

Н. А. Куликова, Г. Ф. Лебедева

# ГЕРБИЦИДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ



URSS

Отредактировал и опубликовал на сайте : PRESSI (HERSON)

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА  
Факультет почвоведения

---

**Н. А. Куликова, Г. Ф. Лебедева**

# **ГЕРБИЦИДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

Рекомендовано  
Учебно-методическим советом по почвоведению  
при УМО по классическому университетскому образованию  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений, обучающихся по направлению  
высшего профессионального образования  
020700 «Почвоведение»



**URSS**  
МОСКВА

**Куликова Наталья Александровна,  
Лебедева Галина Федоровна**

**Гербициды и экологические аспекты их применения:** Учебное пособие.  
М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. — 152 с.

В настоящем пособии рассмотрены различные методы борьбы с сорной растительностью: агротехнические, биологические, химические. Представлена история развития химического метода борьбы с сорняками и масштабы применения гербицидов на современном этапе земледелия. Дана классификация гербицидов, техника их применения (выбор препарата, норма расхода, способ внесения, техника безопасности при применении гербицидов и т. д.). Приведена характеристика наиболее распространенных гербицидов, разрешенных к применению на территории России. Рассмотрен механизм действия гербицидов в растениях. Достаточно подробно изложен материал о поведении гербицидов в почве (сорбция, разложение, миграция, влияние на свойства почвы и др.). Особое внимание уделено экологическим проблемам, возникающим при применении гербицидов, а также предотвращению и исправлению возможных негативных последствий.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению высшего профессионального образования 020700 «Почвоведение», а также для специалистов по защите растений, экологии и охране окружающей среды.

**Рецензенты:**

зав. кафедрой земледелия и МОД Российского государственного аграрного университета — МСХА им. К. А. Тимирязева, д-р биол. наук, проф. *М. А. Мазиров*;  
доц. факультета почвоведения МГУ им. М. В. Ломоносова,  
д-р биол. наук *А. Б. Умарова*

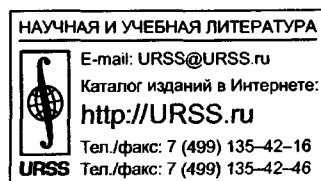
*Работа подготовлена при финансовой поддержке ГК П211 в рамках целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы*

Издательство «Книжный дом «ЛИБРОКОМ»».  
117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 9.  
Формат 60×90/16. Печ. л. 9,5. Зак. № 3766.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».  
117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 11А, стр. 11.

ISBN 978-5-397-01431-1

© Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010



## СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

2,4-Д – 2,4-дихлор-феноксиуксусная кислота  
2М-4Х – 2-метил-4-хлор-феноксиуксусная кислота  
2М-4ХМ – 2-метил-4-хлорфенокси масляная кислота  
2М-4ХП – 2-метил-4-хлорфенокси пропионовая кислота  
АЛС – ацетолактат синтаза  
АТФ – аденозинтрифосфорная кислота  
АУ – активированный уголь  
АФК – активные формы кислорода  
АЭД – атомно-эмиссионный детектор  
ВГ (ВРГ) – водорастворимые гранулы  
ВДГ – водно-диспергируемые гранулы  
ВК (ВКР) – водорастворимый концентрат  
ВНИИФ – Всероссийский НИИ фитопатологии  
ВР – водный раствор  
ВРП – водорастворимый порошок  
ВС – водная суспензия  
ВСК – водно-суспензионный концентрат  
ВЭ – водная эмульсия  
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография  
Г – гранулы  
ГЖХ – газо-жидкостная хроматография  
ГХ – газовая хроматография  
д.в. – действующее вещество  
ДТП – детектор по теплопроводности  
ДЭЗ – детектор электронного захвата  
ЕПШФ-синтаза – 5-енолпирувиллицимат-3-фосфат синтаза  
Ж – жидкость  
ЖХ – жидкостная хроматография  
ИУК – индолил-3-уксусная кислота  
ИФА – иммуноферментный анализ  
ИФК – изопропил-N-фенилкарбамат  
КС – концентрат суспензии  
КЭ – концентрат эмульсии  
ЛД<sub>50</sub> (СД<sub>50</sub>) – средняя летальная доза препарата, при которой погибают 50% подопытных животных  
МГ – микрогранулы  
МДУ – максимально допустимый уровень  
МК – масляный концентрат  
МОББ – Международная организация биологической борьбы  
ОГХ – основная гидрофизическая характеристика

П – порошок  
ПАВ – поверхностно-активные вещества  
ПДК – предельно допустимая концентрация  
ПВД – пламенно-ионизационный детектор  
ПОЛ – перекисное окисление липидов  
ПС – паста  
ПФД – пламенно-фотометрический детектор  
РП – растворимый порошок  
РЦ – реакционный центр  
СК – суспензионный концентрат  
СП – смачивающийся порошок  
СТС – сухая текучая суспензия  
СЭ – суспензионная эмульсия  
УМО – ультрамалообъемное опрыскивание  
ФС I – фотосистема I  
ФС II – фотосистема II  
ЭМВ – эмульсия масляно-водяная  
ЭПД – детектор по электролитической проводимости  
ЭТЦ – электрон транспортная цепь

## ВВЕДЕНИЕ

Сокращение объема применения гербицидов и нарушения в комплексе противосорняковых мероприятий, связанные с экономическими трудностями страны, привели к тому, что почти повсеместно наблюдается увеличение засоренности посевов сельскохозяйственных культур, причем 50-70% посевных площадей засорено в сильной или очень сильной степени. Потенциальные потери урожая в земледелии России от сорных растений за последние годы составляют от 15,5 до 26,6% для основных возделываемых культур. Суммарные потенциальные потери от сорняков составляют в пересчете на зерно ежегодно около 40 млн. т [Захаренко, 2000]. Каждый год на засоренных землях сорными растениями отчуждается около 12 млн. т питательных веществ, что намного больше объема удобрений, вносимых на поля страны: в 2007 г. сельскохозяйственными предприятиями было получено всего около 1,9 млн. т минеральных удобрений по действующему веществу [Агропромышленный комплекс России в 2007 г., 2008].

В 2003 г. гербицидами в Российской Федерации было обработано 15,6 млн. га, что в 3,5 раза меньше по сравнению с применением гербицидов в 1986-90 гг. Следует отметить, что в мире производство, применение и ассортимент пестицидов, в том числе и гербицидов, с каждым годом увеличивается. Несомненно, что и в нашей стране с укреплением экономики возрастет применение средств защиты растений, что потребует еще более пристального внимания к проблеме экологической приемлемости применения гербицидов и реабилитации почв, загрязненных остатками ядохимикатов.

## 1. ПОНЯТИЕ «СОРНАЯ РАСТИТЕЛЬНОСТЬ»

Государственным стандартом нашей страны [ГОСТ 16265-89] установлено следующее определение: «Сорные растения (сорняки) – дикорастущие растения, обитающие на сельскохозяйственных угодьях и снижающие величину и качество продукции». Понятие «сорняки» следует отличать от понятия «засорители», под которыми подразумевают растения, относящиеся к культурным видам, но не возделываемые на данном поле. Примерами засорителей могут быть подсолнечник в посевах пшеницы, рожь или ячмень в посевах озимой пшеницы. В сортовых посевах засорителями считаются все растения этого же вида, не принадлежащие к данному сорту.

Академик А.И. Мальцев считал сорняками растения других видов, которые развиваются на обрабатываемых землях вместе с культурными растениями или растения, поселяющиеся на необрабатываемых местах, где природный покров нарушен или уничтожен. Этот автор различал три

группы сорной растительности: сорно-полевые (сеgetальные), мусорные (рудеральные) и сорную растительность естественных угодий (растения, появляющиеся на лесных вырубках, пожарищах, выбросах земли роющими животными и др.).

Известный специалист по сорным растениям С.А. Котт определял сорняки так: «Растения, не выращиваемые человеком, но в течение очень длительного времени приспособившиеся жить на обрабатываемой почве в посевах культур, растущие вместе с ними и наносящие им вред».

В сельскохозяйственной энциклопедии 1974 г. дано более широкое толкование сорной растительности: «Сорняки – растения, произрастание которых на данном месте по какой-либо причине нежелательно». При таком определении сорняками следует считать всю нежелательную растительность не только в посевах, садах, лугах, но и в лесах, лесных полосах, на стадионах, на аэродромах, на полотне железных дорог, по обочинам дорог, на асфальте, в водоемах, осушительных и оросительных каналах.

Понятие «сорняки» введено людьми. На заре земледелия, когда человек, окультуривая дикие растения и выращивая их в чистых посевах, вынужден был удалять с возделываемых участков другие виды растений, которые, с точки зрения земледельца, и стали считаться сорняками. Со временем понятие о засорении расширилось и сорняками стали считать всю нежелательную для человека растительность не только на полях и сельскохозяйственных угодьях, но и в лесах, парках, стадионах, в водоемах и т.д.

Если говорить о «сорной растительности естественных угодий», появляющейся при нарушении нормальных условий существования естественных растительных сообществ (например, лесной пожар и т.д.), то, по-видимому, в данном случае правильнее говорить о смене видов в растительном сообществе, а не о появлении сорняков.

