

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543; 543.38; 543.054; 537.622

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24010

Применение магнитных молекулярно импринтированных полимеров для онлайн динамического концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее последующего определения в почве

А. С. Губин¹✉, П. Т. Суханов¹, А. А. Кушнир¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, Россия,
e-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в редакцию: 28.03.2023 г.; после доработки: 02.05.2023 г.; принята в печать: 12.05.2023 г.

Аннотация – Предложен способ динамического онлайн концентрирования пестицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) с применением молекулярно импринтированных магнитных сорбентов, модифицированных N-винилкапролактамом или N-винилпирролидоном. Для концентрирования применялся концентрирующий элемент объемом 5 см³ с иммобилизованным на стенках сорбентом и мешалкой из полимерного материала. Наибольшая эффективность извлечения и концентрирования 2,4-D достигается при применении молекулярно импринтированных полимеров на основе N-винилпирролидона: степень извлечения – 95%, коэффициент распределения – 7850, импринтинг-фактор – 6,3, коэффициент концентрирования – 1025. Способ применен для определения 2,4-D в почве (типичный чернозем и выщелоченный чернозем). Предварительно 2,4-D извлекают из почв водным раствором NaOH (pH 12), который затем подкисляют раствором HCl (pH 2). Полученный раствор (100 мл) пропускают через концентрирующий элемент, затем 2,4-D переводят в метиловые эфиры анализируют методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Предел обнаружения 2,4-D в черноземах составляет 0,1 мкг/кг. Изучено распределение содержания 2,4-D по профилю почв в течение 56 дней после внесения в нее препарата. Через день после внесения препарата максимальные концентрации 2,4-D в поверхностном слое составляют 105 – 109 мкг/кг. Наиболее активно деградация пестицида установлена на 14 день. К концу срока наблюдений в почве концентрации 2,4-D составляют 3 – 7 мкг/кг. Глубина проникновения 2,4-D на уровне детектируемых концентраций составила 80 см. Наибольшее влияние на продвижение фронта 2,4-D оказывает выпадение осадков.

Ключевые слова: динамическое он-лайн концентрирование, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, молекулярно импринтированные полимеры, магнитные наночастицы, N-винилпирролидон, определение, почва, чернозем.

Indication and identification of hazardous substances

UDC 543; 543.38; 543.054; 537.622

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24010

Application of magnetic molecular imprinted polymers for on-line dynamic concentration of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its subsequent determination in soil

Alexander S. Gubin¹✉, Pavel T. Sukhanov¹, and Aleksey A. Kushnir¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia,
e-mail: goubinne@mail.ru

Received: March 28, 2023; Revised: May 2, 2023; Accepted: May 12, 2023

Abstract – A method of dynamic on-line concentration of the pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using molecular imprinted magnetic sorbents modified with N-vinylcaprolactame or N-vinylpyrrolidone is proposed. For this purpose, a cartridge (volume of 5 cm³) with a sorbent immobilized on the walls and a stirrer made of polymer material was used. The best results were obtained using molecular imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone: the degree of extraction is 95%, the distribution coefficient is 7850, the imprinting factor is 6.3, the concentration coefficient is 1025. The method was used to determine 2,4-D in soils (typical chernozem and leached chernozem) after alkaline extraction (aqueous NaOH solution, pH 12). The alkaline solution was acidified with hydrochloric acid (pH 2) and 100 ml of this solution was passed through a concentrating element. The determination of 2,4-D was carried out by gas chromatography-mass spectrometry in the form of methyl esters. The detection limit of 2,4-D in soil is 0.1 µg/kg. The distribution of 2,4-D concentrations over the soil profile was studied for 56 days after the introduction of the drug into the soil. A day after the application of the pesticide, the maximum concentrations of 2,4-D in the surface layer were 105 – 109 µg/kg. It was found that the rate of degradation of the pesticide accelerates on the 14th day after application. By the end of the observation period, the concentrations of 2,4-D in the soil were 3-7 µg/kg. The penetration depth of the detected concentrations was 80 cm. Precipitation has the greatest impact on the progress of 2,4-D along the soil profile.

Keywords: on-line dynamic concentration, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, molecularly imprinted polymers, magnetic nanoparticles, N-vinylpyrrolidone, N-vinylamide, determination, soil, chernozem.

ВВЕДЕНИЕ

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-D) – хлорированный ароматический гербицид ауксинового типа, применяемый для уничтожения однолетних и многолетних широколиственных сорняков, растительности в садах, полях, а также инвазивных водных растений [1]. Как гербицид применяется с 1940-х годов, в настоящее время занимает третье место среди всех препаратов и уступает только ингибиторам глифосата и ацетолактатсинтазы [2]. 2,4-D вносится непосредственно в водную среду, почву, распыляется на посевы, поэтому он может постепенно накапливаться в окружающей среде. 2,4-D может попадать в водную среду через точечные (неисправное оборудование, резервуары, удаление отходов) и диффузные (в результате дрейфа, выщелачивания и поверхностных стоков) источники [3, 4]. Воздействие даже микроконцентраций этого вещества может вызвать эндокринные нарушения, рак, повреждение почек, печени, дегенеративные изменения в центральной нервной системе [5].

Для концентрирования и извлечения 2,4-D применяются недорогие природные [6] и углеродные материалы (нанотрубки, легированные бором и азотом [7], сажа [8]), упорядоченный мезопористый кремнезем [9], а также полимерные сорбенты [10-15]. Перспективный способ извлечения 2,4-D – технология молекулярного импринтинга, где селективное распознавание (извлечение) молекул достигается использованием в качестве каркаса функциональных мономеров (**ФМ**) и молекул-темплатов (шаблонов) в структуре молекулярно импринтированных полимеров (**МИП**) [10, 12, 14, 15]. Получены МИП на основе цеолитного имидазолатного каркаса (ZIF-8), стабилизированного эмульсией Пикеринга, ФМ – 4-винилпиридином [10], галлуазитовых нанотрубок с внедренными магнитными наночастицами (**НЧ**), полученные поверхностным импринтингом [12].

Выделение 2,4-D из почв и воды проводят жидкость-жидкостной [16, 17] и твердофазной экстракцией [18, 19], жидкость-жидкостной микроэкстракцией [20, 21]. Недостатками этих методов обусловлены применением больших объемов растворителей как для экстракции, так и десорбции, низкой селективностью извлечения. Поэтому при анализе сложных матриц, содержащих следовые концентрации поллютантов, применяют магнитную твердофазную экстракцию, основанную на использовании суперпарамагнетизма магнитных НЧ, среди которых наиболее часто применяют НЧ магнетита [22]. Новые разработки направлены на возможность концентрирования аналитов в сложных матрицах с применением магнитных МИП в динамических условиях в режиме онлайн. Такой способ применен для концентрирования флавоноидов из лука [23], хлорбензолов из воды, почв, пищевых продуктов (фруктовые соки, овощи, рис) [24], полибромированных дифениловых эфиров из водных сред [25].

Цель работы – разработать способ динамического онлайн концентрирования 2,4-D с применением МИП с магнитными свойствами, модифицированными N-виниламидом или N-винилпирролидоном, из образцов почв на примере черноземов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Стандартные растворы 2,4-D готовили из препарата, содержащего 99% мас. чистого вещества (Merck). Для синтеза МИП применяли N-винилпирролидон (**НВП**), N-винилкапролактam (**НВК**) (Acros, США), которые содержали не менее 98% основного вещества. Для получения полимеров применяли метакрилоксипропилтриметоксисилан (**МПТМС**), этиленгликольдиметакрилат (**ЭГДМА**) и инициатор полимеризации – 2,2'-азобисизобутиронитрил (**AIBN**) производства ООО «Кемикал Лайн», Вектон, ПФ «Техносила» (Россия) соответственно. Растворители – толуол, петролейный эфир, ацетонитрил (**ACN**), метанол, *n*-пропиловый спирт и дибутиламин содержали не менее 99% основного вещества (Вектон, Россия). Для образования суспензии при синтезе использовали додецилсульфонат натрия квалификации ч. (Реахим, Россия). Стендовая установка для динамического концентрирования включала шестипозиционный переключатель с ручным

управлением Z6M1PK manifold для жидкостной хроматографии (низкого давления) с адаптером FSMUAS1.5L (Valco/Vici, Канада). Для подачи раствора использовался перистальтический насос LOIP LS – 301 (Россия). Исследование синтезированных наночастиц сорбента выполняли аналогично работе [26].

Синтез наночастиц Fe_3O_4 и сорбента

Синтез НЧ Fe_3O_4 проводили по методике, изложенной в работе [27]).

