

ОЗДОРОВЛЕНИЕ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПЕСТИЦИДАМИ, С ПОМОЩЬЮ УГЛЕАДСОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

IMPROVEMENT OF SOIL CONTAMINATED WITH PESTICIDES USING CARBON ADSORPTION TECHNOLOGIES

Мухин В.М.¹, Спиридонов Ю.Я.²

1АО «Электростальское НПО «Неорганика»
144001, г. Электросталь, Московская обл., ул. К.Маркса, д. 4
E-mail: victormukhin@yandex.ru
2ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии»
143050, Московская обл., Одинцовский р-н, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, владение 5
E-mail: spiridonov@vniif.ru

Разработка технологии детоксикации почв от остатков пестицидов является важным аспектом экологизации растениеводства. Целью работы явилась разработка активных углей для детоксикации почв седехозугодий от остатков пестицидов. Получены активные угли на основе различных типов исходного сырья и оценена их эффективность в вегетационных опытах при выращивании различных овощных культур и подсолнечника. Показано, что применение активных углей в дозах 100–200 кг/га позволяет повысить урожайность на загрязненных остатками пестицидов сельскохозяйственных угодьях в среднем на 20–80 % в зависимости от вида возделываемых культур и обеспечить возможность получения урожая диетической кондиции. Особое внимание уделено получению сорбентов-детоксикантов на основе соломы пшеницы, овса и рапса. Показано, что, благодаря развитому объему транспортных пор, они имеют хорошую кинетику адсорбции, что позволяет им добиться наибольшего эффекта в детоксикации почвы и обеспечивает сохранность урожая на 80–95%. Рассмотрена новая технология возделывания овощных культур в теплицах на основе субстрата, состоящего из перепревших опилок, карбонизата шелухи подсолнечника и активного угля, пропитанного водным раствором спор гриба *Trichoderma harzianum*. Такая технология позволяет повысить вегетационный рост тест-культуры томата на зараженной гербицидом Зингер СП на 30–50 % по сравнению с даже чистым контролем.

Ключевые слова: экологические угрозы, активный уголь, пестициды, детоксикация почв, растениеводство.

Для цитирования: Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я. ОЗДОРОВЛЕНИЕ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПЕСТИЦИДАМИ, С ПОМОЩЬЮ УГЛЕАДСОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ. *Аграрная наука*. 2019; (2): 156–159.

<https://doi.org/10.32634/0869-8155-2019-326-2-156-159>

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды сделало экологическую безопасность важной составляющей национальной безопасности в целом.

Сегодня практически вся планета и, особенно, районы массового проживания людей подвержены серьезным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное заражение территорий, угнетение почв кислотными дождями, загрязнение почв химическими веществами и пестицидами, разливы нефти на суше и море и разрушение атмосферы. Загрязнение биосферы резко снижает качество жизни людей; так, по данным ВОЗ (2002 г.), факторы, влияющие на здоровье человека, зависят от: питания и образа жизни — 51%, экологии — 39%, медицины — 10%. [1]

В свете вышесказанного особое внимание должно быть уделено экологической безопасности аграрного комплекса, обеспечивающего население продоволь-

Mukhin V.M.¹, Spiridonov Yu.Ya.²

1JSC «Elektrostal SPE «Neorganika»
144001, Elektrostal, Moscow Region, st. K. Marx, 4
E-mail: victormukhin@yandex.ru
2FSBSI «All-Russian research Institute of phytopathology»
143050, Moscow region, Odintsovsky district, pp B. Vyazemy, st. Institute, 5
E-mail: spiridonov@vniif.ru

Development of technology for detoxification of soils from pesticide residues is an important aspect of greening plant growing. The aim of this work was to develop activated carbons for detoxification of soils of agricultural function from pesticide residues. Received active coals on the basis of various types of raw materials and their efficiency is estimated in pot experiments in the cultivation of various crops and sunflower. It is shown that application of active carbons in doses of 100–200 kg/ha increases the yield of contaminated agricultural land on average 20–80 % depending on the species of cultivated crops and provide the possibility of obtaining a crop of dietary condition. Special attention is paid to the production of sorbents-detoxicants based on wheat straw, oats and rapeseed. It is shown that, thanks to the developed volume of transport pores, they have good adsorption kinetics, which results them in achieve the greatest effect in detoxification of the soil and ensures the safety of the crop by 80–95%. A new technology of cultivation of vegetable crops in greenhouses on the basis of a substrate consisting of rotted sawdust, sunflower husk carbonizate and active carbon impregnated with an aqueous solution of fungus spores *Trichoderma harzianum* is considered. This technology leads to increase the vegetative growth of tomato test-culture on herbicide-infected Singer SP by 30–50 % comparatively even with the pure control.