## 2. ВРЕД, ПРИЧИНЯЕМЫЙ СОРНЯКАМИ

Потери урожая в нашей стране от сорняков весьма значительны и в последние годы составляют 15-18% от урожая зерновых хлебов, а потери пропашных культур достигают 50% и более [Спиридонов и др., 2004]. Попытаемся наглядно представить такие потери: посевная площадь зерновых в нашей стране около 45 млн. га, 15% от этой величины составляет более 6 млн. га. Следовательно, практически засоренность посевов ведет к тому, что земледelec теряет продукцию, которая была бы получена с 6 млн. га возделываемой земли, куда был вложен труд, затрачено горючее на обработку почвы, израсходованы семена на посев и т.д.

Снижение урожая на засоренных полях происходит вследствие того, что сорняки отнимают у культурных растений свет, воду, питательные

вещества. От затенения сорняками культурные растения особенно страдают в раннем возрасте, когда бурно развивающиеся сорняки опережают развитие культуры. Сорняки потребляют значительное количество воды и питательных веществ. Например, дикая редька на образование единицы сухого вещества по сравнению с овсом потребляет в 4 раза больше воды, в 2 раза больше азота и фосфора и в 4 раза больше калия.

Помимо прямого снижения урожая, вред сорняков также проявляется в следующем:

- снижение качества урожая – в зерне снижается содержание белка, зерно может быть засорено семенами сорняков, которые придают неприятный запах или вкус муке или даже вызывают отравление; льносоломку, засоренную вьюнком полевым или гречишкой вьюнковой не примут на льнозавод; примесь сорняков в сене резко снижает его качество и т.д.;
- увеличиваются затраты на обработку почвы, возникает необходимость создания машин для борьбы с сорняками, увеличивается расход горючего, снижается производительность труда при уборке урожая;
- увеличиваются затраты на очистку семян от семян и плодов сорняков, на приобретение специальных зерноочистительных машин, а также на их производство;
- происходит снижение выхода продукции животноводства вследствие ухудшения качества засоренных пастбищ и сена;
- наблюдается снижение качества продуктов животноводства – неприятный запах и вкус молока, порча шерсти овец колочками, шипами;
- сорняки являются также рассадниками многих вредителей и возбудителей болезней культурных растений: на пырее развиваются возбудители болезней и вредители культурных злаков; на крестоцветных сорняках возбудители и вредители болезней капусты, рапса; рак картофеля переходит на культурное растение с паслена черного;
- сорняки могут быть причиной заболеваний и отравлений человека: пыльца амброзии полынелистной *Ambrosia artemisifolia* L. и других сорняков может вызывать сенную лихорадку, некоторые сорняки являются ядовитыми (плевел опьяняющий *Lolium temulentum* L., сурах ядовитый *Rhus coriaria* L., триходесма седая *Trichodesma indicum* (L.) Lehm.);
- много средств и рабочей силы затрачивается для уничтожения сорной растительности на аэродромах, стадионах, железнодорожном полотне, в полосах отчуждения шоссеиных дорог, на газонах, в оросительных системах и т.д.

- наконец, следует сказать о том, насколько ручная прополка или уничтожение сорняков мотыгой однообразный, утомляющий и отупляющий труд.

По данным ФАО вредные организмы (вредители, возбудители болезней растений и сорняки) в среднем приводят к потере 30% потенциально-го урожая сельскохозяйственных культур. Таким образом, каждый третий-четвертый человек в мире, занятый в земледелии работает для того, чтобы прокормить этих вредителей (на долю сорняков приходится 30-65% от общих потерь).

Не следует, однако, относиться к сорнякам как к растениям, приносящим исключительно вред. Всегда необходимо помнить о том, что сорняки – неотъемлемая часть агробиоценоза, участвующая в поддержании природного равновесия. Например, корневая система сорняков способствует улучшению почвенной структуры, а также накоплению в почве органических веществ и микроэлементов. Присутствие на полях некоторого количества сорняков препятствует эрозии почвы в периоды, когда на полях не возделываются культурные растения. Наконец, некоторые сорняки, такие как полынь горькая *Artemisia absinthium* L., предотвращают поражение культурных растений вредителями и болезнями. Именно поэтому еще в XVIII в. первый русский агроном А.Т. Болотов предлагал ввести севооборот, в котором поле на 3 года отдавалось в полное владение сорнякам, так называемый перелог [Комаровский, 2007]. Он усматривал в этом приеме трехкратную пользу: сорняки обогащают почву органическим веществом, служат кормом для скота, который, в свою очередь, удобряет землю навозом. По этой же причине в настоящее время вместо ранее использовавшегося термина «борьба с сорняками» предпочитают «контроль засоренности».

### 3. КОНТРОЛЬ ЗАСОРЕННОСТИ ПОСЕВОВ

Проблема контроля численности сорняков особенно актуальна в современных условиях, когда временные экономические трудности страны обусловили снижение общей культуры земледелия и, в частности, нарушения в комплексе противосорняковых мероприятий и сокращение объема применения гербицидов, что привело к увеличению полей со средней и высокой степенью засоренности.

Агротехника – система приемов возделывания сельскохозяйственных растений. Основа современной передовой агротехники – севооборот, введение которого, при правильном чередовании культур, способствует созданию условий для проявления наивысшей продуктивности возделываемых растений, оздоровлению фитосанитарной обстановки, снижению засоренности посевов. Помимо севооборотов к агротехническим приемам

относятся: обработка почвы, внесение удобрений, борьба с вредителями, болезнями и сорняками, подбор районированных сортов, подготовка посевного материала, приемы посева (способы, сроки, нормы расхода и др.), уход за посевами, проведение уборки урожая.

Методы борьбы с сорняками обычно принято подразделять на **агротехнические, химические и биологические**. Следует заметить, что такое деление не совсем корректно, так как и химические, и биологические методы борьбы также являются приемами агротехники. При таком подразделении под агротехническими методами понимают все приемы агротехники, способствующие снижению засоренности, кроме химического и биологического методов, а именно: севооборот, обработка почвы, очистка семенного материала, ручная прополка, мульчирование (затенение почвы мульч-бумагой, соломой, пленкой и другими материалами, которые не дают развиваться сорнякам; наиболее часто применяется на овощных и ягодных культурах), затопление (преимущественно на рисовых полях), выжигание (редко; проводится с помощью огнеметов, имеющих форсунки для горючих жидкостей) и прочее. Некоторые авторы различные приемы обработки почвы, направленные на снижение засоренности, относят к механическому способу борьбы с сорняками, а такие приемы, как затопление полей, мульчирование, выжигание – к физическому способу [Витязев, Макаров, 1991].

Мероприятия, направленные на снижение численности сорняков, можно подразделить на следующие группы:

1. Предупредительные, направленные на предотвращение заноса семян и вегетативных зачатков сорняков на поля и включающие в себя: очистку семенного материала, запаривание или размол отходов зерновых культур при скармливании скоту, правильное хранение и применение навоза, скашивание или химическую обработку сорняков до цветения по обочинам дорог, на берегах осушительных и оросительных каналов, предотвращение распространения семян сорняков при уборке и транспортировке.
2. Уничтожение (подавление) в почве семян и вегетативных зачатков сорняков: провокация, глубокая заделка семян в почву, механическое вычесывание корневищ, истощение, удушение.
3. Уничтожение (подавление) сорняков в посевах культур: боронование, междурядные обработки пропашных культур, ручная прополка или мотыжение, применение гербицидов и др.

В государственном масштабе проводится **противосорняковый карантин**:

- **внешний карантин** – его задача не допустить завоза семян сорняков из других стран. Сорняки внешнего карантина: амброзия приморская *Ambrosia maritima* L., все виды стриг *Striga spp.*, паслен

линейнолистный *Solanum elaeagnifolium* Cav., бузинник пазушный *Iva axillaris* Purch., паслен каролинский *Solanum carolinense* L.

- *внутренний карантин* – предупреждение распространения опасных сорняков из одних регионов страны в другие. Посевной материал с семенами карантинных сорняков не допускается к перевозке и посеву. Если на полях или непахотных угодьях появились очаги карантинных сорняков, их уничтожают любыми способами. Сорняки внутреннего карантина: амброзия полыннолистная *Ambrosia artemisifolia* L., горчак ползучий *Acrophilons repens* L., все виды повилики *Cuscuta spp.*, амброзия трехраздельная *Ambrosia trifida* L., амброзия многолетняя *Ambrosia psilostachya* D.C., паслен колючий *Solanum rostratum* Dup., паслен трехцветный *Solanum triflorum* Dup., ценхрус малоцветковый *Cenchrus paniciflorus* Benth.

Снижение засоренности полей возможно лишь при проведении целой системы мероприятий, направленных на создание оптимальных условий для культурных растений и, одновременно, на подавление сорной растительности. Передовые интенсивные технологии возделывания сельскохозяйственных культур, наряду с другими приемами агротехники, направленными на снижение засоренности, включают и экологически приемлемое и экономически обоснованное использование химического метода (применение гербицидов) для борьбы с сорняками. Применение биологического метода для контроля засоренности, основанного на использовании насекомых и микроорганизмов, до настоящего времени крайне ограничено и не может быть применено против многовидового разнообразия сорняков наших полей, так как обычно направлено на подавление лишь одного определенного сорного вида.

#### 4. БИОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД БОРЬБЫ С СОРНЯКАМИ

По уставу Международной организации биологической борьбы (МОББ), принятому в 1971 г., термин биологической защиты растений трактуется следующим образом: «Биологический метод – это использование живых организмов или продуктов их жизнедеятельности для предотвращения или уменьшения вреда, причиняемого вредными организмами». По отношению к сорнякам биологический метод – это уничтожение или подавление сорняков с помощью организмов, для которых сорняк служит источником питания. В Большой советской энциклопедии 1974 г. дано такое определение: «Биологический метод защиты растений – сокращение численности или уничтожение вредителей, сорняков и возбудителей болезней сельскохозяйственных культур с помощью других организмов или вырабатываемых ими биологически активных веществ». Наконец, соглас-

но ГОСТу 16265-89, под биологическими мерами борьбы с сорняками понимают подавление или уничтожение сорняков с помощью насекомых, грибов, бактерий и других организмов.