Сорбент синтезировали аналогично методике [26], оптимизируя соотношения реагентов и продолжительность отдельных операций, в два этапа:

1. – Модификация поверхности Fe_3O_4 с применением МПТМС,
2. – Модификация поверхности частиц $Fe_3O_4@МПТМС$ НВП или НВК.

Модификация поверхности Fe_3O_4 с применением МПТМС

К 70 мл дисперсии частиц Fe_3O_4 в толуоле добавляли 7,3 мл МПТМС и 1 мл дибутиламина. Перемешивали полученную смесь 1 ч (3000 об/мин, 70°C) и еще 8 ч со скоростью 300 об/мин при такой же температуре. НЧ Fe_3O_4 , модифицированные МПТМС ($Fe_3O_4@МПТМС$), выделяли из толуола петролейным эфиром, сушили в условиях вакуума.

Модификация поверхности частиц $Fe_3O_4@МПТМС$ НВП или НВК методом суспензионной полимеризации

Растворяли 3,2 г НВП (или 2,9 г НВК) в 50 мл *n*-пропилового спирта и перемешивали 3 ч. Добавляли 10 мл толуола, сшивающий агент (ЭГДМА) и озвучивали 15 мин в ультразвуковой ванне, затем 3 г $Fe_3O_4@МПТМС$ в толуоле, 1,2 г 2,4-D и 300 мл 0,02 М додецилсульфоната натрия. Смесь перемешивали 10 мин, переносили в колбу, добавляли AIBN, перемешивали 12 ч при 500 об/мин и 65°C. После синтеза промывали полученные частицы, модифицированные поли-N-винилпирролидоном с отпечатками 2,4-D ($Fe_3O_4@МПТМС@ПВП$) или поли-N-винилкапролактамом с отпечатками 2,4-D ($Fe_3O_4@МПТМС@ПВК$), метанолом, а затем – деионизированной водой.

Параллельно получали магнитные неимпринтированные сорбенты (**НИП**) НИП@ПВП и НИП@ПВК, которые синтезировали также, но без добавления 2,4-D в ходе синтеза.

Сорбция в статических условиях

Для установления сорбционных характеристик и построения изотерм сорбции эксперимент выполняли в статических условиях. Предварительно обосновывали массу сорбента, pH, продолжительность сорбции и десорбции, обеспечивающими наиболее эффективное концентрирование.

Для выбора pH сорбцию проводили из растворов с pH 2, 4, 6, 8 и 10, в присутствии соответственно HCl или NaOH.

Для обоснования массы сорбента к раствору 2,4-D добавляли 0,01 – 0,05 г сорбента. По незначительному изменению степени извлечения при увеличении массы сорбента выбирали его оптимальное количество.

Продолжительность десорбции соответствовала отсутствию изменения степеней десорбции (R_D , %) с увеличением времени перемешивания сорбента после добавления десорбента (ACN).

Расчеты степеней извлечения (R , %), коэффициентов распределения (D) и импринтиг-факторов (IF) проводили по известным уравнениям [28, 29].

Построение изотерм сорбции

Для построения изотерм сорбции готовили растворы 2,4-D с концентрациями 1 – 800 мг/л, добавляли 0,02 г сорбента, устанавливали pH до 2 и перемешивали 10 мин.

Сорбция в динамических условиях

На рис. 1 представлена стендовая установка для сорбции, включающая емкость с анализируемым раствором (АР), перистальтический насос (ПН), который подает раствор в концентрирующий патрон (КП) объемом 5 см³. По бокам от патрона расположены неодимовые магниты с магнитной индукцией 1,57 Тл, способные приближаться и отодвигаться от стенки патрона. Внутри чего находится мешалка из полимерного материала. Перед КП установлен шестипозиционный переключатель (ШК), с помощью которого регулируют направления подачи анализируемого раствора в КП, суспензии магнитного сорбента (МС) и десорбента, а также растворов для промывки КП (раствор NaOH, деионизированная вода) и воздуха после проведения цикла сорбции-десорбции. На входе и на выходе установлены краны К1 и К2.

При сорбции в статических условиях в КП подается суспензия МС, содержащая 0,5 г сорбента, магниты приближаются к стенкам. МС иммобилизуется на стенках КП. При этом пропускается 100 мл анализируемого раствора. Краны К1 и К2 остаются постоянно открытыми во время сорбции, скорость пропускания раствора составляет 1 мл/мин. После пропускания анализируемого раствора кран К2 закрывается и в КП подается 3 мл ACN. Магниты не отводятся, сорбент остается иммобилизованным на стенках КП. Перемешивание осуществляется мешалкой. После десорбции ACN сливается из КП и полученный концентрат упаривается до 0,5 мл.

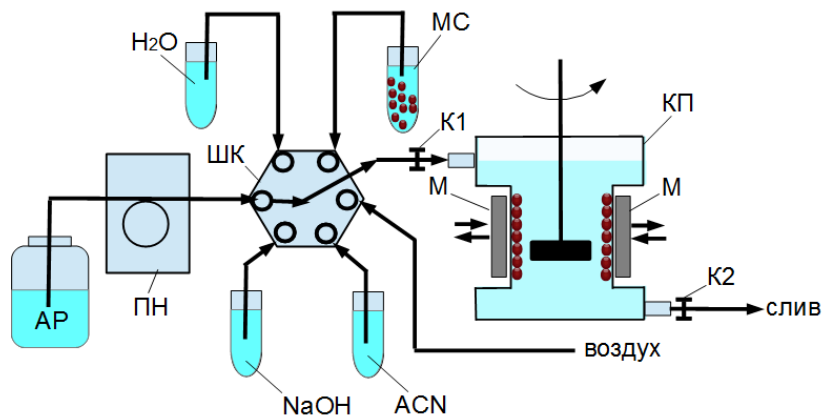


Рис. 1. Установка для динамического онлайн концентрирования 2,4-D с применением магнитного сорбента (сокращения, представленные на рисунке, приведены в тексте).

Fig. 1. Scheme of dynamic on-line concentration of 2,4-D using a magnetic sorbent (the description of abbreviations in the figure is given in the text).

По результатам сорбции в динамических условиях устанавливали объем до проскока ($V_{10\%}$) [30] и коэффициенты концентрирования EF , которые рассчитывали, как отношение концентраций 2,4-D в концентрате (после упаривания) и исходном анализируемом растворе.

Приготовление модельного образца почвы и пробоподготовка

Отбирали 1 кг дерновой лесной почвы в Воронежском биосферном заповеднике, измельчали ее на шаровой мельнице и высушивали. К 50 г почвы добавляли 100 мл раствора щелочи с pH 12 и перемешивали 30 мин. Жидкую фазу отделяли фильтрованием и 30 мин отстаивали и еще раз фильтровали через тефлоновый фильтр (размер пор 45 мкм), подкисляли концентрированной HCl до pH 2 и проводили процедуры концентрирования в статических или динамических условиях.

Для анализа отбирали почвы в двух точках в Семилукском районе Воронежской области через 1, 3, 7, 14, 28 и 56 дней после внесения 2,4-D (места отбора проб представлено на карте, рис. 2 а). Почвенные профили идентифицировали в соответствии с Единым государственным реестром почвенных ресурсов России [31]. Для каждого профиля устанавливали pH водной вытяжки. Отбор проводили в поверхностном слое (глубина 0 см) и на глубинах 20, 40, 60, 90, 120 и 135 см. Соответствующие точкам отбора горизонты типичного чернозема, чернозема выщелоченного и pH водных вытяжек приведены на рисунке 2 б, в.

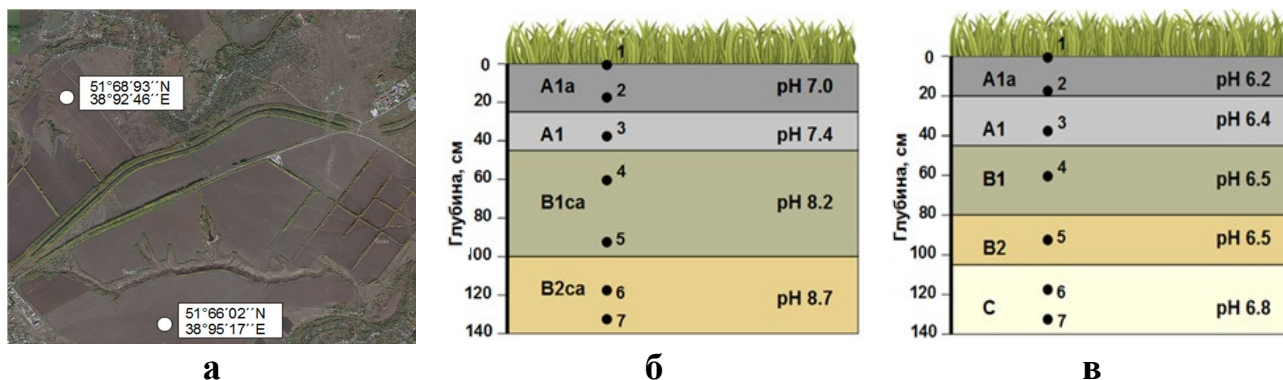


Рис. 2. а – Точки отбора проб (спутниковый снимок сервиса «Яндекс-карты»): выщелоченный чернозем (51°68'93''N, 38°92'46''E); типичный чернозем (51°66'02''N, 38°95'17''E).