Key words: environmental threats, active carbon, pesticides, detoxification of soil, crop.

For citation: Mukhin V.M., Spiridonov Yu.Ya. IMPROVEMENT OF SOIL CONTAMINATED WITH PESTICIDES USING CARBON ADSORPTION TECHNOLOGIES. *Agrarian science*. 2019; (2): 156–159. (In Russ.)

<https://doi.org/10.32634/0869-8155-2019-326-2-156-159>

ствием, т.к. почв сельхозугодий на планете всего 6 % от общей территории суши, а число жителей в конце XXI века составит 10 млрд.

Проблемы глобального загрязнения окружающей среды поднимались еще раньше российским ученым, профессором МХТИ им. Д.И. Менделеева Н.В. Кельцевым, предложившим магистральный путь разрешения ситуации. Он писал: «В настоящее время, когда вопрос жизни и смерти стоит уже не только перед армией, но и перед всем человечеством, обеспокоенным катастрофическим загрязнением биосферы, настало время вновь обратиться за помощью к адсорбции — одному из самых эффективных методов защиты окружающей среды от загрязнений». [2]

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые

позволяют решать большой круг вопросов обеспечения экологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры.

Активные угли (АУ) — это высокопористые материалы, получаемые в виде зерен или порошка на основе различного углеродсодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью (до 2500 м²/г) и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (в воздухе, газах, воде и других жидкостях, почве).

В качестве исходного сырья для получения таких АУ могут использоваться различные углеродсодержащие материалы, такие как: каменные угли, торф, древесина, скорлупа орехов и косточки плодов, различные отходы растениеводства (солома различных сельхозкультур и др.) [3].

При решении экологических задач агропромышленного комплекса (АПК) активные угли характеризуют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглотительная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зерна, порошок) и низкая стоимость.

Установлено, что агросорбенты должны иметь объем микропор не менее 0,2–0,3 см³/г при существенном развитии тонких пор (0,8–1,2 нм), позволяющих прочно удерживать как молекулы самих пестицидов, так и продукты их деструкции, при этом транспортная пористость (объем макро- и мезопор) должна быть так же хорошо развита для обеспечения хорошей кинетики поглощения этих веществ. На основании многочисленных теоретических и экспериментальных исследований нами был разработан активный уголь марки «Агросорб» на основе каменного угля марки СС с использованием парогазового метода активации и освоено его производство на Опытном заводе АО «ЭНПО «Неорганика». [4]

Представленные в таблице 1 результаты экспериментов, выполненных в лаборатории искусственного климата (ЛИК) с разными типами и концентрациями (соответствующими реальным остаточным количествам) гербицидов в почвах, свидетельствуют, что активный уголь «Агросорб» действительно является универсальным средством для восстановления плодородия загрязненных почв вне зависимости от типа и остаточного содержания гербицида, повышая урожайность на 20–100%.

Другим важным результатом углесорбционной детоксикации почв является получение экологически чистой продукции растение- и овощеводства. В таблице 2 представлены результаты сопоставительных экспериментальных исследований на сельскохозяйственных культурах при их возделывании по обычной технологии и с использованием углеродного адсорбента. Как видно, внесение активных углей на

загрязненные участки в количестве до 100 кг/га (в случае зерновой культуры ячменя до 200 кг/га) позволяет резко снизить, а в ряде случаев и полностью исключить накопление гербицидов в продуктах растение- и овощеводства. Следовательно, применение АУ в агротехнологиях непосредственно влияет на питание и качество жизни человека.

Таким образом, использование активных углей для детоксикации почв путем фиксации находящихся в них остаточных количеств пестицидов и продуктов их полураспада имеют два важных аспекта: повышение урожайности на загрязненных сельскохозяйственных угодьях в среднем на 20–80% в зависимости от вида возделываемых культур и обеспечение возможности получения урожая диетической кондиции.