Хижняк П.А. и др. [1971] указывают, что использование одних организмов для борьбы с другими предпринималось с давних времен. Существуют данные, что люди впервые применили муравьев для уничтожения насекомых-вредителей citrusовых растений около тысячи лет назад. Однако первые научные исследования по использованию биологических методов защиты относятся к концу семидесятых годов XIX столетия. Одним из основоположников биологического метода был выдающийся русский ученый И.И. Мечников, который в 1879 г. открыл возбудителя болезни хлебного жука-кузьки *Anisoplia austiaca* Hrbst. – гриб метарризиум *Metarrhizium anisopliae* Metch. и показал возможность использования этих микроорганизмов для борьбы с вредными насекомыми. Последователь идей Мечникова, И.М. Красильщик, впервые в мире осуществил массовое разведение этого гриба, вызывающего зеленую мюскардину – болезнь хлебного жука.

В основе биологического метода контроля численности сорняков лежит предположение о том, что экзотические (неавтохтонные) сорняки часто являются причиной сильной засоренности посевов в связи с отсутствием у них естественных врагов в данной местности, что способствует их практически неограниченному росту. Использование биологических агентов, т.е. природных врагов, восстанавливает природные факторы ограничения роста. В качестве биологических агентов против сорняков могут выступать такие группы организмов как:

- насекомые;
- грибы;
- бактерии;
- нематоды;
- рыбы.

#### Применение насекомых в качестве биологических агентов

В мировом земледелии известен ряд примеров относительно успешного применения биологического метода против сорной растительности. Впервые насекомых пытались использовать для борьбы с сорняками в Индии в 1835 г. Там для производства кошенилевого красителя вместо ранее использовавшегося мучнистого червеца *Dactylopius coccus* Costa (синоним *Dactylopius cacti* L.) решили применить другой вид – *Dactylopius seylonicus* Green. Оказалось, что насекомые этого вида в качестве растения хозяина предпочитали использовать не предлагаемую им культурную разновидность кактуса, а *опунцию* *Opuntia vulgaris* Mill. – злостный сорняк в Индии – и сильно повреждали его. Отметив этот факт, части расте-



ний, пораженных червецом, были разосланы в другие районы Индии для борьбы с кактусом. В 1865 г. этот вид червца был испытан для борьбы с опунцией на Шри-Ланке.

Достаточно успешным было также применение биологического метода при подавлении кустарника лантана *Lantana camara* L., завезенного на Гавайские острова из Центральной Америки. На островах птицы, питающиеся плодами лантаны, разнесли семена этого кустарника на большие расстояния, и лантана стала злостным сорняком пастбищ и кокосовых плантаций. В 1902 г. энтомолог А. Кебеле отправил из Мексики, родины лантаны, 23 вида насекомых-вредителей лантаны на Гавайские острова [Day, Neser]. Ряд видов насекомых успешно акклиматизировались на Гавайях и эффективно уничтожали лантану. К настоящему времени в качестве биологических агентов испытано уже около 30 видов насекомых, среди которых наиболее эффективными были признаны жуки-листоеды *Octotoma scabripennis* Guérin-Méneville и *Uroplata girardi* Pic., минирующие мушки *Ophiomyia lantanae* Froggatt. и клопы *Teleonemia scrupulosa* Stal. [Weed Management Guide, 2003]. Насекомые были использованы для борьбы с лантаной и в других регионах – Индии, Австралии.

Самый яркий пример успешного использования биологического метода против сорняков – это подавление кактуса опунции в Австралии [Zimmermann et al., 2004]. Колочие виды опунции *Opuntia spp.* были завезены в Австралию с американского континента в качестве декоративного растения и использовались для живой изгороди. Но в отсутствие на новой родине естественных врагов опунция распространилась, превратилась в сорняк, который к 1920 г. засорял 25 млн. га. Несмотря на различные меры борьбы, опунция продолжала захватывать все новые территории, образовывала часто непроходимые плотные заросли и настолько распространилась, что это приняло характер бедствия. В 1912 г. начались исследования по изысканию биологических средств борьбы с опунцией. В 1920 г. в Австралии было создано специальное бюро по борьбе с этим сорняком. На родине опунции – в Мексике и Аргентине – ученые искали естественных врагов этого растения. Из многих изученных и отобранных видов лишь несколько акклиматизировались в Австралии и, поселяясь на опунции, стали сокращать ее заросли. Наиболее эффективным врагом этого сорняка оказалась кактусовая огневка *Cactoblastis cactorum* Berg. В 1925 г. из Аргентины было завезено 2750 личинок кактусовой огневки, освобожденных от своих естественных паразитов. К 1930 г. в специальных установках было размножено и распространено по Австралии 3 млрд. яиц огневки (на очистку одного гектара необходимо было использовать 25 млн. личинок). Кактусовая огневка поселяется внутри кладодиев опунции (стебель растений, выполняющий функции листа) колониями по 20-100 штук, ее личинки проделывают

ходы, выедают мякоть молодых кладодиев, оставляя лишь волокна более старых частей и, в конце концов, разрушают все надземные органы опунции и даже проникают в подземные части растений. Эти повреждения облегчают доступ бактериям и грибам, которые довершают уничтожение растений. К 1933 г. обширная площадь, засоренная опунцией, была очищена от сорняка на 75-95%. Однако успешное уничтожение кактуса вызвало снижение численности огневки в результате голодания и опунция вновь начала отрастать. Увеличение популяции опунции повлекло за собой возрастание численности огневки, и отраставшие кактусы были уничтожены. Освобожденная от опунции значительная территория была распахана или превращена в пастбища. В дальнейшем кактусовая огневка была использована в качестве биологического агента против различных видов опунций в Южной Африке (1933 г.), на Гавайях (1950 г.), на о-ве Маврикий (1950 г.), в Антигуа (1960 г.), на о-ве Вознесения (1973 г.), Пакистане (1994 г.) и других странах.

Успешное применение насекомых в качестве биологических агентов было отмечено также против зверобоя продырявленного *Hypericum perforatum* L. – широко распространенного лекарственного растения. В начале века зверобой был завезен в США и Австралию и там, в отсутствие естественных врагов, очень быстро размножился, стал серьезным сорняком, резко снизив продуктивность пастбищ. Поедание скотом зверобоя вызывало раздражение слизистых оболочек рта, что затрудняло потребление воды и корма и приводило к снижению привесов. На родине зверобоя в Европе были отобраны и завезены несколько видов насекомых-вредителей этого сорняка, таких как жуки-листоеды *Chrysolina hyperici* Forst. и жуки-корнееды *Agrius hyperici* Creutzer. Гербифаги (потребители травянистых растений) хорошо распространились, а спустя 10 лет после выпуска насекомых зверобой из злостного превратился в обычный сорняк. Положительные результаты в борьбе со зверобоем получены также при интродукции галлицы *Zeuxidiplosis giardi* Kieffer.

В качестве относительно успешных попыток биологической борьбы с сорняками можно также привести пример с сытью круглой *Cyperus rotundas* L. – одним из наиболее опасных сорняков на Гавайских островах. В 1925 г. с Филиппин были завезены долгоносик и листовертка, которые вначале хорошо подавляли сыть, но затем были заражены паразитами и не смогли обеспечить эффективного уничтожения сорняка. Те же виды насекомых были завезены в Австралию, но здесь их не решились выпустить, потому что они питались на видах сыти, являющихся ценными кормовыми растениями.

Успешное применение насекомых против сорняков было отмечено также в случае с бодяком полевым *Cirsium arvense* (L.) Scop. – сорняком,



распространенным в Европе и Азии, который был завезен в Канаду и ныне является злостным сорняком в Северной Америке. В шестидесятые годы XX века после предварительных научных исследований в Канаду из Европы были завезены три вида насекомых-вредителей: листоед, слоник и пестрокрылка. Наиболее перспективным оказался слоник *Ceutorhynchus litura* Fabricius, личинка которого питается внутри стебля и корня бодяка. В Европе этот вид не оказывает существенного влияния на сорняк, а при колонизации в Канаде, в отсутствии своих естественных врагов, поразил более 70% растений бодяка в районе выпуска.

Развитие биологического метода привело к положительным результатам при использовании насекомых и микроорганизмов против насекомых и мышевидных грызунов и, значительно в меньшей степени, против сорняков. Согласно данным, приводимым Н.В. Бондаренко [1988], на территории бывшего Советского Союза биологические средства защиты растений использовали на площади около 23 млн. га. На использование биологических средств защиты против сорняков приходилось всего 250 тыс. га, что составляло чуть более 1% всей территории. В качестве биологических агентов использовали муху фитомизу.

Муха фитомизы *Phytomyza orobanchiae* Kalt. применяется против заразики *Orobanche spp.* – сорняка, паразитирующего на подсолнечнике, бахчевых, томатах, капусте, табаке, люцерне. Самки фитомизы откладывают яйца на раскрывшиеся цветки заразики. Личинки мухи питаются завязями и незрелыми семенами заразики, приводя, таким образом, к значительному снижению численности этого сорняка. Следует отметить, что сообщение о мушке фитомизе, губящей заразику, впервые было опубликовано еще в 1897 г. в «Земледельческой газете» [цит. по Киселеву, 1971].

