако, они существенно осложняют определение 2,4-ДХФ. Для уменьшения влияния компонентов почвенной

матрицы при хроматографическом разделении изменен режим программирования температуры и температура узла ввода пробы по сравнению с работой [19].

Разработанный способ сорбционного концентрирования в сочетании с ГХ-МС характеризуется ограничениями. Степени концентрирования в соответствии с предложенным способом несколько ниже, чем при применении динамического концентрирования [12]. Применяемая дериватизация почти на порядок увеличивает чувствительность определения аналитов, но при этом возрастает мешающее определению присутствие фенолкарбоновых кислот, также взаимодействующих с хлорангидридом уксусной кислоты. Основное преимущество разработанного способа определения состоит в упрощении процедуры пробоподготовки по сравнению с методиками [10, 11] за счет применения сорбентов с магнитными свойствами.

Распределение 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю. Для изучения распределения выбрана точка отбора, находящаяся далеко от края поля. При этом учитывали, что поля засеяны одинаковыми злаковыми культурами и обработаны одним и тем же препаратом. В предыдущий год поле находилось «под паром», внесение 2,4-Д или других гербицидов не проводили. Пробы отбирали на вторые сутки после внесения, поскольку это соответствует практически полному распаду препарата «Балерина», далее все пробы отбирали после изменения погодных условий (стабильная сухая погода или выпадение осадков).

Через день после внесения 2,4-Д детектируется в значительном количестве (119 мкг/г) в поверхностном слое и в незначительных количествах на глубине 10 см (табл. 3). В точках отбора на глубине

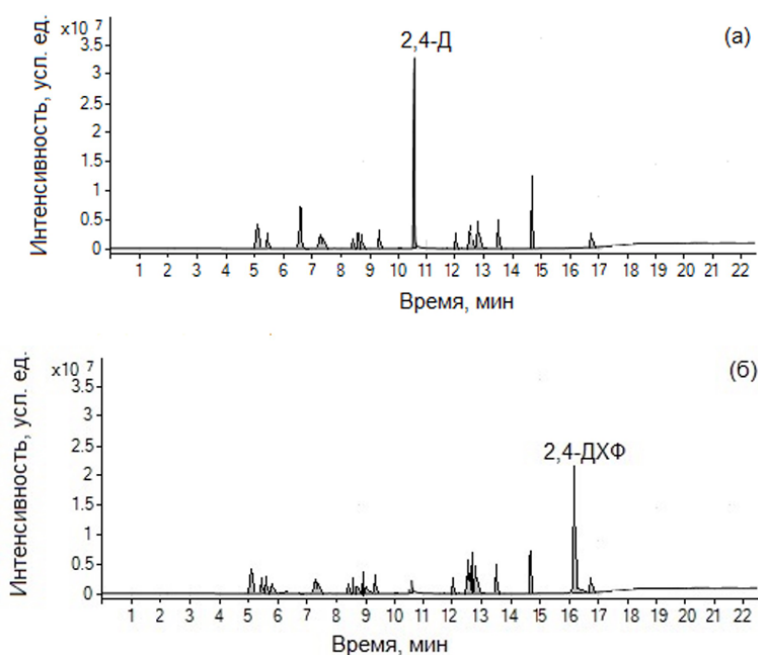


Рис. 2. Хроматограммы концентратов: определение 2,4-Д (а) и 2,4-ДХФ (б)

Fig. 2. Chromatograms of soil samples: determination of 2,4-D (a) and 2,4-DCP (б)

Таблица 3

Распределение 2,4-Д по почвенному профилю ($n = 3, P = 0.95$)

Table 3

Soil-profile distribution of 2,4-D ($n = 3, P = 0.95$)

Дата отбора проб	Глубина отбора пробы (см)			
	0	10	30	50
18.04.2022	119±11 (3.7)	7.5±2.5 (12.9)	-	-
21.04.2022	70±6 (6.5)	11±3 (9.9)	-	-
25.04.2022	11±3 (9.5)	57±7 (4.9)	-	-
02.05.2022	*	31±6 (7.8)	18±4 (7.8)	11±3 (10.2)
16.05.2022	-	8.2±2.5 (12.1)	29±5 (7.1)	7.0±2.4 (12.8)
26.05.2022	-	-	-	-

Примечания: в скобках указано относительное стандартное отклонение, %; концентрации 2,4-Д выражены в мкг/кг; * - концентрация ниже предела определения

30 и 50 см 2,4-Д не обнаруживается. 2,4-ДХФ также не установлен во всех точках отбора по профилю почвы. С момента внесения пестицида до отбора проб осадки не выпадали. На пятый день концентрация 2,4-Д в поверхностном слое уменьшается в 1.8 раза (табл. 3). Также незначительные количества 2,4-Д установлены на глубине 10 см. Отбор проб на десятый день после внесения препарата «Балерина» выполняли после выпадения небольшого количества осадков. Концентрация 2,4-Д на поверхности снизилась до 11 мкг/кг, а на глубине 10 см увеличилась до 57 мкг/кг (табл. 3). На пятый и девятые дни после внесения препарата «Балерина» по всему изучаемому почвенному профилю 2,4-ДХФ в детектируемых количествах не установлен.