Столь очевидные положительные результаты по угле-адсорбционной детоксикации почв, полученные нами на основе внесения в загрязненную остатками гербицидов почву активного угля марки «Агросорб», заставили начать разработку новых марок АУ почвенного применения.

Объемы производства зерна постепенно нарастают, поэтому растет и производство соломы (в нашей стране за год накапливается 80–100 млн т соломы одних только злаковых и крупяных культур). Возникает необходимость рационального решения проблем послеуборочной обработки почвы и утилизации растительных от-

Таблица 1.

Эффективность восстановления плодородия почв, загрязненных остатками гербицидов, с помощью модифицированных активных углей при норме применения 100 кг/га

Остатки гербицидов в почве	Культура	Показатели сохраненного урожая тест-культур, % к загрязненному контролю
Хлорсульфурон, 0,2 г/га	Огурец	16–20
	Свекла	58–63
	Редис	23–28
Тербацил, 1,4 кг/га	Огурец	23–27
	Свекла	64–69
	Редис	30–39
Пиклорам, 2 г/га	Огурец	22–24
Симазин, 50 г/га	Томат	22–26
Хлорсульфурон, 0,4 г/га	Томат	98–100
	Свекла	98–99
	Редис	98–100

Таблица 2.

Накопление гербицидов сельскохозяйственными культурами

Доза гербицида, кг/га	Доза активного угля, кг/га	Тест-культура	Содержание гербицида в урожае, мкг/кг
Трефлан - 1	-	Томаты	28
Трефлан - 1	100	Томаты	0,6
Трефлан - 1	-	Морковь	95
Трефлан - 1	100	Морковь	не обнаружено
2,4-Д -5	-	Ячмень	220
2,4-Д -5	200	Ячмень	не обнаружено
2,4-Д - 10	-	Ячмень	670
2,4-Д - 10	200	Ячмень	не обнаружено
2,4 – дихлорфеноксиуксусная кислота			

Таблица 3.

Характеристика активных углей из соломы

Исходная солома	Насыпная плотность, г/дм ³	Массовая доля золы, %	Объём пор, см ³ /г			Адсорбционная способность по:	
			сумм.	сорб.пор	микропор	йоду, %	МГ, мг/г
Пшеница	66,5	12,2	3,61	0,73	0,20	64	52
Овёс	72,5	28,2	3,97	0,44	0,16	50	44
Рапс	135	16,5	4,17	0,48	0,16	39	87

Таблица 4.

Влияние активных углей на фитотоксичность метсульфурон-метила (Зингер, СП) на примере растений подсолнечника (сентябрь, 2013)

Вариант	Средняя масса, г	% к контролю
Зингер, СП	1,1	73,2
Зингер, СП + АУ из соломы овса	3,9	4,9
Зингер, СП + АУ из соломы пшеницы	3,9	4,9
Зингер, СП + АУ из соломы рапса	3,2	21,9
Зингер, СП + АУ Grosafe	3,6	12,2
Контроль (без гербицидов)	4,1	-

ходов, поскольку в настоящее время их просто сжигают или запахивают в землю.

Для получения новых активных углей выбрали солому пшеницы, овса и рапса. Методика заключалась в следующем. Солому измельчали, загружали в стальную реторту, которую закрывали крышкой с отводами и помещали в электропечь, подавая в реторту азот для создания инертной атмосферы. Реторту нагревали со скоростью подъема температуры 1–20 °С/мин до 450–500 °С и выдерживали при конечной температуре карбонизации в течение 30–60 мин. После завершения процесса карбонизации реторту переводили в режим активации водяным паром при 850–870 °С.

Как видно из данных табл. 3, все полученные активные угли характеризуются высоким развитием суммарного объёма пор (V_{Σ}) и существенным развитием объёма сорбционного пространства (W_s), при этом объём собственно микропор ($V_{ми}$) с размером 0,8 нм достигает 0,16–0,20 см³/г, обеспечивая достаточно хорошие показатели адсорбционной способности по йоду и метиленовому голубому (МГ).