Достаточно успешные результаты были получены при использовании насекомых для борьбы с карантинным сорняком амброзией полынолистной. Среди исследованных биологических агентов наиболее перспективными оказались амброзиевая совка *Tarachidia candefacta* Hubn. и амброзиевый полосатый листоед *Zygotogramma suturalis* F. Первый выпуск амброзиевого полосатого листоеда был осуществлен в 1978 г. в окрестностях Ставрополя (1500 особей) и к 1981 г. численность популяции листоеда достигла значительных размеров, а к 1983 г. этот гербифаг практически уничтожил амброзию на опытном участке и начал расселяться по окрестным полям, успешно подавляя амброзию. Однако со временем, в условиях севооборота, снижение плотности кормового растения – амброзии – привело к тому, что листоед не мог накопить достаточно высокую плотность популяции и не оказывал эффективного влияния на снижение засоренности.

### Применение грибов, бактерий, нематод и рыб в качестве биологических агентов

В отличие от насекомых, успешных примеров использования других биологических агентов против сорняков гораздо меньше.

В 1925 г. А.Н. Потапов предложил использовать ржавчинный гриб *Puccinia sp.* против растений бодяка полевого. Сорняки опрыскивали водной суспензией уредоспор этого гриба. Спустя месяц наблюдалось сильное заражение растений бодяка, часть из которых к осени погибала. О возможности успешного использования ржавчинных грибов для биологической борьбы с сорняками в своем обзоре позднее сообщал также Хасен [Hasan, 1976]. В Австралии в борьбе со злостным сорняком хондриллой ситниковой *Chondrilla juncea* L., занесенной туда в 1918 г., в посевах яровых зерновых было эффективно использование ржавчины *Puccinia chondrillina* Bubák.

И.В. Боговик изучал возможность использования пыльной головни против щетинника сизого и получил обнадеживающие результаты [Боговик, 1949]. Известно использование гриба фузариум против заразики на арбузе *Citrullus vulgaris* Schrad. При внесении этого гриба-антагониста в почву число стеблей заразики снижалось в 10-30 раз. Успешными были попытки применения в нашей стране гриба альтернарии *Alternaria cucurbitaceae* Rudak. против повилки на посевах люцерны *Medicago sativa* L.

Попытки использовать почвенные бактерии против сорняка эгилопса цилиндрического *Aegilops cylindrica* Host., или дикой пшеницы, были предприняты в США [Kennedy, Voerboom, 1995]. Несмотря на полученные положительные результаты, авторы отмечают, что для применения бактерий в полевых условиях требуются дополнительные исследования. В государственном университете Монтаны фитопатологом Ниной Зидак были получены данные об эффективности бактерий рода *Pseudomonas* против чернокорня лекарственного *Cynoglossum officinale* L. Согласно приводимым результатам, засоренность посевов снижалась на 80% [Zidack et al., 2000]. Однако эти исследования также далеки от завершения.

Попытка использовать нематоды против сорняков была предпринята лишь однажды. Горчаковую нематоду *Paranguina picridis* Kir. применяли против злостного сорняка горчака розового. Однако впоследствии было обнаружено, что нематода может питаться как другими сорными растениями семейства астровых, так и артишоком, в посадках которых ее применяли.

Использование рыб в качестве биологических агентов также очень ограничено, так как их применение возможно только в случае водных

сорняков. Известно, однако, что такие рыбы как карп, белый амур, толстолобик могут успешно использоваться для этих целей. Одна рыба белого амура съедает за день столько, сколько весит сама (за пять лет белый амур вырастает до 50 кг).

### Перспективы биологического метода

Начиная с 1965 г. наблюдалась целая лавина научных публикаций по вопросам биологической борьбы, в том числе с сорняками, поток которой значительно уменьшился к настоящему времени. Следует отметить, что в основном это были сообщения о результатах исследований на уровне: «такой-то сорняк повреждается таким-то вредителем». Многие научные рекомендации до сих пор находятся в стадии разработки или проверки. Однако работы, посвященные разработке новых биологических методов борьбы с сорняками, продолжают. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что биологические меры обладают рядом неоспоримых преимуществ, такими как:

- относительная безопасность для окружающей среды;
- повреждение конкретного вида сорняка, т.е. высокая избирательность;
- безопасность для людей (потребителей продукции и операторов).

На фоне возрастающей озабоченности проблемой химического загрязнения окружающей среды указанные преимущества биологического метода выглядят достаточно перспективными, чтобы продолжать инвестировать научные исследования, посвященные этой проблеме.

Однако успешное использование биологических методов борьбы для подавления сорняков возможно только при соблюдении следующих условий:

- гербифаги должны иметь узкую пищевую специализацию, то есть питаться только на том растении, численность которого необходимо контролировать. Завезенный паразит должен предпочитать гибель от голода изменению источника питания на иной, кроме того сорного вида, который следует подавить. Известны случаи, когда завезенные насекомые переходили на культурные растения и сильно вредили им.
- завозимые или расселяемые гербифаги должны пройти самую тщательную очистку от своих естественных врагов и не иметь их в регионах предполагаемого расселения.

Таким образом, перед принятием решения о применении того или иного гербифага для биологической борьбы с сорняком, должны быть проведены серьезные и всесторонние исследования и тщательная проверка.

С другой стороны, наряду с неоспоримыми достоинствами, биологический метод обладает рядом серьезных недостатков:

- сложность поиска нужного вредителя или патогена;
- опасность распространения вредителей или патогенов и повреждение ими культурных растений, а также других видов дикорастущих растений;
- действие гербифага лишь на один вид сорных растений, тогда как ботанический состав сорной растительности в посевах обычно представляет собой широкий спектр различных видов;
- невозможность использования на ограниченных площадях, так как размножение выпущенного вредителя или патогена и их расселение выходит из-под контроля человека;
- уязвимость агентов биологического метода к обработке пестицидами;
- дороговизна разработки. По данным В.А. Захаренко [1990], в США для разработки биометода против одного вида сорняка требуется 24 года и 2 млн. долларов; для Канады аналогичные величины составляют 18-24 года и около 1,2-1,5 млн. долларов.

Каковы же перспективы использования биологического метода в борьбе с сорняками? В настоящее время количество биогербицидов, доступных в продаже, не превышает десяти [Charudattan, 2001]. Среди них:

- *Stumpout* (производится в ЮАР на основе *Cylindrobasidium leave* (Fr.) Read, применяется против акаций в древесных питомниках);
- *Collego* (производится в США на основе *Colletotrichum gloeosporioides f. sp. aeshynomene*; применяется против эхиномене в посевах сои и риса);
- *BioChon* (производится в Нидерландах на основе *Chondrostereum purpureum* (Pers.) Pouz.; применяется против широколистных деревьев в древесных питомниках);
- *Hakatak* (производится в ЮАР на основе *Colletotrichum gloeosporioides* (Penz) Sac.; применяется против кустарника хакея в естественных посадках);
- *Mallet WP* (производится в США и Канаде на основе *Colletotrichum gloeosporioides f.sp. malvae* против мальвы круглолистной *Malva pusilla* L. в посевах пшеницы, льна и чечевицы);
- *DeVine* (производится в США на основе *Phytophthora palmivora* Butler.; применяется против моррени пахучей *Morrenia ordorata* (H.&A.) Lindl. в посадках цитрусовых);
- *Camperico* (производится в Японии на основе *Xanthomonas campestris pv. poae*, применяется мятлика однолетнего *Poa annua* L. на площадках для гольфа);

– *Lubao 2* (производится в Китае на основе *Colletotrichum gloeosporioides f. sp. cuscutae*; применяется против повилки в посевах сои).

Следует отметить, что на территории РФ не разрешено к применению ни одного биогербицида. По всей видимости, в обозримом будущем, несмотря на массовые исследования и обширную литературу по вопросам, касающимся биологическим методам борьбы с сорняками, не представляется возможным дать оптимистический прогноз этому направлению в деле подавления сорняков на полях. Скорее всего, это дело отдаленного будущего.

## 5. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА БОРЬБЫ С СОРНЯКАМИ

Люди издавна знали о губительном действии некоторых химических веществ на растения. Еще в IV веке до н.э. Теофраст в своих работах указывал, что деревья можно уничтожать, обрабатывая их корни маслами, в том числе оливковым. Вергилий в I в. до н.э. указывал на вредное действие соленой или морской воды на растения. После победы над Карфагеном римляне внесли в почву большое количество поваренной соли, чтобы сделать земли бесплодными. В романе Пикуля «Фаворит» приводится такой факт: Екатерина II приказала сжечь дом государственного преступника Пугачева, а всю усадьбу посыпать солью, «дабы земля ничего не родила». Соль, золу, шлаки применяли для уничтожения растительности на откосах дорог и рекомендовали применять для уничтожения сорняков в посевах.

В конце VI в. в Англии рекомендовали смешивать семена злаковых культур с солью для предотвращения появления сорняков в посевах. В начале XIX в. солью обрабатывали куртины осота, подорожника, щавеля; золой в посевах зерновых уничтожали чертополох. В основном в этот период сорняки уничтожали не избирательно, а сплошь, вместе с культурными растениями, либо соли и масла применяли не против сорняков, а вообще для уничтожения растительности.