Следующий отбор проб проведен через 16 дней после внесения препарата. За день до отбора проб прошли ливни. Зона загрязнения пестицидом значительно сместилась на глубину. Концентрации 2,4-Д составили 31, 18 и 11 мкг/кг на глубинах 10, 30 и 50 см соответственно (табл. 3). В поверхностном слое почвы концентрация препарата ниже предела определения. На глубинах 10 и 30 см концентрации 2,4-ДХФ составили 1.1 и 0.4 мкг/кг соответственно (табл. 4). На глубине 50 см концентрации 2,4-ДХФ ниже предела определения.

В пробах почв, отобранных через месяц, концентрации 2,4-Д существенно уменьшились (табл.

3), а максимальная составила 29 мкг/кг на глубине 30 см. На глубинах 10 и 50 см концентрации составили 8 и 7 мкг/кг. Концентрации 2,4-ДХФ уменьшились незначительно или остались неизменными. На глубине 10 см концентрация 2,4-ДХФ снизилась до 0.89 мкг/кг, на глубине 30 см незначительно увеличилась до 0.45 мкг/кг (табл. 4). Также на глубине 50 см детектируется ДХФ на уровне 0.21 мкг/г.

В пробах почв, отобранных через 40 дней после внесения препарата, 2,4-Д в детектируемых количествах по всему профилю не обнаружен. Авторами [21] отсутствие 2,4-Д установлено через 30 дней после внесения препарата, в работе [12] показано более длительное присутствие препарата в почве. Однако, концентрации 2,4-ДХФ практически не изменяются со временем на глубинах 30 и 50 см (табл. 4). Вероятно, это связано с тем, что 2,4-ДХФ в значительно меньшей степени подвергается деградации и одновременно происходит вымывание 2,4-ДХФ из верхних горизонтов. На глубине 10 см концентрация 2,4-Д уменьшается до 0.53 мкг/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбент на основе магнитного угля, полученного при сжигании рисовой шелухи, применен для извлечения и концентрирования из щелочных экстрактов выщелоченного чернозема. При анализе

Таблица 4

Распределение 2,4-ДХФ по почвенному профилю ($n = 3, P = 0.95$)

Table 4

Soil-profile distribution of 2,4-DCP ($n = 3, P = 0.95$)

Дата отбора проб	Глубина отбора пробы (см)			
	0	10	30	50
18.04.2022	-	-	-	-
21.04.2022	-	-	-	-
25.04.2022	-	-	-	-
02.05.2022	-	1.1±0.1 (3.1)	0.40±0.07 (7.2)	*
16.05.2022	-	0.89±0.10 (4.5)	0.45±0.08 (7.2)	0.21±0.05 (9.5)
26.05.2022	-	0.53±0.09 (6.7)	0.45±0.07 (7.1)	0.22±0.05 (9.5)

Примечание: в скобках указано относительное стандартное отклонение, %; концентрации 2,4-ДХФ выражены в мкг/кг; * - концентрация ниже предела определения