б – профили типичного чернозема, в – профили выщелоченного чернозема с указанием горизонтов, pH водных вытяжек и точек отбора (обозначены цифрами) на различной глубине.

Fig. 2. а – Sampling points (satellite image of Yandex-maps): leached chernozem (51°68'93''N, 38°92'46''E); typical chernozem (51°66'02''N, 38°95'17''E).

б – profiles of typical chernozem, в – and leached chernozem with indication of horizons, pH of water extracts and sampling points (indicated by numbers) at different depths.

Определение 2,4-D методом ГХ-МС

Определения 2,4-D в виде метилового эфира проводили методом ГХ-МС по методике [32].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства сорбента

Установлено, что размер частиц синтезированных сорбентов и магнитного ядра составляют 150 – 250 и 8 – 22 нм соответственно. Намагниченность насыщения составляет 35 – 38 э.м.е/г (рис. 3), удельная площадь поверхности – 109 – 119 м²/г (табл. 1).

Таблица 1. Сорбция 2,4-D импринтированными и неимпринтированными сорбентами ($n = 3$, $P = 0,95$, $m = 0,02$ г, $V = 10$ мл, $t = 10$ мин)

Table 1. Sorption of 2,4-D with imprinted and non-imprinted sorbents ($n = 3$, $P = 0,95$, $m = 0,02$ g, $V = 10$ ml, $t = 10$ min)

Сорбент	Удельная площадь поверхности (S , м ² /г)	Степень извлечения (R , %)	Коэффициенты распределения (D , мл/г)	IF
Fe ₃ O ₄ @МПТМС@ПВП	119	94±1	7850±810	6,3
Fe ₃ O ₄ @МПТМС@ПВК	117	95±1	9500±1000	4,4
НИП@ПВП	109	72±2	1250±110	-
НИП@ПВК	114	81±2	2150±150	-

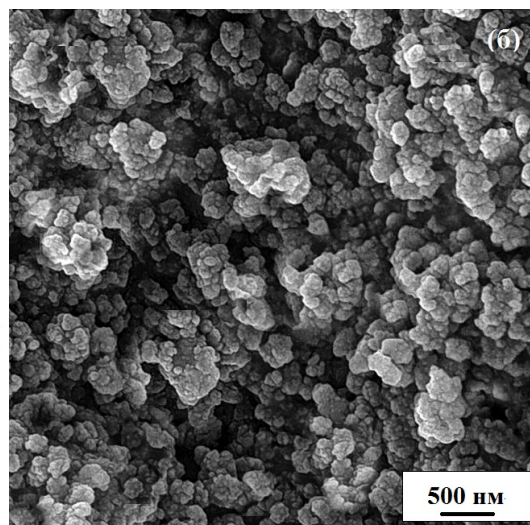
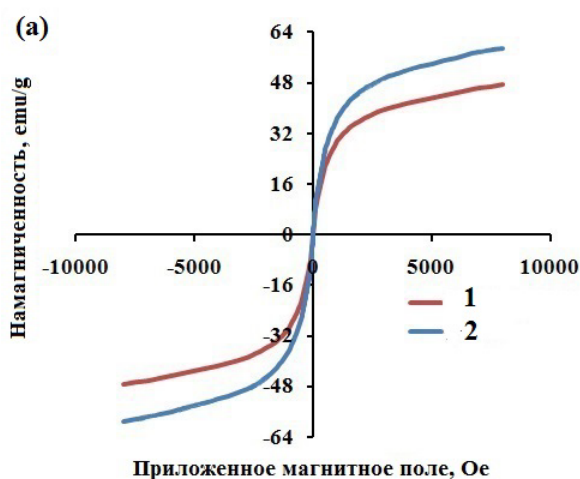


Рис. 3. Кривые намагниченности (а): Fe₃O₄@МПТМС@ПВП (1), Fe₃O₄ (2) и микрофотография сорбента (б) Fe₃O₄@МПТМС@ПВП.

Fig. 3. Magnetization curves (а): Fe₃O₄@МПТМС@ПВП (1), Fe₃O₄ (2) and micrograph of Fe₃O₄@МПТМС@ПВП (б).

Сорбция 2,4-D в статических условиях

Изучение сорбции в статических условиях, включающее выбор условий концентрирования, необходимо для установления сорбционных характеристик сорбента, в том числе, степеней извлечения, коэффициентов распределения и импринтинг-фактора, синтезированных МИП и НИП. Оптимальными условиями извлечения 2,4-D (рис. 4) для всех сорбентов являются: продолжительность сорбции – 10 мин, масса сорбента – 0,02 г, рН 2 и продолжительность десорбции – 5 мин. При этом достигаются степени извлечения 2,4-D 72% и 81% при сорбции с применением НИП@ПВП и НИП@ПВК соответственно. Применение

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$ обеспечивает эффективность извлечения при однократной сорбции 94 и 95% соответственно.

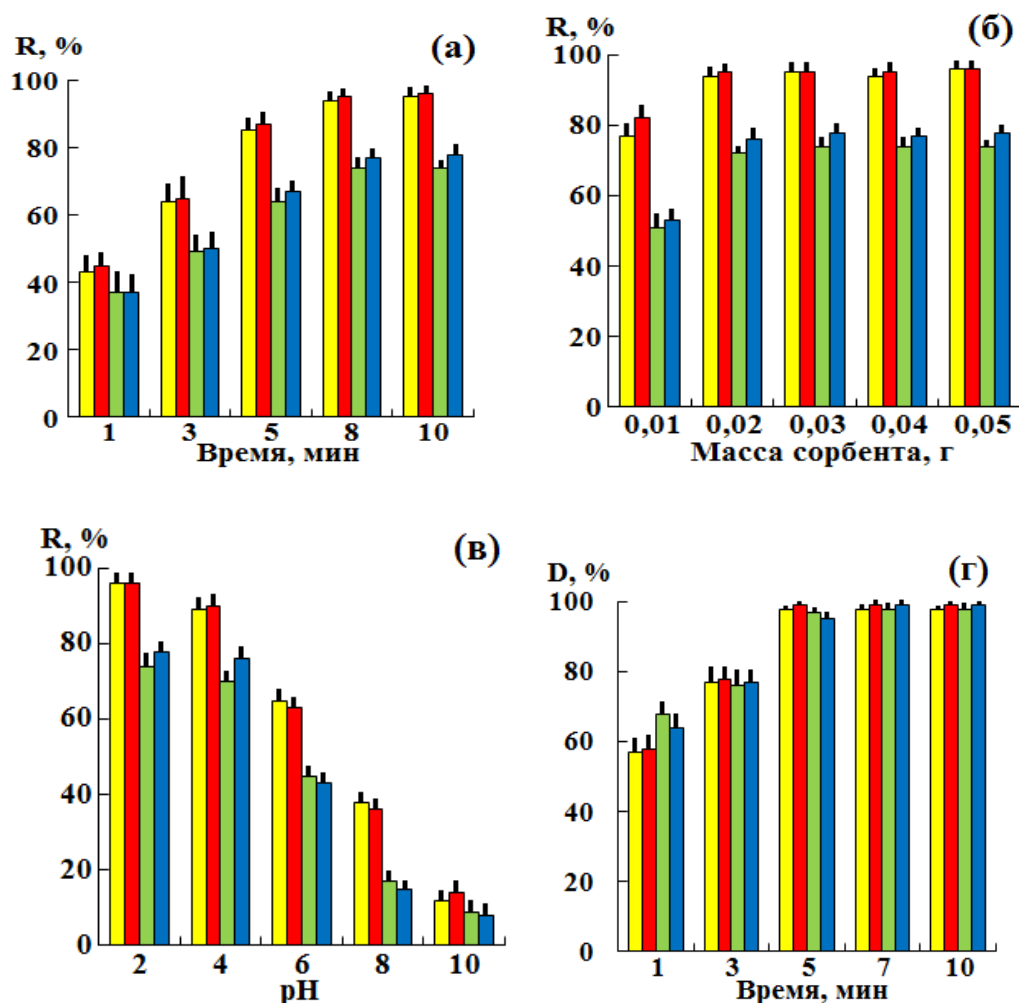


Рис. 4. Обоснование условий сорбционного концентрирования 2,4-D в статических условиях: продолжительность сорбции (а), доза сорбента (б), pH (в), продолжительность десорбции (г) $\square$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$, $\blacksquare$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$, $\square$ – $\text{НИП}@\text{ПВП}$, $\blacksquare$ – $\text{НИП}@\text{ПВК}$

Fig. 4. Determination of optimal conditions for sorption concentration of 2,4-D under static conditions: sorption duration (a), sorbent dose (b), pH (c), desorption duration (d) $\square$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$, $\blacksquare$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$, $\square$ – $\text{НИП}@\text{ПВП}$, $\blacksquare$ – $\text{НИП}@\text{ПВК}$.