Однако вплоть до конца XIX в. научные исследования в области борьбы с сорняками химическими методами и их практическое применение развивались очень медленно. Лишь после разработки Либихом теории питания растений появился интерес к использованию различных химических веществ в сельском хозяйстве. К открытию первого селективного гербицида привело, по-видимому, изучение бордосской жидкости (смесь медного купороса  $\text{CuSO}_4$  и гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) как средства борьбы с грибными болезнями. В ходе проведения исследований было замечено избирательное действие солей меди против двудольных сорняков, поэто-

му первым избирательным гербицидом принято считать сульфат меди. Здесь уместно заметить, что само понятие «гербицид» появилось значительно позднее, а в первый период применения химических средств для уничтожения сорняков говорили о химической прополке посевов.

Гербицидная активность сульфата меди была обнаружена в 1896-1897 гг. практически одновременно различными исследователями: Бонне во Франции, Шульцем в Германии и Болли в Америке. В 1897 г. Мартин также сообщает об использовании сульфата железа  $\text{FeSO}_4$  для борьбы с сорняками, а Дюкло – об успешном применении серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Успешные результаты этих исследований послужили толчком к проведению опытов с другими химическими веществами [Крафтс, Робинс, 1964].

В 1908 г. Болли опубликовал данные 12-летних опытов по применению для борьбы с сорняками поваренной соли  $\text{NaCl}$ , сульфата железа, арсенита натрия  $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_5$  [Bolly, 1908]. Рабате (1911-1926 гг.) в своих опытах уничтожал сорняки в посевах озимой пшеницы 6-10% раствором серной кислоты, что приводило к повышению урожая культуры [Rabate, 1926]. На Гавайских островах арсенит натрия использовался как стерилизатор почвы, а в малых дозах – для борьбы с сорняками на плантациях сахарного тростника.

Э. Корсмо провел в Норвегии серию опытов в 1914-1923 гг. по применению против сорняков в посевах яровых хлебов сульфата железа, серной и азотной кислот  $\text{HNO}_3$ . В 211 опытах средняя прибавка урожая на обработанных химическими веществами вариантах составляла более 25% по сравнению с контролем. Автор указывал, что сульфат железа может быть применен для борьбы с сорняками на посевах гороха [Корсмо, 1933]. В качестве химических средств борьбы с сорняками в этот период применяли также опыление посевов цианамидом кальция  $\text{CaNCN}$  и мелко измельченным каинитом  $\text{KCl} \times \text{MgSO}_4$  [Крафтс, Робинс, 1964].

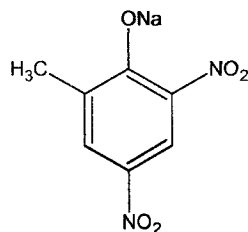
В России первые публикации о возможности применения солей и кислот для уничтожения сорняков относятся к началу XX в. Журнал «Богатый хуторянин» в 1903-1909 гг. опубликовал ряд сообщений В. Таланова об уничтожении горчицы полевой и других сорняков «соляными растворами», осота – каинитом, а также о применении на полях пшеницы серной кислоты.

П. Никиенко, Н.И. Вавилов, А.И. Мальцев, А.В. Сабашников в своих публикациях сообщали о борьбе с сорняками растворами солей. С. Иванов в статьях разных лет приводил в качестве средств борьбы с сорняками следующие вещества: азотнокислый кальций  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , каинит, хлорнокислый натрий  $\text{NaClO}_4$ . О применении каинита и других химикатов в своих публикациях писали Д. Бертельс и И. Малахов. Об опыте борьбы с повилкой при помощи серной кислоты, железного и медного купороса

сообщал И. Негоднов. Этот же автор в 1932 г. писал о новых достижениях химической борьбы с сорняками и о возможности применения авиации в сельском хозяйстве.

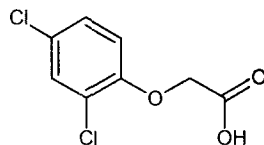
В тридцатые годы XX в. были опубликованы результаты исследований по борьбе с сорняками при помощи хлората натрия  $\text{NaClO}_3$ , железного купороса, различных кислот. Соли и кислоты, рекомендуемые для борьбы с сорняками, применялись в высоких дозах. Рекомендуемые дозы внесения для сульфата железа составляли 90-240 кг/га, серной кислоты – 30-80 л/га. Растворы кислот (6-10%) и солей часто вызывали коррозию металлических частей опрыскивателей и порчу резиновых шлангов. Это и ряд других причин способствовало тому, что интерес к химической борьбе с сорняками несколько понизился.

Импульсом для некоторого оживления интереса к химической борьбе с сорняками явились работы французских исследователей, в результате которых в 1938 г. был выпущен химический препарат Синокс, действующее вещество (д.в.) которого – натриевая соль 4,6-динитро-орто-крезола:



Синокс применяли уже в значительно меньших дозах (6-10 кг/га) в посевах зерновых, льна и некоторых овощных культур. В эти же годы на посевах моркови для борьбы с сорняками стали применять минеральные масла (свежий тракторный керосин 400-500 л/га).

В 1938 г. Ирвин открыл физиологическую активность 2-нафтоксиуксусной кислоты [Чканников, Соколов, 1973]. Дальнейшие исследования в этом направлении привели Покорны в 1941 г. к созданию 2,4-дихлорфенокси(уксусной) кислоты (2,4-Д):



Был изучен гербицидный спектр действия этого соединения и вскоре появились сообщения, что соединения 2,4-Д являются высокоэффективными средствами в борьбе с двудольными сорняками в посевах зерновых культур [Hamner, Tukey, 1944; Blackman, 1945; Templemen, Sexton, 1945]. С 1944 г. началась широкая продажа и использование этого препарата.

Примерно с этого же времени в обиход был введен термин «гербициды» (от лат. *herba*-трава, *caedo*-убиваю). В отличие от применявшихся прежде в значительных дозах веществ, соединения группы 2,4-Д были эффективны в дозах всего 0,3-2 кг/га. Вслед за 2,4-Д был открыт целый ряд химических веществ, обладающих гербицидными свойствами – 2М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП, ИФК – и была продемонстрирована их способность подавлять сорняки.

Следующим мощным толчком расширения химических методов борьбы с сорняками был выпуск замещенных мочевины фирмой Дюпон в 1953 г. и триазинов (симазин, атразин, пропазин, прометрин и др.) швейцарской фирмой Гейги в 1955 г. Примерно в те же годы в Англии были открыты гербицидные свойства дипиридиловых препаратов (грамоксон, реглон), а чуть позднее – бензонитрилов (дихлорбенил), амидов (пропа-нид), динитроанилинов (нитралин), диазинов (бромацил) и др.

В семидесятые годы прошлого столетия фирма Дюпон начала производство гербицидов нового поколения – сульфонилмочевин (препараты глин, хармони, гранстар, карибу и др.). Дозы применения этих препаратов были на 1-2 порядка меньше, чем широко используемых в то время гербицидов. Так, если триазины вносили в дозе 2-5 кг/га, то норма расхода хлорсульфурина (действующее вещество препарата глин) составляет всего 7-40 г/га. В восьмидесятых годах на посевах бобовых (горох, соя, бобы) начали применять гербициды группы имидазолинонов (арсенал, пивот, пульсар), дозы внесения которых также составляют единицы-десятки граммов на гектар.

Ассортимент гербицидов постоянно пополняется, старые препараты заменяются новыми более безопасными и более эффективными соединениями.

## 6. МАСШТАБЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ

В мировом земледелии и в нашей стране для защиты сельскохозяйственных растений от вредителей, болезней и сорняков применяют пестициды. Пестициды (от лат. *pestis* – зараза и *caedo* – убиваю). Темпы развития мирового производства пестицидов в XX в. были просто феноменальными (табл. 1).

Таблица 1

Рост мирового производства пестицидов					
Годы	1945	1955	1965	1975	1990
Производство, тыс. т	100	400	1000	1800	> 2000

Из суммарного объема производства и применения пестицидов в мире на долю гербицидов приходится более 50%. Основными производителями

лями пестицидов в мире являются фирмы: Байер (Bayer AG, Германия), Сибя-Гейги (Ciba-Geigy, Швейцария), Монсанто (Monsanto, США), Дюпон (DuPont, США), АйСиАй (ICI, Великобритания) Сумитомо (Sumitomo, Япония) и др. Вместе они производят большую часть всех агрохимикатов в мире. В настоящее время мировое производство пестицидов достигло 2 млн. т в год (по действующему веществу). Ассортимент пестицидов в мире превышает 500 действующих веществ, а препаративных форм на их основе примерно 10 тысяч.

В России в 2003 г. было использовано 29,6 тыс. т пестицидов, в том числе инсектицидов – 3,3 тыс. т, фунгицидов – 4,1 тыс. т, гербицидов – 15,9 тыс. т, протразителей семян – 0,6 тыс. т, биосредств – 0,6 тыс. т. [Слободянюк, Крыцына, 2005]. Химические средства защиты в 2003 г. были применены на 34,6 млн. га, в том числе гербициды почти на 20 млн. га. Внесение пестицидов на 1 га пашни составило 0,227 кг, в том числе гербицидов – 0,124 кг/га.

Данные о поставках и применении пестицидов в СССР и России приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Поставки и применение пестицидов в СССР и РФ

Год	Поставки пестицидов, тыс. т д. в.		Применение пестицидов, млн. га	
	Всего	Гербициды	Всего	Гербициды
1950	5	н.д.	н.д.	н.д.
1960	32	3	38	2
1970	164	47	107	35
1980	285	113	145	69
1987	335	155	180	76
1990	111	90,2	54,1	н.д.
1991	87,4	н.д.	33,3	н.д.
1995	28,1	15,9	28,4	н.д.
1997	36,1	11,3	29,7	н.д.
1998	11,0	н.д.	27,4	н.д.
1999	29,3	н.д.	25,7	н.д.
2000	25,1	9,7	32,6	н.д.
2001	28,6	12,7	38,3	н.д.
2002	30,9	10,8	36,3	н.д.
2003	24,3	15,9	34,9	20
2004	26,5	н.д.	42,9	н.д.