Логично было определить эффективность полученных АУ непосредственно при детоксикации почв от остатков применяемых гербицидов. Опыты проводили в лаборатории искусственного климата (ЛИК) ВНИИ фитопатологии РАН (г. Голицыно, Московская область). Для посева тест-культуры подсолнечника использовали горшки вместимостью 600 г почвы, которую загрязняли гербицидом Зингер в дозе, соответствующей 5 г/га, и вводили дозу АУ в расчёте 100 кг/га. По истечении 30 суток оценивали среднюю массу тест-растения. Результаты опытов приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что подавление роста по отношению к чистому контролю на загрязнённых гербицидами (на примере Зингера) почвах при применении АУ из соломы пшеницы и овса составляет всего 4,9 %, в то время как у всемирно признанного активного угля почвенного назначения марки Grosafe оно достигает 12,2%. Это говорит о том, что эффективность полученных АУ из соломы в 2,5 раза выше применяемого препарата

для детоксикации почв. Очевидно, это связано с высоким развитием транспортных макропор, что существенно улучшает кинетику (скорость) поглощения остатков гербицидов из почвенного раствора.

Важная роль принадлежит активным углям и в экологизации возделывания овощных культур в закрытых грунтах. Известно, что с течением времени почва (субстрат) в теплицах угнетается применяемыми агрохимикатами и ее приходится заменять на свежую, что влечет большие трудозатраты.

Нами предложен новый способ возделывания овощных культур в теплицах, включающий помещение в теплицу субстрата и высев семян или рассады, причем в качестве субстрата использовали перепревшие опилки, карбонизат шелухи подсолнечника и активный уголь в соотношении (78–81):(18–21):(0,8–1,2) соответственно, в который добавляли рабочий раствор, содержащий биопрепарат — споры гриба *Trichoderma harzianum*, штамм ВКМ F-4099D в соотношении субстрат — рабочий раствор (97–99):(1–3); при этом рабочий раствор биопрепарата содержал 1·10¹¹–1·10¹⁴ спор гриба *Trichoderma harzianum*, штамм ВКМ F-4099D в литре раствора.

Вегетационные опыты были выполнены в лаборатории искусственного климата (ЛИК) ФГБН ВНИИ фитопатологии РАН.

Готовили основу субстрата: перепревшие опилки размером 0,1–0,3 мм, карбонизат шелухи подсолнечника размером 0,3–3,0 мм и активный уголь с размером частиц 0,1–1,5 мм в соотношении (78–81):(18–20):(0,8–1,2) соответственно, загружали их последовательно в аппарат смешения (типа корыта) и перемешивали в течение 5–15 минут.

Затем в выбранной емкости готовили водный рабочий раствор спор гриба *Trichoderma harzianum*, штамм ВКМ F-4099D (Т h), поддерживая его концентрацию в растворе на уровне 1·10¹¹–1·10¹⁴ микроорганизмов в литре раствора.

Повторно загружали основу субстрата в аппарат смешивания (типа корыта), равномерно поливали его раствором биопрепарата Т h, после чего перемешивали в течение 5–15 минут для равномерного распределения микроорганизмов в основе субстрата.

Приготовленный субстрат закладывали соответственно выбранной для данного тепличного хозяйства технологии и производили посадку в него семян или рассады овощных культур.

Оценку повышения урожайности определяли в вегетационных опытах в камере искусственного климата (аналога теплицы с закрытым грунтом). Для посева тест-культуры использовали горшки вместимостью 600 г почвы, которые заполняли приготовленным субстратом и проводили выращивание растения. При этом в качестве тест-растения использовали томат. По истечении 30 суток оценивали среднюю массу тест-растения путем срезания зеленой массы по уровню верха горшка. Результаты эксперимента приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Экологическая эффективность субстрата ОП* при выращивании томатов (ФГБНУ ЫНИИФ, ЛИК, июнь-июль 2017 года)

Вариант опыта	Доза загрязнителя** субстрата, г/га	Надземная масса томатов, г/сосуд				Надземная масса растений томатов, % к эталону
		по повторностям			Средняя	
		1	2	3		
Субстрат ОП	0	13,5	13,6	14,3	13,8	155,1
	1,5	13,6	13,1	12,9	13,2	148,3
	3,0	12,7	12,6	12,5	12,6	141,6
	4,5	11,9	12,0	11,8	11,9	133,7
Дерново-подзолистая почва+перепревший навоз, 50 т/га	1,5	2,6	2,6	2,4	2,5	28,1
	3,0	0,3	0,2	0,2	0,2	2,2
	4,5	0	0	0	0	0
Дерново-подзолистая почва+перепревший навоз, 50 т/га (эталон)	0	8,5	9,0	9,1	8,9	100,0
НСР ₀₅					0,4	