В целом, при применении НИП и МИП на основе НВК степени извлечения и коэффициенты распределения выше, чем при сорбции с применением НВП. Однако, селективность МИП на основе ПВП выше. При применении $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$ достигаются высокие коэффициенты селективности, значения IF составляют 6,3, в то время, как при применении $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$ $IF = 4,4$. При незначительной разнице в степенях извлечения, применение $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$ для предварительного концентрирования предпочтительнее. Хроматограммы концентратов 2,4-D, полученные с применением $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$, содержат минимальное количество пиков примесей. Большее количество пиков установлено при применении $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$ и высокое количество побочных пиков –

при применении НИП, что доказывает наибольшую селективность сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$ в отношении 2,4-D (рис. 5).

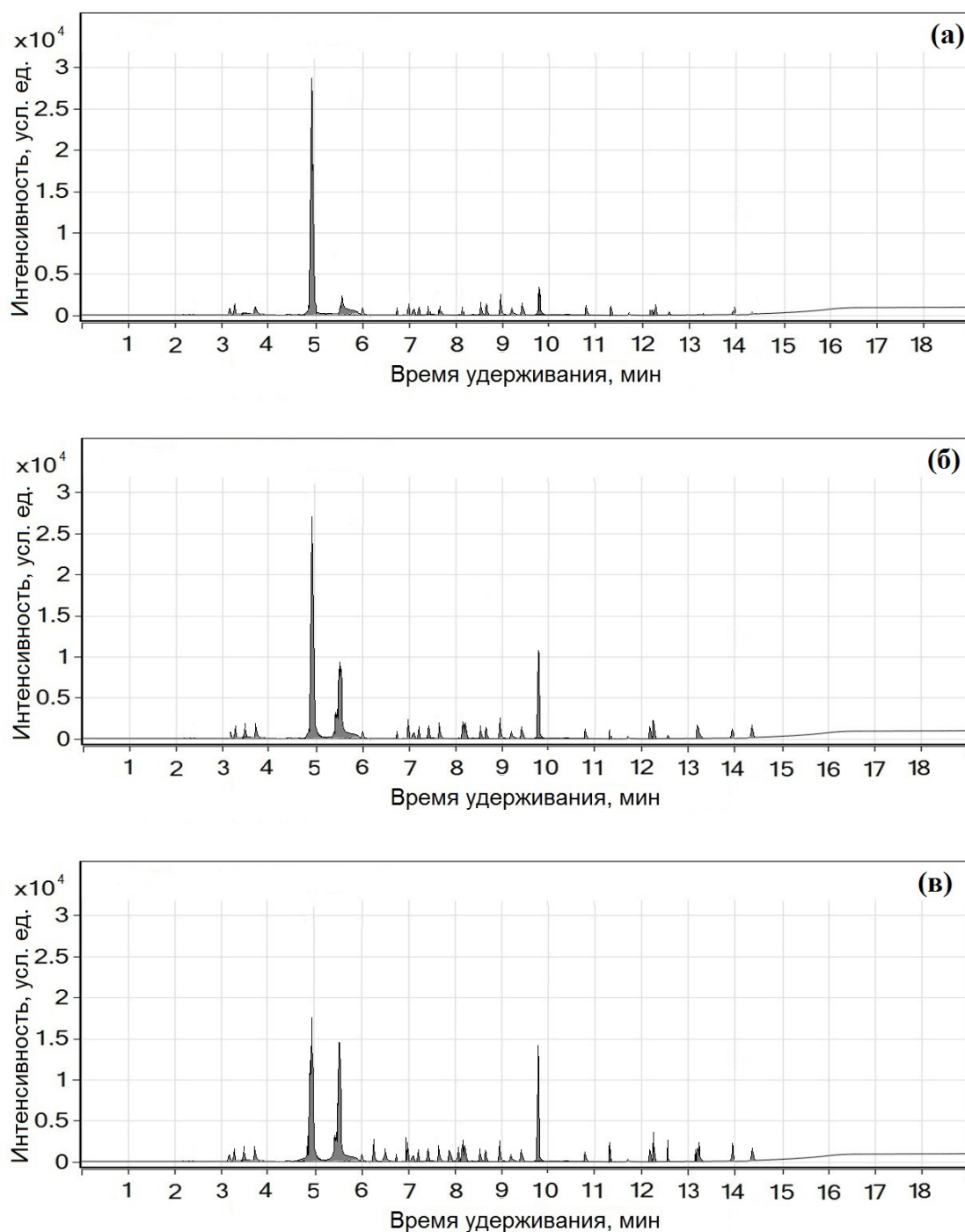


Рис. 5. Хроматограммы концентратов из почв, загрязненных 2,4-D (время удерживания – 4,94 мин) после сорбционного концентрирования с применением $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$ (а), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$ (б), НИП@ПВП (в).

Fig. 5. Chromatograms of concentrates from soils contaminated with 2,4-D (retention time – 4,94 min) after sorption preconcentration using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$ (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$ (б), НИП@ПВП (в).

Изотермы сорбции

Изотермы сорбции на всех сорбентах наиболее адекватно описываются уравнениями мономолекулярной сорбции Ленгмюра (табл. 2). Максимальная сорбционная емкость ($Q^{\max}$) установлена при использовании $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$ – 253 мг/г. $Q^{\max}$ снижается до 220 мг/г при сорбции $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$. Применение $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{НВП}$ и $\text{НИП}@\text{ПВК}$ сопровождается значительным снижением $Q^{\max}$, которые составляют 117 и 129 мг/г соответственно.

Таблица 2. Параметры изотерм сорбции 2,4-D импринтированными и неимпринтированными сорбентами

Table 2. Parameters of the sorption isotherms of 2,4-D imprinted and non-imprinted sorbents

Сорбент	Параметры, рассчитанные по уравнениям					
	Ленгмюра			Фрейнлиха		
	$Q^{\max}$ (мг/г)	K_L	r^2	n	K_F	r^2
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$	252,8	0,0716	0,997	0,5206	15,447	0,887
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$	220,1	0,0398	0,998	0,5303	8,218	0,885
$\text{НИП}@\text{ПВП}$	128,5	0,0238	0,998	0,6424	3,320	0,895
$\text{НИП}@\text{ПВК}$	117,0	0,0184	0,998	0,6533	3,012	0,910

Сорбция 2,4-D в динамических условиях

При сорбции 2,4-D в динамических условиях объемы до проскока 776 – 889 мл и коэффициенты концентрирования $EF = 907 – 1035$ также соответствуют большей эффективности применением МИП (табл. 3). При пропускании анализируемого раствора со скоростью 1,5 – 2,0 мл/мин значения EF в 1,5 – 4 раза, чем при скорости 1,0 мл/мин. При сорбции 2,4-D НИП значения EF не превышают 410.