\* н.д. – данные недоступны

Ассортимент гербицидов согласно «Государственному каталогу пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на террито-

рии Российской Федерации, 2009 год» составлял около 60 действующих веществ, на основе которых было представлено 296 препаратов, в том числе 63 смесевых. Например, на основе 2,4-Д в каталоге приведены 22 препарата, из которых 13 – смесевых, то есть 2,4-Д в сочетании с другими гербицидами (например: 2,4-Д + клопиралид, 2,4-Д + хлорсульфурон, 2,4-Д + дикамба). Ежегодно на основе каталога публикуется Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, где приводится перечень пестицидов и основные регламенты их применения. Для каждого препарата указывается действующее вещество, торговое название, препаративная форма, культуры, в посевах которых гербицид применяется (обрабатываемый объект), сорняки, против которых эффективен данный препарат, норма расхода, способ, время обработки, класс опасности для пчел и другие сведения.

## 7. ПРИМЕРЫ ЭФФЕКТИВНОГО ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ

Применение гербицидов ведет к снижению засоренности посевов, что положительно сказывается на урожайности культурных растений. Это подтверждается многолетним мировым опытом. Например, урожай озимой пшеницы без применения гербицидов в зерновом совхозе (село Березанское, Краснодарский край) за шестилетний период колебался по годам от 24,9 до 33,2 ц/га (табл. 3). При обработке посевов гербицидом 2,4-Д урожай повышался на 1,7-5,7 ц/га (в среднем за шесть лет прибавка составила 3,1 ц/га). Учитывая большие площади, занятые пшеницей в этом хозяйстве, сборы зерна значительно увеличились.

Таблица 3

## Влияние гербицида 2,4-Д на урожай озимой пшеницы в различные годы испытаний

Вариант	Урожайность озимой пшеницы в различные годы испытаний, ц/га						Среднее за 6 лет, ц/га
	1	2	3	4	5	6	
Контроль	24,9	33,2	28,4	26,4	27,7	32,9	28,8
2,4-Д	27,3	36,0	32,0	32,1	29,4	34,9	31,9
Прибавка, ц/га	+2,4	+2,8	+3,6	+5,7	+1,7	+2,0	+3,1
Обработано, га	2340	470	1128	1959	2940	1100	

Опыты кафедры земледелия факультета почвоведения МГУ, проведенные в Смоленской и Московской областях, также показали высокую эффективность применения химических средств для контроля сорной растительностью в посевах различных культур (табл. 4).

Таблица 4

Влияние атразина и симазина на засоренность и урожай зеленой массы кукурузы в различные годы испытаний

Вариант	Гербицид, кг/га (д.в.)	Засоренность, % к контролю			Урожай зеленой массы, ц/га		
		1	2	3	1	2	3
Контроль	0	100	100	100	157	148	151
Атразин	1	43	15	3	346	381	402
	3	9	11	2	546	420	427
Симазин	1	48	21	6	327	293	408
	3	20	13	3	556	400	406

При высокой засоренности посевов кукурузы (476-712 штук сорняков на м<sup>2</sup>) внесение 3 кг/га атразина снижало засоренность на 89-98% по сравнению с контролем, симазина – 80-97%, что приводило к значительному увеличению урожая зеленой массы кукурузы.

Высокая эффективность гербицидов была продемонстрирована также на примере использования 2М-4Х в посевах льна (табл. 5).

Таблица 5

Влияние гербицида 2М-4Х (0,8 кг/га д.в.) на засоренность и урожай льна-долгунца в различные годы испытаний

Вариант	Расход воды, л/га	Засоренность, % к контролю		Урожай льна, % к контролю			
				льносоломка		семена	
		1	2	1	2	1	2
2М-4Х	500	34	39	114	109	133	138
	300	29	31	118	121	130	142
	200	30	36	115	114	141	149
	100	26	32	112	118	137	141

Как видно из табл. 5, гибель сорняков в посевах льна при применении 0,8 кг/га гербицида 2М-4Х была примерно одинаковой при различных нормах расхода рабочего раствора и колебалась в пределах 61-74% по сравнению с вариантами, необработанными гербицидами. При этом урожай льносоломки повышался на 12-21%, а семян льна на 30-49%.

Эффективность гербицидов нового поколения также подтверждается большим количеством опытов. Например, опыты Всероссийского НИИ фитопатологии (ВНИИФ) продемонстрировали высокую эффективность пивота и пульсара – гербицидов группы имидазолинонов [Рекомендации по применению..., 2003]. Согласно сводным сведениям о полевых испытаниях гербицида пивот в различных регионах России на посевах сои, при-

бавка урожая в разные годы составила от 1,1 до 10,9 ц/га. Аналогичные величины для гербицида пивот, испытанного на посевах гороха, были 0,1-7,6 ц/га, а в посевах люпина – 2,2-13,2 ц/га.

Таким образом, эффективность применения гербицидов подтверждена практикой отечественного земледелия, а их использование – необходимый агротехнический прием для получения высоких урожаев.

## 8. КЛАССИФИКАЦИЯ ГЕРБИЦИДОВ

Универсальной классификации гербицидов не существует, их объединяют в группы по различным признакам: по химическому составу, характеру действия на растения, срокам внесения, степени токсичности, продолжительности токсического действия и т.д.

Согласно Захаренко [1990], по **химическому составу** современные гербициды относятся к различным классам органических соединений (табл. 6). В классификации приведены основные группы соединений и гербициды, рекомендованные к применению в нашей стране [Справочник пестицидов и агрохимикатов..., 2009]. В столбце «Примеры гербицидов» после названия действующего вещества в скобках приводятся торговые названия препаратов.

Нами также была предложена классификация гербицидов по принадлежности к различным классам органических веществ (табл. 7). При этом в предлагаемую классификацию мы включили только гербициды, разрешенные на территории РФ в 2009 г. От классификации, предложенной Захаренко (табл. 6), она отличается наличием новых гербицидов, не попавших в предыдущую классификацию, а также объединением в более крупные классы органических соединений по принципу строения.

По **характеру действия на видовой состав растений** гербициды делятся на две группы: сплошного и избирательного (селективного) действия.

Гербициды *сплошного* действия поражают все виды растений, а гербициды *избирательного* (селективного) действия в определенных дозах относительно безопасны для других видов.

Таблица 6

Классификация гербицидов по химическому составу	
Группа соединений	Примеры гербицидов
Производные аминов	Трифлуралин (трефлан, нитран) Пендиметалин (стомп)
Простые эфиры	Оксифлуорофен (гоал 2Е)
Алифатические карбоновые кислоты и их производные	Ацетохлор (харнес, трофи) Метолахлор (дуал голд)

Таблица 6 (продолжение)

Группа соединений	Примеры гербицидов
Производные бензойной кислоты	Дикамба (банвел) Пропизамид (керб W)
Арилоксиалканкарбоновые кислоты и их производные	2,4-Д 2М-4Х 2М-4ХП (мекопроп) Флузиафоп-бутил (фюзилад)
Производные карбаминовой кислоты	Десмедифам (бетанал АМ) Фенмедифам (бетанал 22, бетанал АМ 11, бурифен)
Производные тиокарбаминовой кислоты	Триаллат (авадекс БВ) ЭПТЦ (эптам, витокс) Эрадикан Молинат
Сульфонилмочевины	Хлорсульфурон (глин) Бенсулфурон-метил (лондакс, аризон) Римсульфурон (сириус)
Производные фосфоновой кислоты	Глифосат (раундап, глиалка, зеро)
Гетероциклические соединения с одним гетероатомом в цикле	<i>Производные пиридина</i> Клопиралид (лонтрел, агрон и др.) <i>Производные дитиридила</i> Дикват (реглон)
Гетероциклические соединения с двумя гетероатомами в цикле	<i>Производные имидазолинонов</i> Имазамокс (пульсар) Имазетапир (пивот) Имазапир (арсенал) <i>Производные пиридазина</i> Хлоридазон (пирамин, бетоксон) Пиридат (лентпгран) <i>Производные пиримидина</i> Ленацил (гексилур, вензар)
Гетероциклические соединения с тремя и более гетероатомами в цикле	<i>Производные тиадиазинов</i> Бентазон (базагран, корсар) <i>Производные триазинов</i> Атразин Прометрин (гезагард) Тербутрин (игран) Метрибузин (зенкор, лазурит)

Таблица 7

Основные классы органических соединений, к которым принадлежат зарегистрированные к применению в 2009 г. в России гербициды		
Класс органических соединений	Подкласс органических соединений	Представители (д.в.)
<b>1. Кетоны</b>		
Насыщенные кетоны	Циклогександионы	Клетодим Мезотрион Тепралоксидим Тралкоксидим
<b>2. Производные карбоновых кислот</b>		
Производные мочевины	Сульфонилмочевины	Азимсульфурон Амидосульфурон Бенсульфурон-метил Йодосульфурон-метил натрия Метсульфурон-метил Никосульфурон Пиразосульфурон-этил Просульфурон Римсульфурон Сульфометурон-метил Тифенсульфурон-метил Триасульфурон Трибенурон-метил Тритосульфурон Трифлосульфурон-метил Флорасулам Хлоримурон-этил Хлорсульфурон
Алифатические карбоновые кислоты	Карбаматы	Десмедифам Фенмедифам
	Арилоксифеноксипропионаты	Галоксифоп-Р-метил Квазилофоп-П-тефурил Клодинафоп-пропаргил Пропаквизафоп Феноксапроп-П-этил Флузиафоп-П-бутил Хизалофоп-П-этил Фюзилад
Арилоксикарбоновые кислоты	Феноксикарбоновые кислоты	2,4-Д 2М-4Х (МЦПА)