концентратов методом ГХ-МС пределы определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ, предварительно переведенных в метиловые эфиры, составляют 3 мкг/кг и 0.08 мкг/кг соответственно. Пробы отбирали с поверхности и с глубин 10, 30 и 50 см почвенного слоя. Установлено, что 2,4-Д не обнаруживается по всей глубине почвенного профиля через месяц после внесения. 2,4-ДХФ появляется в пробах через 16 дней после внесения препарата. Он значительно более устойчив к деградации и обнаруживается через 40 суток после внесения препарата. Его концентрации составляют 0.21 – 0.53 мкг/кг. Разработанный способ определения рекомендуется для мониторинга содержания 2,4-Д и его основного метаболита в различных типах почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis / O. Deamarantejr [et al.] // *Talanta*. 2003. V. 60, № 1. P. 115-121.
2. *Toxicological Profile for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US). [Электронный ресурс]: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp210.pdf> (дата обращения 01.12.2023).
3. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий». [Электронный ресурс]: <https://docs.cntd.ru/document/573536177> (дата обращения 01.12.2023).
4. Регламент применения и описание применения препарата «Балерина». [Электронный ресурс]: <https://avgust.com/products/rf/balerina/> (дата обращения 01.12.2023).
5. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid pathway map. [Электронный ресурс]: http://eawag-bbd.ethz.ch/2,4-d/2,4-d_map.html (дата обращения 01.12.2023).
6. Study on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic sodium (MCPA sodium) in natural agriculture-soils of Fuzhou, China using capillary electrophoresis / F. Fu [et al.] // *Sci. Total Environ.* 2009. V. 407, № 6. P. 1998-2003.
7. Farag A.M., El-Naggar M.Y., Ghanem K.M. 2,4-Dichlorophenol biotransformation using immobilized marine halophilic *Bacillus subtilis* culture and laccase enzyme: application in wastewater treatment // *J. Genet. Eng. Biotechnol.* 2022. V. 20. Article 134.
8. Maleki N., Safavi A., Shahbaazi H.R. Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 530, № 1. P. 69-74.
9. Novel visible-light-responsive photoelectrochemical sensor of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using molecularly imprinted polymer/BiOI nanoflake arrays / D. Peng [et al.] // *Electrochem. Commun.* 2014. V. 47. P. 9-12.
10. МУК 4.1.2662-10. Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии. М., 2010. 148 с.
11. ПНДФ 14.1:2.4.212-05. Методика выполнения измерений массовой концентрации 2,4-Д в пробах питьевых,

природных и сточных вод методом газовой хроматографии. М., 2005. 22 с.

12. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments / A. Gubin [et al.] // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022. V. 17. Article 100652.
13. Novel dual-emission sulfur quantum dot sensing platform for quantitative monitoring of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid / X. Li [et al.] // *Talanta*. 2023. V. 260. Article 124639.
14. Detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water sample by organosilane based silica nanocomposites / G. Singh [et al.] // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 858. Article 159594.
15. Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов / К.С. Сыпко [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 3. С. 395-404.
16. ГОСТ Р 58595-2019. Почвы. Отбор проб. М., 2019. 8 с.
17. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России [Электронный ресурс]: <https://egrpr.esoil.ru/content/soils/soil117.html> (дата обращения 01.12.2023).
18. Погода в Невинномысске [Электронный ресурс]: [https://rp5.ru/Погода_в_Невинномысске_\(дата_обращения_01.12.2023\)](https://rp5.ru/Погода_в_Невинномысске_(дата_обращения_01.12.2023)).
19. Применение магнитных сорбентов, модифицированных молекулярно импринтированными полимерами, для скрининга фенольных ксеноэстрогенов / А.С. Губин [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2023. Т. 27, № 1. С. 32-41.
20. Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Применение метода ГХ-МС в сочетании с предварительным концентрированием на магнитном молекулярно-импринтированном полимере для определения бисфенола А в почвах различных типов / Завод. лаб. Диагностика материалов. 2023. Т. 89, № 6. С. 13-22.
21. Аксенов В.Б., Полуобяринова И.В. Гигиеническое исследование почвы в связи с применением гербицида 2,4-Д // *Гигиена и санитария*. 1970. № 3. С. 102-103.

REFERENCES

1. Deamarantejr O., Brito N., Dossantos T., Nunes G., Ribeiro M. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis. *Talanta*, 2003, vol. 60, no. 1, pp. 115-121. doi: 10.1016/s0039-9140(03)00113-9.
2. *Toxicological Profile for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US). Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp210.pdf> (accessed 1 December 2023).
3. *Postanovleniye Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha Rossiyskoy Federatsii «Ob utverzhdenii sanitarnykh pravil i norm SanPiN 2.1.3684-21 «Sanitarno-epidemiologicheskiye trebovaniya k sodержaniyu territoriy gorodskikh i sel'skikh poseleniy, k vodnym ob'yektam, pit'yevoy vode i pit'yevomu vodosnabzheniyu, atmosfernomu vozdukhу, pochvam, zhilym pomeshcheniyam, ekspluatatsii proizvodstvennykh, obshchestvennykh pomeshcheniy, organizatsii i provedeniyu sanitarno-protivoepidemicheskikh (profilakticheskikh) meropriyatiy»* [Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation «On approval of sanitary rules and norms SanPiN 2.1.3684-21 «Sanitary and epidemiological requirements for the maintenance of territories of urban and rural settlements, for water bodies, drinking water and drinking water supply, atmospheric air, soils, residential premises, operation of industrial and public premises, organization and implementation of sanitary and anti-epidemic (preventive) mea-