Таблица 3. Объемы до проскока ($V_{10\%}$, мл) и коэффициенты концентрирования (EF) при динамической сорбции 2,4-D в зависимости от скоростей пропускания растворов

Table 3. The breakthrough volumes ($V_{10\%}$, ml) and the concentration coefficient (EF) at dynamic sorption of 2,4-D, depending on the passing rates of solutions

Характеристики	Скорости пропускания растворов (мл/мин)			
	1,0	1,5	2,0	3,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВП}$				
$V_{10\%}$	889	718	557	238
EF	1035	900	706	302
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МПТМС}@\text{ПВК}$				
$V_{10\%}$	776	553	312	149
EF	907	707	439	207
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{НВП}$				
$V_{10\%}$	302	177	109	71
EF	409	221	147	96
$\text{НИП}@\text{ПВК}$				
$V_{10\%}$	318	189	117	76
EF	407	234	156	102

Определение 2,4-D в модельных образцах почвы

В качестве модельной почвы для установления аналитических характеристик способа определения 2,4-D применяли дерново-лесную почву из фоновой местности. Правильность результатов, а также пределы определения и обнаружения, диапазоны линейности градуировочного графика устанавливали методом «введено-найдено».

Наилучшие метрологические характеристики установлены при определении 2,4-D после концентрирования с применением $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@МПТМС@ПВП}$ (табл. 4), характеризующегося по отношению к аналиту большей селективностью. Предел обнаружения составил 0,1 мкг/кг почвы (в 1000 раз ниже ПДК в почве). Несмотря на более высокую степень извлечения, предел обнаружения с предварительным концентрированием $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@МПТМС@ПВК}$ ниже, чем при использовании $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@МПТМС@ПВП}$ из-за существенных матричных эффектов. При концентрировании НИП пределы обнаружения в 1,5 – 3 раза снижаются по сравнению с МИП.

Таблица 4. Результаты определения 2,4-D в модельных образцах почвы методом «введено-найдено»

Table 4. Results of determination of 2,4-D in model soil samples by the «added-found» test

Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	S _r , %	Предел обнаружения, мкг/кг	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/кг
Fe ₃ O ₄ @МПТМС@ПВП				
0,5	0,38±0,10	10,7	0,10	0,3 – 120
1,0	0,85±0,15	7,2		
5,0	4,9±0,5	4,0		
10,0	9,9±0,7	2,9		
Fe ₃ O ₄ @МПТМС@ПВК				
0,5	0,37±0,11	11,2	0,15	0,12 – 100
1,0	0,82±0,16	8,1		
5,0	5,0±0,6	3,8		
10,0	9,9±0,6	2,8		
Fe ₃ O ₄ @НВП				
0,5	*	- ^{**}	0,30	1,0 – 50
1,0	*	-		
5,0	5,1±0,7	4,7		
10,0	10,2±0,8	3,3		
НИП@ПВК				
0,5	*	-	0,25	0.8 – 50
1,0	0,85±0,25	12,0		
5,0	5,2±0,7	4,5		
10,0	9,9±0,8	3,1		

*) – ниже предела обнаружения;

**) – выходит за пределы интервала линейности градуировочного графика.

В качестве реальных объектов для исследования применены 2 образца почв, отобранных на полях Семилукского района Воронежской области сразу после обработки 2,4-D. Несмотря на то, что оба типа почв относятся к черноземам, они имеют разный состав генетических горизонтов. Типичные

черноземы характеризуются выраженной щелочной реакцией среды. Щелочность увеличивается с глубиной. Выщелоченные черноземы имеют слабокислую реакцию среды, при этом рН водных вытяжек незначительно изменяется с увеличением глубины от 6,3 до 6,8.

Распределение 2,4-D в различных типах почв

Распределение 2,4-D, установленное для различных типов почв, отличается. В первый день после внесения пестицида в типичный чернозем возможно его количественное определение в поверхностном слое на глубине 20 см (рис. 6 а). Концентрации 2,4-D составляют 107 мкг/кг в поверхностном слое и 92 мкг/кг на глубине 20 см. На глубине 40 см 2,4-D не детектируется. Между 2 и 3 днями после внесения пестицида прошел дождь. Глубина проникновения возросла: концентрации 2,4-D составляют 65, 58 и 49 мкг/кг на глубинах 0, 20 и 40 см соответственно (рис. 6 б). Между 5 и 6 сутками после внесения еще раз выпали осадки. На 7 день фронт загрязнения почвы пестицидом продвинулся до 60 см, при этом концентрация 2,4-D на глубине 40 см и составила 62 мкг/кг (рис. 6 в). На 14 день началось постепенное снижение концентрации 2,4-D по всему профилю почвы. Максимальная концентрация на глубинах 40 – 60 см и составляла 40 – 41 мкг/кг (рис. 6 г).

Концентрации 2,4-D, позволяющие провести количественное определение, установлены на глубине 80 см. На глубине 90 см обнаружены следовые концентрации пестицида. На 28 день концентрации 2,4-D по всему профилю почвы резко снизились. В поверхностном слое 2,4-D не детектировался, на глубинах 20 и 60 см концентрации 2,4-D составляли 5 и 7 мкг/кг соответственно (рис. 6 д). На глубине 80 см установлены только следовые количества вещества. На 56 день остаточные концентрации пестицида составили 2 и 5 мкг/кг на глубине 40 и 60 см (рис. 6 е). В пробах, отобранных с поверхности, и на остальных точках отбора 2,4-D не детектируется.

В выщелоченных черноземах распределение 2,4-D отличается от типичных черноземов. На следующий день после внесения пестицида зона загрязнения почвы пестицидом практически не сдвинулась вглубь. Концентрация 2,4-D в поверхностном слое составила 105 мкг/г (рис. 7 а). На глубине 20 см пестицид не детектировался. После выпадения осадков на третий день после внесения препарата в почву, значительные концентрации 2,4-D установлены на глубинах от 0 до 40 см (рис. 7 б).

Максимальная концентрация в поверхностном слое – 102 мкг/кг, минимальная – 41 мкг/кг на глубине 40 см. На седьмой день после внесения пестицида, он проникает на глубину до 90 см. Содержание 2,4-D в почве составляет 47, 45, 37, 28 и 2 мкг/кг на глубинах 0, 20, 40, 60 и 90 см (рис. 7 в). На 14 день концентрация 2,4-D в поверхностном слое снижается до 5 мкг/кг. Максимальное содержание 2,4-D (12 мкг/кг) установлено на глубине 40 см (рис. 7 г). На глубине 90 см концентрация увеличивается до 7 мкг/кг. Через 28 и 56 дней закономерности распределения пестицида по почвенному профилю практически одинаковы (рис. 7 д, е). В поверхностном слое 2,4-D не

детектируется, а на глубинах 20 – 90 см концентрации 2,4-D составляют 3 – 7 мкг/кг.

При одинаковой дозе вносимого пестицида из расчета 0,12 мг/кг почвы, его распределение по профилю почвы отличается. В целом, скорость проникновения пестицида по профилю почвы для выщелоченного чернозема несколько ниже, чем для типичного чернозема. Скорость деградации пестицида выше при внесении 2,4-D в типичные черноземы. Такая закономерность установлена на 14 день и далее после внесения пестицида.