Таблица 7 (продолжение)

Класс органических соединений	Подкласс органических соединений	Представители (д.в.)
Амиды	Хлорацетамиды	Ацетохлор
		Диметахлор
		Диметенамид-Р
		Метазахлор
		С-метолахлор
Ароматические карбоновые кислоты	Бензойные кислоты	Дикамба (банвел)
Нитрилы	Нитрилы	Бромоксинил
<b>3. Простые эфиры</b>		
	Дифенилэфиры	Оксифлуорфен
<b>4. Амины</b>		
	Динитроанилины	Пендиметалин Трифлуралин
<b>5. Гетероциклические соединения с 1 гетероатомом в цикле</b>		
Пятичленные циклы	Производные бензофурана	Этофумезат
		Пиридинкарбоновые кислоты
Шестичленные циклы	Хинолинкарбоновые кислоты	Биспирибак натрия Клопиралид
		Квинкlorак
	Бипиридилы	Дикват
<b>6. Гетероциклические соединения с 2 гетероатомами в цикле</b>		
Пятичленные циклы	Имидазолиноны	Имазамокс Имазапир Имазетапир
		Пиридазиноны
		Хлоридазон
Шестичленные циклы	Хлоридазон	
<b>7. Гетероциклические соединения с 3 и более гетероатомами в цикле</b>		
Пятичленные циклы	Триазолиноны	Карфентразон-этил
		Триазиноны
		Метамитрон Метрибузин
Шестичленные циклы	Триазины	Прометрин
		Тиадиазины
	Бентазон	
<b>8. Фосфорсодержащие</b>		
Производные фосфорной кислоты		Глифосат
<b>9. Фторсодержащие</b>		
		Изоксафлютол Флуорохлоридон

По воздействию на поражаемые растения гербициды подразделяются на контактные и системные. *Контактные* гербициды поражают растения в местах непосредственного попадания на листья, стебли или корни, вызывая ожоги, некроз, а затем и гибель наземных органов растений или их молодых проростков в почве. *Системные* гербициды, попадая в растения через наземные органы или корни, способны передвигаться по растению и оказывать токсическое действие в разных органах растений.

По срокам применения гербициды бывают:

- предпосевные (синоним: допосевные), которые вносят до посева или посадки культурных растений;
- предвсходовые (синоним: довсходовые), которые вносят после посева или посадки сельскохозяйственных культур, но до появления их всходов;
- послевсходовые, которые вносят после появления всходов культурных растений, в различные периоды вегетации.

**Токсичность гербицидов** обычно характеризуют показателем ЛД<sub>50</sub> (СД<sub>50</sub>) – средней летальной (смертельной) дозой препарата, при которой погибают 50% подопытных животных. Выражают ЛД<sub>50</sub> для животных в мг/кг живого веса. По принятой в нашей стране классификации гербициды (и вообще пестициды) по степени токсичности (опасности для окружающей среды) подразделяются на классы, указанные в табл. 8.

Таблица 8

Классификация пестицидов по классам опасности [Спиридонов и др., 2000]

Класс опасности	Параметры класса	ЛД <sub>50</sub> , мг/кг
1	Не опасен	>5000
2	Мало опасен	5000 – 2000
3	Средне опасен	2000 – 200
4	Опасен	200 – 25
5	Сильно опасен	< 25

По длительности сохранения биологической активности в почве (персистентность пестицидов) гербициды подразделяются на:

- очень стойкие – время разложения на нетоксичные компоненты > 2-х лет;
- стойкие – от 6 месяцев до 2-х лет;
- умеренно стойкие – от 1 до 6 месяцев;
- мало стойкие – 1 месяц.

Следует отметить, что при регистрации пестицидов применяется классификация по периоду полуразложения [Селиванова, 2008]:

- нестойкие – время полуразложения не превышает 7 сут;

- малостойкие – время полураспада составляет 7-21 сут;
- среднестойкие – время полураспада составляет 21-60 сут;
- стойкие – время полураспада составляет 60-120 сут;
- очень стойкие – время полураспада превышает 120 сут.

## 9. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ (ПДК)

Предельно допустимая концентрация (ПДК) химического вещества в почве представляет собой комплексный показатель безвредного для человека содержания химических веществ в почве, т.к. используемые при ее обосновании критерии отражают возможные пути воздействия загрязнения на контактирующие среды, биологическую активность почвы и процессы ее самоочищения [Гигиеническая оценка..., 1999]. Таким образом, ПДК гербицида в почве выражает максимальное количество действующего вещества препарата, исчисляемое в мг/кг сухой почвы пахотного слоя, которое не вызывает прямого или опосредованного влияния на здоровье человека и способность почвы к самоочищению.

Обоснование ПДК химических веществ в почве базируется на 4 основных показателях вредности, устанавливаемых экспериментально:

- транслокационном, характеризующим переход вещества из почвы в растение;
- миграционном водном, характеризующим способность перехода вещества из почвы в грунтовые воды и водоисточники;
- миграционном воздушном показателе вредности, характеризующим переход вещества из почвы в атмосферный воздух;
- общесанитарном показателе вредности, характеризующим влияние загрязняющего вещества на самоочищающую способность почвы и ее биологическую активность.

При этом каждый из путей воздействия оценивается количественно с обоснованием допустимого уровня содержания вещества по каждому показателю вредности. Наименьший из обоснованных уровней содержания является лимитирующим и принимается за ПДК.

Для большинства значений ПДК гербицидов в почве лимитирующим показателем являются транслокационный и общесанитарный критерии. В ряде случаев дополнительно к указанным 4 критериям применяют еще фитотоксический, характеризующий токсичность гербицида для растений.

Важнейшими общесанитарными требованиями, установленными для гербицидов, являются:

- низкая токсичность для теплокровных ( $LD_{50}$ ) и человека;
- небольшая (до двух лет) устойчивость в почве (разложение до нетоксичных компонентов);

- отсутствие резко выраженной кумуляции (способности задерживаться и накапливаться в живых организмах);
- отсутствие канцерогенного, тератогенного (вызывающий отклонения в развивающемся плоде), мутагенного, гонадотропного (влияющего на клетки половых желез), эмбриотоксического действия и других возможных отдаленных последствий.

Примеры ПДК для некоторых гербицидов приведены в табл. 9.

Таблица 9

Предельно допустимые концентрации некоторых гербицидов в почве  
[Перечень предельно допустимых..., 1991]

Гербицид	Лимитирующий показатель ПДК, мг/кг почвы	
Атразин	Транслокационный	0,5
Атразин	Фитотоксический	0,01
Банвел-Д	Транслокационный	0,25
Бетанал	Транслокационный	0,25
2,4-Д (аминная соль)	Транслокационный	0,25
2,4-Д (бутиловый эфир)	Транслокационный	0,15
2М-4ХП	Миграционный водный	0,4
2М-4ХМ	Миграционный водный	0,6
Прометрин	Транслокационный	0,5
Пропанид	Транслокационный	1,5
Раундап	Транслокационный	0,5
Тордон	Транслокационный	0,05
Эптам	Транслокационный	0,9

Для гербицидов, для которых ПДК еще не обоснованы, расчетными методами устанавливают временные нормативы ОДК – ориентировочно допустимые концентрации содержания в почве. ОДК подлежат пересмотру через 3 года или замене на ПДК.

Для пищевых продуктов и кормов устанавливаются максимально допустимые уровни содержания пестицидов – МДУ (или ДОК – допустимые остаточные количества). При содержании в продуктах гербицида в количествах, превышающих значения МДУ, такие продукты в пищу использовать не разрешается.

## 10. ПРЕПАРАТИВНЫЕ ФОРМЫ ГЕРБИЦИДОВ

Препаративная форма гербицидов может быть различной, они выпускаются в виде порошков, жидкости, гранул, пасты. Сокращения, принятые для обозначения препаративных форм, приведены в табл. 10.

Таблица 10

Сокращения, принятые для обозначения препаративных форм пестицидов

Сокращение	Препаративная форма
ВГ (ВРГ)	Водорастворимые гранулы
ВДГ	Водно-диспергируемые гранулы
ВК (ВКР)	Водорастворимый концентрат
ВСК	Водно-суспензионный концентрат
ВР	Водный раствор
ВРП	Водорастворимый порошок
ВС	Водная суспензия
ВЭ	Водная эмульсия
Г	Гранулы
Ж	Жидкость
КС	Концентрат суспензии
КЭ	Концентрат эмульсии
МГ	Микрогранулы
МК	Масляный концентрат
П	Порошок
ПС	Паста
РП	Растворимый порошок
СК	Суспензионный концентрат
СП	Смачивающийся порошок
СТС	Сухая текучая суспензия
СЭ	Суспензионная эмульсия
ЭМВ	Эмульсия масляно-водяная

Содержание действующего вещества указывается в граммах на килограмм, граммах на литр или в процентах.