*Субстрат ОП+активированный уголь – карболизат, рН = 6,3

**Загрязнитель – метсульфурон-метил (д.в. гербицида Зингер, СП)

В этой технологии перегнившие опилки и карбонизат шелухи подсолнечника играли роль питательной среды для спор гриба *Trichoderma harzianum*, штамм ВКМ F-4099D, причем карбонизат шелухи подсолнечника играл роль прологированного питания. Активный уголь марки АУК (на основе косточкового сырья) сорбировал токсины, выделяемые спорами грибка и тест-растения, а также остатки ядохимикатов, что существенно повышало вегетационный рост растений.

Возделывание по предлагаемому способу томатов на загрязненных почвах не только обеспечило сохранность урожая, но и позволило повысить вегетационный рост растений на 30–50% по сравнению с чистым контрольным опытом по выращиванию томатов на обычной подзолистой почве, не загрязненной гербицидом Зингер-П.

Есть основания полагать, что применение предлагаемого нами субстрата позволит не только улучшить качество плодов томата, но и позволит более длительно эксплуатировать субстрат без его замены.

Таким образом, применение технологии углеадсорбционной детоксикации почв позволяет обеспечить

восстановление плодородия почв и получение экологически чистой продукции растениеводства — и овощеводства, что будет способствовать повышению качества жизни населения Российской Федерации.

По данным ВНИИ фитопатологии, ожидаемый эколого-экономический эффект от детоксикации почв достигает 500 долларов США с га и только в Московской области может составить до 30 млн долларов США за год. Это тем более важно, что в целом по России, по имеющимся данным, загрязнение пестицидами в дозах, вызывающих подавление роста культурных растений, отмечается на 50 млн. га пашни. При условии форсированного внедрения активных углей для этих целей в сельскохозяйственную практику в ближайшие годы потребность в них только Краснодарского края — региона интенсивного земледелия — составит 25–30 тыс. т/год.

Очевидная важность применения углеадсорбционных технологий для решения экологических проблем в сельском хозяйстве в XXI веке требует расширения производства активных углей сельскохозяйственного назначения на основе различного углесодержащего сырья от соломы до каменных углей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов Ю.Я., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Богданович Н.И. Углеадсорбционная детоксикация почв, загрязненных остатками пестицидов // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения Д.И. Чканикова «Современные проблемы гербологии и оздоровления почв» 21-23 июня 2016 г., Большие Вяземы. 2016. С.336-341
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 215 с.
3. Мухин В.М., Клущин В.Н. Активные угли России, М.: Металлургия. 2000. 352 с.
4. Мухин В.М. Экологические аспекты применения активных углей // Экология и промышленность России. Декабрь 2014. С.52-56

ОБ АВТОРАХ:

Мухин В.М., доктор технических наук, профессор
Спиридонов Ю.Я., доктор биологических наук, профессор, академик РАН

REFERENCES

1. Spiridonov Yu. Ya., Mukhin V. M., Voropaeva N. L., Bogdanovich N. I. Carbon adsorption detoxification of soils contaminated with pesticide residues // Materials of International scientific-practical conference devoted to 85-th anniversary from birthday of D. I. Chkanikov "Modern problems of Herbology and healing the soil," June 21-23, 2016, bol'shiye Vyazemy. 2016. P. 336-341
2. Keltsev N. In. Principles of adsorption technology. M.: Chemistry. 1984. 215 p.
3. Mukhin V. M., Klushin V. N. Active carbons of Russia, M.: Metallurgy. 2000. 352 p.
4. Mukhin V. M. Environmental aspects of the use of active carbons // Ecology and industry of Russia. December 2014. P. 52-56

ABOUT THE AUTHORS:

Mukhin V.M., Doctor of Technical Sciences, Professor
Spiridonov Yu. Ya., Doctor of Biological Sciences, Professor, academician of RAS