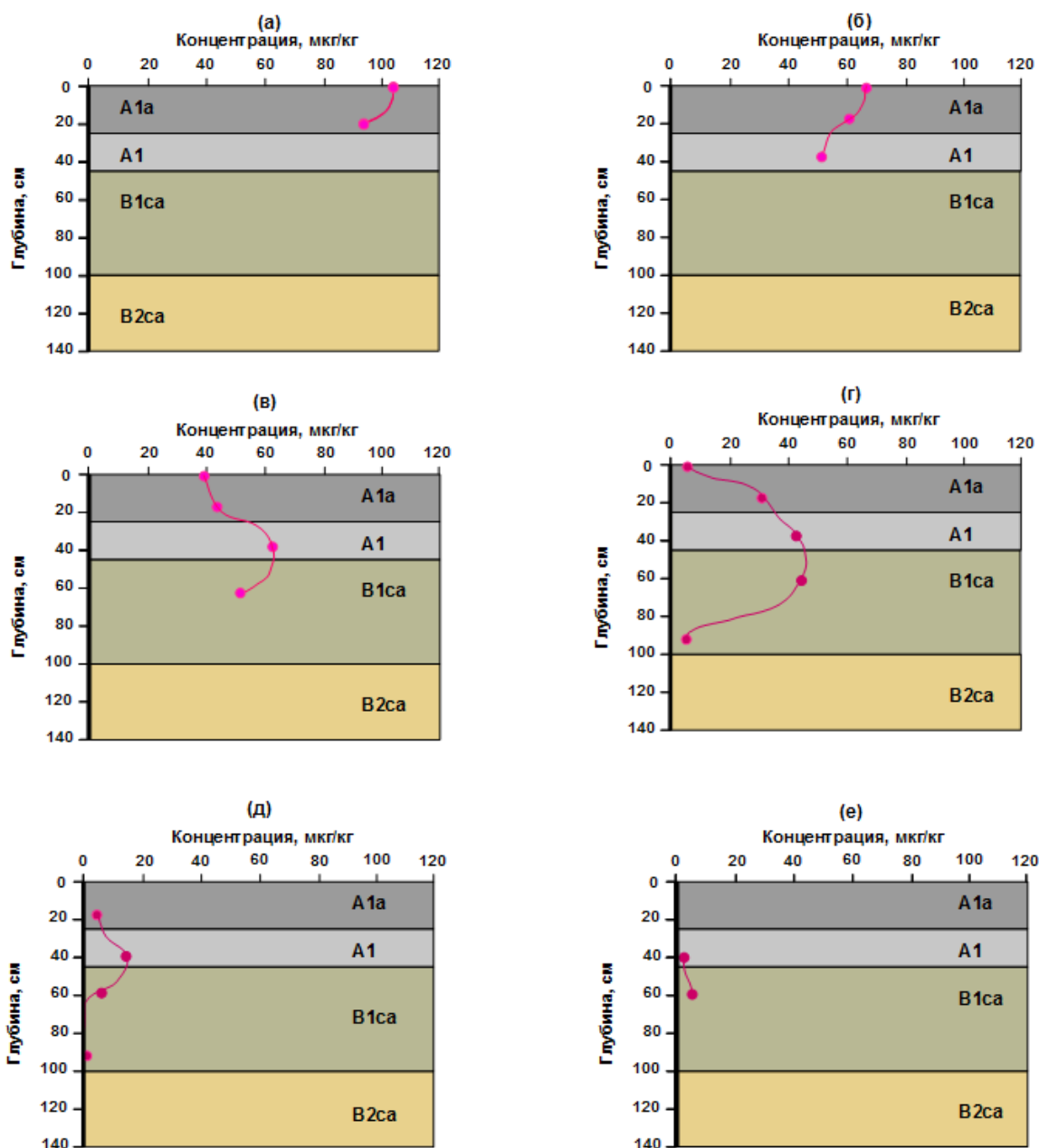


Рис. 6. Распределение 2,4-D по профилю типичного чернозема через 1 день после внесения пестицида (а), 3 дня (б), 7 (в), 14 (г), 28 (д) и 56 дней (е).

Fig. 6. Distribution of 2,4-D according to the profile of typical chernozem: 1 day after application of the pesticide (a); 3 days (b); 7 days (c); 14 days (d); 28 days (e) and 56 days (e).

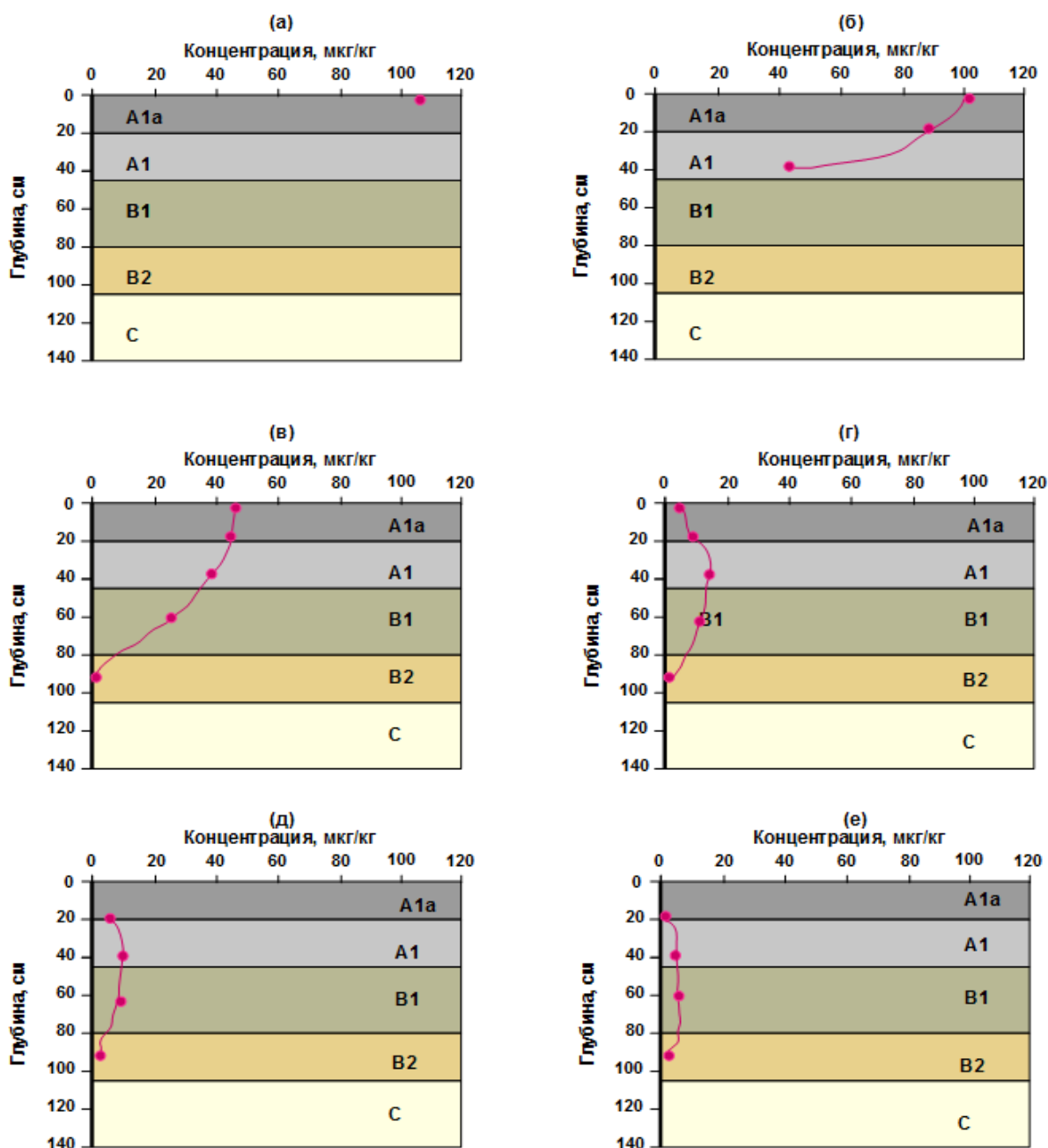


Рис. 7. Распределение 2,4-D по профилю выщелоченного чернозема через 1 день после внесения пестицида (а), 3 дня (б), 7 (в), 14 (г), 28 (д) и 56 дней (е)

Fig. 7. Distribution of 2,4-D according to the profile of leached chernozem: 1 day after application of the pesticide (a); 3 (b); 7 (c); 14 (d); 28 (e) and 56 days (e)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ динамического онлайн концентрирования с применением МИП в сочетании с методом ГХ-МС может быть применен для мониторинга содержания пестицида 2,4-D в почвах различных типов. Максимальной эффективностью характеризуются МИП на основе N-винилпирролидона. При их использовании для предварительного концентрирования степень извлечения составляет 95%, коэффициент распределения – 7850, значение импринтинг-фактора – 6,3, коэффициент концентрирования – 1025. Предел обнаружения составил 0,1 $\mu\text{g/kg}$ почвы.

При изучении распределения пестицида по профилю почвы детектируемые концентрации установлены на глубине 80 см. Активная деградация пестицида, сопровождающаяся значительным уменьшением концентраций, установлена на 14 день после внесения пестицида в почву. На 56 день наблюдений остаточные концентрации 2,4-Д составляют 3 – 7 мкг/кг.