- sures»]. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/573536177> (accessed 1 December 2023). (in Russian).
4. *Reglament primeneniya i opisaniye primeneniya preparata «Balerina» [Regulations for use and description of the use of the drug "Ballerina"]*. Available at: <https://avgust.com/products/rf/balerina/> (accessed 1 December 2023). (in Russian).
 5. *2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Pathway Map*. Available at: http://eawag-bbd.ethz.ch/2,4-d/2,4-d_map.html (accessed 1 December 2023).
 6. Fu F., Xiao L., Wang W., Xu X., Xu L., Qi G., Chen G. Study on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic sodium (MCPA sodium) in natural agriculture-soils of Fuzhou, China using capillary electrophoresis. *Sci. Total Environ.*, 2009, vol. 407, no. 6, pp. 1998-2003. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.023.
 7. Farag A.M., El-Naggar M.Y., Ghanem K.M. 2,4-Dichlorophenol biotransformation using immobilized marine halophilic *Bacillus subtilis* culture and laccase enzyme: application in wastewater treatment. *J. Genet. Eng. Biotechnol.*, 2022, vol. 20, no. 1, Article number 134. doi: 10.1186/s43141-022-00417-1.
 8. Maleki N., Safavi A., Shahbaazi H.R. Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode. *Anal. Chim. Acta.*, 2005, vol. 530, no. 1, pp. 69-74. doi: 10.1016/j.aca.2004.08.058.
 9. Peng D., Li X., Zhang L., Gong J. Novel visible-light-responsive photoelectrochemical sensor of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using molecularly imprinted polymer/BiOI nanoflake arrays. *Electrochem. Commun.*, 2014, vol. 47, pp. 9-12. doi: 10.1016/j.elecom.2014.07.010.
 10. *MUK 4.1.2662-10. Opreleniye ostatochnykh kolichestv 2,4-D v vode i pochve metodom kapillyarnoy gazozhidkostnoy khromatografii [Guidelines for control methods 4.1.2662-10. Determination of residual amounts of 2,4-D in water and soil by capillary gas-liquid chromatography]*. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 148 p. (in Russian).
 11. *PNDF 14.1:2:4.212-05. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii 2,4-D v probakh pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vod metodom gazovoy khromatografii [PNDF 14.1:2:4.212-05. Methodology for measuring the mass concentration of 2,4-D in samples of drinking, natural and waste water using gas chromatography]*. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 22 p. (in Russian).
 12. Gubin A., Sukhanov P., Kushnir A., Shikhaliev K., Potapov M., Kovaleva E. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2022, vol. 17, Article 100652. doi: 10.1016/j.enmm.2022.100652.
 13. Li, X., Chen, C., Xu, F., Liang, Z., Xu, G., Wei, F., Yang, J., Hu, Q., Zou, J., & Cen, Y. (2023). Novel dual-emission sulfur quantum dot sensing platform for quantitative monitoring of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Talanta*, vol. 260, Article 124639. doi: 10.1016/j.talanta.2023.124639.
 14. Singh G., Sharma S., Singh A., Mohit Devi A., Gupta S., Malik P., Khurana S., Soni S. Detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water sample by organosilane based silica nanocomposites. *Sci. Total Environ.*, 2023, vol. 858, Article 159594. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159594.
 15. Sytko K.S., Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. [The use of magnetic carbons obtained from vegetable raw materials based on rice husks for the extraction of chlorophenoxyacetic acids and their metabolites]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy [Sorption and chromatographic processes]*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 395-404. doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11319. (in Russian).
 16. *GOST R 58595-2019. Pochvy. Otbory. Otkor prob [State Standard 58595-2019. Soils. Sample selection]*. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 8 p. (in Russian).
 17. *Yedinyy gosudarstvennyy reyestr pochvennykh resursov Rossii [Unified State Register of Soil Resources of Russia]*. Available at: <https://egrpr.esoil.ru/content/soils/soil117.html> (accessed 1 December 2023). (in Russian).
 18. *Pogoda v Nevinnomysske [Weather in Nevinnomyssk]*. Available at: https://rp5.ru/Погода_в_Невинномысске (accessed 1 December 2023). (in Russian).
 19. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliev Kh.S., Potapov M. A. [Application of magnetic sorbents modified with molecular imprinted polymers for screening of phenolic xenoestrogens]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2023, vol. 27, no. 1, pp. 32-41. doi:10.15826/analitika.2023.27.1.003. (in Russian).
 20. Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. [Application of the GC-MS method in combination with preliminary solid phase extraction on a magnetic molecular imprinted polymer for the determination of bisphenol A in soils of various types]. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2023, vol. 89, no. 6, pp. 13-22. doi: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-13-22. (in Russian).
 21. Aksenov V.B., Poluboyarinova I.V. [Hygienic study of soil in connection with the use of 2,4-D herbicide]. *Gigiyena i sanitariya [Hygiene and Sanitation]*, 1970, no. 3, pp. 102-103.