В будущем, данный тип магнитных полимерных сорбентов может быть использован для сорбционной ремедиации (очистки) почв, подвергшихся воздействию органических микрозагрязнителей, по аналогии с исследованиями [33–35].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Dargahi, A., Shokoohi, R., Asgari, G., Ansari, A., Nematollahi, D., & Samarghandi, M.R. (2021). Moving-bed biofilm reactor combined with three-dimensional electrochemical pretreatment (MBBR–3DE) for 2,4-D herbicide treatment: application for real wastewater, improvement of biodegradability. *RSC Advances*, 11(16), 9608–9620. <https://doi.org/10.1039/d0ra10821a>
2. Da Silva, A.P., Morais, E.R., Oliveira, E.C., & Ghisi, N. de C. (2022). Does exposure to environmental 2,4-dichlorophenoxyacetic acid concentrations increase mortality rate in animals? A meta-analytic review. *Environmental Pollution*, 303, 119179. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119179>
3. Ha, D.D. (2018). Anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by *Thauera* sp. *DKT. Biodegradation*, 29(5), 499–510. <https://doi.org/10.1007/s10532-018-9848-7>
4. Islam, F., Wang, J., Farooq, M.A., Khan, M.S.S., Xu, L., Zhu, J., Zhao, M., Muños, S., Li, Q.X., & Zhou, W. (2018). Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, 111, 332–351. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>
5. Chu, W., Gao, N., Li, C., & Cui, J. (2009). Photochemical degradation of typical halogenated herbicide 2,4-D in drinking water with UV/H₂O₂/micro-aeration. *Sci. China Ser.B- Chem.*, 52(12), 2351–2357. <https://doi.org/10.1007/s11426-009-0132-x>
6. Deokar, S.K., & Mandavgane, S.A. (2015). Rice husk ash for fast removal of 2,4-dichlorophen-oxyacetic acid from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 33(5), 429–440. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.5.429>
7. Luo, H., Zhou, X., Chen, Q., & Zhou, J. (2021). Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into peroxydisulfate adsorption and activation. *Separ. Purif. Technol.*, 259, 118196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118196>
8. Kuśmierek, K., Szala, M., & Świątkowski, A. (2016). Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 63, 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.036>
9. Momčilović, M.Z., Randelović, M.S., Zarubica, A.R., Onjia, A.E., Kokunešoski, M., & Matović, B.Z. (2013). SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal. *Chem. Eng. J.*, 220, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.024>
10. Yang, X., Chen, J., Liu, H., Li, X., & Zhong S. (2019). Molecularly imprinted polymers based on zeolite imidazolate framework-8 for selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.

Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 570, 244–250.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.038>

11. Wu, G., Ma, J., Li, S., Wang, S., Jiang, B., Luo, S., Li, J., Wang, X., Guan, Y., & Chen, L. (2020). Cationic metal-organic frameworks as an efficient adsorbent for the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *Environmental Research*, 186, 109542. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109542>
12. Zhong, S., Zhou, C., Zhang, X., Zhou, H., Li, H., Zhu, X., & Wang, Y. (2014). A novel molecularly imprinted material based on magnetic halloysite nanotubes for rapid enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water. *J. Hazard. Mater.*, 276, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.013>
13. Liu, Y., He, Y., Jin, Y., Huang, Y., Liu, G., & Zhao, R. (2014). Preparation of monodispersed macroporous core-shell molecularly imprinted particles and their application in the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Chromatog. A*, 1323, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.002>
14. Han, D., Jia W., & Liang, H. (2010). Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. *J. Environ. Sci.*, 22(2), 237–241. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(09\)60099-1](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(09)60099-1)
15. Sheng, L., Jin, Y., He, Y., Huang, Y., Yan, L., & Zhao, R. (2017). Well-defined magnetic surface imprinted nanoparticles for selective enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in real samples. *Talanta*, 174, 725–732. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.002>
16. Buerge, I.J., Pavlova, P., Hanke, I., Bächli, A., & Poiger, T. (2020). Degradation and sorption of the herbicides 2,4-D and quizalofop-P-ethyl and their metabolites in soils from railway tracks. *Environ. Sci. Eur.*, 32(1), 150. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00422-6>
17. Hiller, E., Krascenits, Z., & Čerňanský, S. (2008). Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80(5), 412–416. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9430-9>
18. Spuler, M.J., Briceño, G., Duprat, F., Jorquera, M., Céspedes, C., & Palma, G. (2019). Sorption kinetics of 2,4-D and diuron herbicides in a urea-fertilized andisol. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, 19(2), 313–320. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00031-0>
19. Laganà, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G., & Marino, A. (2002). Determination of maize and grain herbicides and their transformation products in soil by use of soil column extraction then liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, 56(5–6), 337–343. <https://doi.org/10.1007/bf02491942>
20. Yeh, M.-K., Lin, S.-L., Leong, M.-I., Huang, S.-D., & Fuh, M.-R. (2011). Determination of phenoxyacetic acids and chlorophenols in aqueous samples by dynamic liquid-liquid-liquid microextraction with ion-pair liquid chromatography. *Anal. Sci.*, 27(1), 49–54. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.49>
21. Farhadi, K., Matin, A.A., & Hashemi, P. (2008). LC Determination of Trace Amounts of Phenoxyacetic Acid Herbicides in Water after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. *Chromatographia*, 69(1–2), 45–49. <https://doi.org/10.1365/s10337-008-0815-z>
22. Ahmed, S.F., Mofijur, M., Parisa, T.A., Islam, N., Kusumo, F., Inayat, A., Le, V.G., Badruddin, I.A., Khan, T.M.Y., & Ong, H.C. (2022). Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass. *Chemosphere*, 286, 131656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131656>
23. Ri, H.-C., Jon, C.-S., Lu, L., Piao, X., & Li, D. (2023). A dynamic electromagnetic field assisted boronic acid-modified magnetic adsorbent on-line extraction of cis-diol-containing flavonoids from onion sample. *J. Food Compos. Anal.*, 105279. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105279>
24. Amini, S., Ebrahimzadeh, H., Seidi, S., & Jalilian, N. (2021). Application of electrospun polyacrylonitrile/Zn-MOF-74@GO nanocomposite as the sorbent for online micro solid-phase extraction of chlorobenzenes in water, soil, and food samples prior to liquid chromatography analysis. *Food Chem.*, 363, 130330. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130330>

25. Liew, C.S.M., Lee, & H.K. (2022). Online water sampling-quickMix-assisted miniscale liquid-liquid extraction coupled with full evaporation dynamic headspace concentration of polybrominated diphenyl ethers. *J. Chromatogr. A*, 1673, 463123. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463123>
26. Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Проскурякова Е.Д. (2018). Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов. *Журн. прикл. химии*, 91(10), 1431–1440. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100099>
27. Губин А.С., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю., Проскурякова Е.Д., Фролова Ю.С. (2019). Применение молекулярно импринтированного полимера для концентрирования 4-нитрофенола из водных сред. *Журн. аналит. химии*, 74(7S), 16–23. <https://doi.org/10.1134/S1061934819070116>
28. Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Ермак С.С., Коренман Я.И., Шаталов Г.В. Новые полимеры на основе N-виниламидов для концентрирования нитрофенолов из водных сред. *Журн. аналит. химии*, 67(9), 855–859. <https://doi.org/10.1134/S1061934812050048>
29. Суханов П.Т., Кушнир А.А. (2019). Сорбция нитрофенолов из водных сред полимерными сорбентами на основе N-винилпирролидона. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 60(2), 117–123. <https://doi.org/10.3103/S0027131419020081>
30. Кушнир А.А., Суханов П.Т., Чурилина Е.В., Шаталов Г.В. (2014). Динамическая сорбция нитрофенолов из водных растворов полимерами на основе N-винилпирролидона. *Журн. прикл. химии*, 87(5), 589–594. <https://doi.org/10.1134/S1070427214050073>
31. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России. <https://egrpr.esoil.ru/content/1sem.html> (дата обращения 30.01.2023 г.).
32. ПНД Ф 14.1:2:3:4.212-2005. Методика определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии. <http://www.omegametall.ru/Index2/1/4293776/4293776021.htm> (дата обращения 30.02.2023 г.).
33. Mudhoo, A., & Sillanpää, M. (2021). Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real water treatment: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 19, 4393–4413. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01289-6>.
34. Macásek, F., Navratil, J.D., Dulanská, S. (2002). Magnetic sorbent for soil remediation—a waste for waste treatment. *Separation Science and Technology*, 37(16), 3673–3691. <https://doi.org/10.1081/ss-120014826>.
35. Gouma, V., Tziasiou, C., Pournara, A.D., & Giokas, D.L. (2022). A novel approach to sorbent-based remediation of soil impacted by organic micropollutants and heavy metals using granular biochar amendment and magnetic separation. *J. Environ. Chem. Eng.*, 10(2), 107316. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107316>.

References:

1. Dargahi, A., Shokoohi, R., Asgari, G., & Ansari, A., Nematollahi D., & Samarghandi M.R. (2021). Moving-bed biofilm reactor combined with three-dimensional electrochemical pretreatment (MBBR–3DE) for 2,4-D herbicide treatment: application for real wastewater, improvement of biodegradability. *RSC Advances*, 11(16), 9608–9620. <https://doi.org/10.1039/d0ra10821a>
2. Da Silva, A.P., Moraes, E.R., Oliveira, E.C., & Ghisi N. de C. (2022). Does exposure to environmental 2,4-dichlorophenoxyacetic acid concentrations increase mortality rate in animals? A meta-analytic review. *Environmental Pollution*, 303, 119179. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119179>
3. Ha, D.D. (2018). Anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by *Thauera* sp. *DKT. Biodegradation*, 29(5), 499–510. <https://doi.org/10.1007/s10532-018-9848-7>

4. Islam, F., Wang, J., Farooq, M.A., Khan, M.S.S., Xu, L., Zhu, J., Zhao M., Muños, S., Li, Q.X., & Zhou, W. (2018). Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, 111, 332–351. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>.
5. Chu, W., Gao, N., Li, C., & Cui J. (2009). Photochemical degradation of typical halogenated herbicide 2,4-D in drinking water with UV/H₂O₂/micro-aeration. *Sci. China Ser.B- Chem.*, 52(12), 2351–2357. <https://doi.org/10.1007/s11426-009-0132-x>
6. Deokar, S.K., & Mandavgane, S.A. (2015). Rice husk ash for fast removal of 2,4-dichlorophen-oxyacetic acid from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 33(5), 429–440. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.5.429>.
7. Luo, H., Zhou, X., Chen, Q., & Zhou, J. (2021). Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into peroxymonosulfate adsorption and activation. *Separ. Purif. Technol.*, 259, 118196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118196>
8. Kuśmierek, K., Szala, M., & Świątkowski, A. (2016). Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 63, 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.036>
9. Momčilović, M.Z., Randelović, M.S., Zarubic,a A.R., Onjia, A.E., Kokunešoski, M., & Matović B.Z. (2013). SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal. *Chem. Eng. J.*, 220, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.024>
10. Yang, X., Chen, J., Liu, H., Li, X., & Zhong, S. (2019). Molecularly imprinted polymers based on zeolite imidazolate framework-8 for selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 570, 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.038>
11. Wu, G., Ma, J., Li, S., Wang, S., Jiang, B., Luo, S., Li, J., Wang, X., Guan, Y., & Chen, L. (2020). Cationic metal-organic frameworks as an efficient adsorbent for the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *Environmental Research*, 186, 109542. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109542>
12. Zhong, S., Zhou, C., Zhang, X., Zhou, H., Li, H., Zhu, X., & Wang, Y. (2014). A novel molecularly imprinted material based on magnetic halloysite nanotubes for rapid enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water. *J. Hazard. Mater.*, 276, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.013>
13. Liu, Y., He, Y., Jin, Y., Huang, Y., Liu, G., & Zhao, R. (2014). Preparation of monodispersed macroporous core-shell molecularly imprinted particles and their application in the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Chromatog. A*, 1323, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.002>
14. Han, D., Jia, W., & Liang, H. (2010). Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. *J. Environ. Sci.*, 22(2), 237–241. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(09\)60099-1](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(09)60099-1)
15. Sheng, L., Jin, Y., He, Y., Huang, Y., Yan, L., & Zhao, R. (2017). Well-defined magnetic surface imprinted nanoparticles for selective enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in real samples. *Talanta*, 174, 725–732. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.002>
16. Buerge, I.J., Pavlova, P., Hanke, I., Bächli, A., & Poiger, T. (2020). Degradation and sorption of the herbicides 2,4-D and quizalofop-P-ethyl and their metabolites in soils from railway tracks. *Environ. Sci. Eur.*, 32(1), 150. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00422-6>
17. Hiller, E., Krascenits, Z., & Čerňanský, S. (2008). Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80(5), 412–416. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9430-9>
18. Spuler, M.J., Briceño, G., Duprat, F., Jorquera, M., Céspedes, C., & Palma, G. (2019). Sorption kinetics of 2,4-D and diuron herbicides in a urea-fertilized andisol. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, 19(2), 313–320. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00031-0>

19. Laganà, A., Bacaloni, A., De, Leva, I., Faberi, A., Fago G., & Marino, A. (2002). Determination of maize and grain herbicides and their transformation products in soil by use of soil column extraction then liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, 56(5–6), 337–343. <https://doi.org/10.1007/bf02491942>
20. Yeh, M.-K., Lin, S.-L., Leong, M.-I., Huang, S.-D., & Fuh, M.-R. (2011). Determination of phenoxyacetic acids and chlorophenols in aqueous samples by dynamic liquid-liquid-liquid microextraction with ion-pair liquid chromatography. *Anal. Sci.*, 27(1), 49–54. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.49>
21. Farhadi, K., Matin, A.A., & Hashemi, P. (2008). LC Determination of Trace Amounts of Phenoxyacetic Acid Herbicides in Water after Dispersive Liquid–Liquid Microextraction. *Chromatographia*, 69(1–2), 45–49. <https://doi.org/10.1365/s10337-008-0815-z>
22. Ahmed, S.F., Mofijur, M., Parisa, T.A., Islam, N., Kusumo, F., Inayat, A., Le, V.G., Badruddin, I.A., Khan, T.M.Y., & Ong, H.C. (2022). Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass. *Chemosphere*, 286, 131656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131656>
23. Ri, H.-C., Jon, C.-S., Lu, L., Piao, X., & Li, D. (2023). A dynamic electromagnetic field assisted boronic acid-modified magnetic adsorbent on-line extraction of cis-diol-containing flavonoids from onion sample. *J. Food Compost. Anal.*, 105279. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105279>
24. Amini, S., Ebrahimzadeh, H., Seidi, S., & Jalilian N. (2021). Application of electrospun polyacrylonitrile/Zn-MOF-74@GO nanocomposite as the sorbent for online micro solid-phase extraction of chlorobenzenes in water, soil, and food samples prior to liquid chromatography analysis. *Food Chem.*, 363, 130330. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130330>
25. Liew, C.S.M., & Lee, H.K. (2022). Online water sampling-quickMix-assisted miniscale liquid-liquid extraction coupled with full evaporation dynamic headspace concentration of polybrominated diphenyl ethers. *J. Chromatogr. A*, 1673, 463123. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463123>
26. Gubin, A.S., Sukhanov, P.T., Kushnir, A.A., & Proskuryakova E.D. (2018). Recovery and preconcentration of phenols from aqueous solutions with a magnetic sorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and hyper-cross-linked polystyrene. *Russ. J. Appl. Chem.*, 91(10), 1626–1634. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100099>
27. Gubin, A.S., Sukhanov, P.T., Sannikova, N.Y., Proskuryakova, E.D., & Frolova Y.S. (2019). Use of molecularly imprinted polymer for the preconcentration of 4-nitrophenol from aqueous media. *J. Analyt. Chem.*, 74(Suppl 1), 11–17. <https://doi.org/10.1134/S1061934819070116>
28. Churilina, E.V., Sukhanov, P.T., Ermak, S.S., Korenman, Ya.I., & Shatalov, G.V. (2012) New N-vinylamide-based polymers for the preconcentration of nitrophenols from aqueous media. *J. Analyt. Chem.*, 67(9), 767–771. <https://doi.org/10.1134/S1061934812050048>
29. Sukhanov, P.T., & Kushnir, A.A. (2019). Adsorption of nitrophenols from aqueous media by N-Vinylpyrrolidone-based polymeric adsorbents. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 74, 88–92. <https://doi.org/10.3103/S0027131419020081>
30. Kushnir, A.A., Sukhanov, P.T., Churilina, E.V., & Shatalov, G.V. (2014). Dynamic sorption of nitrophenols from aqueous solutions by polymers based on N-vinylpyrrolidone. *Russ. J. Appl. Chem.*, 87(5), 579–584. <https://doi.org/10.1134/S1070427214050073>
31. Unified state register of soil resources of Russia. <https://egrpr.esoil.ru/content/1sem.html> (accessed 30.01.2023 г.) (in Russ).
32. PND F 14.1:2:3:4.212-2005. Method of determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in drinking, natural and wastewater by gas chromatography. <http://www.omegametall.ru/Index2/1/4293776/4293776021.htm> (accessed 30.02.2023 г.) (in Russ).
33. Mudhoo, A., & Sillanpää, M. (2021). Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real water treatment: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 19, 4393–4413. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01289-6>.

34. Macášek, F., Navratil, J.D., & Dulanská, S. (2002). Magnetic sorbent for soil remediation—a waste for waste treatment. *Separation Science and Technology*, 37(16), 3673–3691.
<https://doi.org/10.1081/ss-120014826>.
35. Gouma, V., Tziasiou, C., Pournara, A.D., & Giokas, D.L. (2022). A novel approach to sorbent-based remediation of soil impacted by organic micropollutants and heavy metals using granular biochar amendment and magnetic separation. *J. Environ. Chem. Eng*, 10(2), 107316.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107316>.