Обычно в препарате, кроме действующего вещества содержится наполнитель – какое-либо нейтральное вещество (тальк, мел, каолин и др.), а также поверхностно-активные вещества (ПАВ), смачиватели (ОП-7, ОП-10), прилипатели и другие добавки, которые повышают эффективность действия гербицида, иногда в несколько раз.

Выпускаются гербициды в различной таре: крафт-пакетах, железных бочках, полиэтиленовой упаковке. На упаковке обязательно должны быть этикетки с указанием названия гербицида, содержания в нем действующего вещества и назначения препарата – для наземного или авиационного опрыскивания.

## 11. ТЕХНИКА ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ

### Обоснование применения, выбор и технология внесения гербицидов

Для обоснования применения химического способа борьбы с сорняками, прежде всего, следует определить экономическую целесообразность применения гербицидов, что предполагает объективную оценку засоренности посевов (уровень и видовой состав сорняков) и уровень засоренности почвы, на основании которых определяют реальную опасность сорняков. Степень засоренности полей оценивается по численности сорняков на 1 м<sup>2</sup> (табл. 11).

Таблица 11

Баллы и степень засоренности в зависимости от численности сорняков

Балл засоренности	Степень засоренности	Число сорняков, штук/м <sup>2</sup>
1	Очень слабая	1-5
2	Слабая	6-15
3	Средняя	16-50
4	Сильная	51-100
5	Очень сильная	> 100

Применять гербициды рекомендуется при превышении **экономических порогов вредоносности сорняков**, для которых устанавливаются конкретные критерии засоренности полей. Уровень засоренности, вызывающий потери урожая равные по стоимости затратам на применение гербицидов, соответствует экономическому порогу вредоносности сорняков. Захаренко [1990] предложил понятие **экономического порога целесообразности применения гербицидов** – уровня засоренности, при котором применение химического метода борьбы с сорняками должно не только окупать затраты дополнительным урожаем и экономией средств, но и приносить доход.

Если целесообразность применения гербицидов в данном случае установлена, то следует определить, какой именно гербицидный препарат будет применен с учетом его действия на культурные и сорные растения, возможное последствие на последующие культуры севооборота; установить нормы расхода препарата, сроки и способы внесения; соблюдение техники безопасности применения гербицида; предотвращение отрицательного действия на окружающую среду, контроль за загрязнением продукции, почвы, окружающей среды.

## Обоснование выбора гербицида

Выбор того или иного гербицида и его формы обусловлен:

- видом культурного растения, которое надо защитить от сорняков, его возрастом и фазой развития;
- видовым составом сорняков и степенью засоренности;
- последующей культурой в севообороте;
- наличием данного гербицида на складе или в продаже;
- ценой препарата.

Например, в настоящее время [Справочник пестицидов и агрохимикатов..., 2009] для борьбы с сорняками в посевах озимой пшеницы рекомендовано более 101 препарата (из их 33 смесевых), для сахарной свеклы – 81. Какой же препарат выбрать?

В посевах пшеницы можно применить следующие гербициды: 2,4-Д, базагран (д.в. бентазон), банвел (д.в. дикамба), корсар (д.в. бентазон), лонтрим (д.в. клопиралид), пума-супер (д.в. феноксапроп-П-этил), топик (д.в. клодинафоп-пропаргил) и др. Однако, в зависимости от видового состава сорняков, засоряющих посева пшеницы, выбор гербицида будет различным. При засоренности однолетними двудольными сорняками рекомендуется применять 2,4-Д. Если пшеница засорена сорными видами, устойчивыми к 2,4-Д, то применяют базагран, корсар, лонтрим; против однолетних двудольных и ряда многолетних сорняков рекомендовано применение банвела. Для борьбы с овсюгом в посевах пшеницы используют пума-супер.

В посевах сахарной свеклы против однолетних двудольных сорняков применяют бетанал (д.в. десмедифам + фенмедифам), карибу (д.в. трифлусульфурон-метил); против однолетних злаковых – рекомендованы препараты пантера (д.в. квизалофоп-П-тефурил), багира (д.в. квизалофоп-П-тефурил), зеллек-супер (д.в. галоксифоп-П-метил), против однолетних и многолетних злаков – селектор (д.в. клетодим).

При выборе гербицида следует учитывать возможность повреждения последующих культур севооборота остаточными количествами персистентных гербицидов в почве. Выбранный гербицид должен быть безопасным для последующей культуры севооборота.

В зависимости от конкретной ситуации, один и тот же гербицид может применяться в различных препаративных формах. Например, препараты на основе 2,4-Д диметиламинной соли применяется, если посева засорены однолетними двудольными сорняками, а 2,4-Д сложный 2-этилгексилловый эфир успешно подавляет и многолетние сорняки (бодяк).

Выбор препарата зависит также от срока его применения. Если внесены до посева кукурузы гербицид прометрин почему либо не подействовал, то можно применить 2,4-Д в фазе 3-5 листьев кукурузы.

## Нормы расхода гербицидов

Нормы расхода гербицидов зависят:

- от свойств гербицида;
- видового состава сорняков;
- чувствительности культурного растения;
- свойств почвы, погодно-климатических условий;
- способа внесения (сплошное, ленточное, обработка отдельных куртин).

В зависимости от свойств гербицида расход препаратов различен. Например, для 2,4-Д норма расхода (по препарату!) колеблется в пределах 0,4-2,0 кг/га, а для гербицида нового поколения – хлорсульфурина всего 6-20 г/га.

Если видовой состав представлен многолетними сорняками, то норму расхода гербицида обычно увеличивают. В Справочнике пестицидов и агрохимикатов приводятся минимальные и максимальные нормы расхода препаратов для разнообразных условий различных почвенно-климатических зон страны. При засорении однолетними сорняками следует ориентироваться на нижний предел рекомендуемой нормы, а для подавления многолетних сорняков – на верхний предел.

Для гербицидов почвенного действия норма расхода зависит от свойств почвы. На богатых гумусом и тяжелых по гранулометрическому составу нормы расхода гербицидов увеличиваются по сравнению с почвами, бедными органическим веществом или легкими почвами.

При определении нормы расхода гербицида следует учитывать чувствительность к препаратам последующих культур севооборота. Многие гербициды могут сохраняться в почве длительное время, оказывая фитотоксическое действие на чувствительные к этим препаратам виды культурных растений. В случае если последующая культура севооборота чувствительна к гербициду, который решено применить, то следует взять минимальную норму расхода препарата.

На норму расхода препарата влияет также способ применения препарата, если вместо сплошного опрыскивания применяют ленточное, то расход гербицида уменьшают, соответственно уменьшению площади опрыскивания.

В научной литературе нормы расхода гербицида чаще приводятся по действующему веществу, в большинстве справочников по действующему веществу и препарату, в изданиях последних лет – по препарату.

При необходимости пересчета нормы расхода гербицида по действующему веществу на технический препарат пользуются формулой:

$$\text{норма расхода по препарату} = \frac{\text{норма расхода по д.в.} \times 100}{\text{содержание д.в. в препарате, \%}}$$

## Способы внесения гербицидов

Среди существующих способов использования гербицидов можно выделить следующие:

- опрыскивание (включая сплошное, ленточное и гнездовое);
- ультрамалообъемное опрыскивание (УМО);
- внесение гранулированных препаратов;
- внесение в виде пены;
- внесение с помощью валиков;
- внесение с поливной водой (гербигация).

Несмотря на многообразие существующих способов применения, почти все современные гербициды вносят путем **опрыскивания**. При приготовлении рабочего раствора препараты либо растворяются в воде, либо образуют с водой стойкую суспензию или эмульсию. Обычные нормы расхода воды для приготовления рабочего раствора 100-300 (до 500) л/га при наземном опрыскивании, 25-100 л/га – при опрыскивании с самолета.

Помимо сплошного опрыскивания возможно ленточное и гнездовое внесение препаратов, которое может применяться на пропашных культурах, а также в садах, виноградниках, лесопитомниках. Применение ленточного или гнездового внесения гербицидов позволяет снизить норму расхода и уменьшить опасность загрязнения почвы. На пропашных культурах, сорняки оставшиеся вне зоны обработки гербицидом, уничтожаются культивацией.

В случае применения летучих препаратов, таких как трефлан (д.в. трифлуралин), проводят опрыскивание почвы с немедленной заделкой на глубину 6-8 см, что предотвращает улетучивание гербицида.

При УМО используются специальные опрыскиватели и расход рабочей жидкости составляет всего 10-20 л/га. При этом создается высокая концентрация гербицида, что позволяет снизить норму расхода препарата, а малая норма расхода рабочей жидкости позволяет увеличить производительность опрыскивания до 30 и более гектар в час.

**Внесение гранулированных гербицидов**, если их норма расхода составляет 7-10 кг/га, чаще всего проводят в смеси с минеральными удобрениями до посева или при подкормках сельскохозяйственных культур. Следует помнить, однако, что гранулированные гербициды (сейчас используются ВДГ), нормы расхода которых составляют от 5-7 до 100-300 г/га (анкор-85), невозможно вносить разбрасыванием. Поэтому такие препараты вносят методом опрыскивания, предварительно растворяя их в необходимом количестве воды.

Получены положительные результаты при **применении гербицидов в виде пены**. Пена образуется в результате добавления пенообразующих веществ и пропускания рабочих растворов через специальные форсунки.

Применение пены увеличивает равномерность покрытия гербицидом, что позволяет снизить норму расхода препарата и предотвратить сносы на соседние участки.

Существует способ применения гербицидов по вегетирующим растениям **с помощью валиков**, смоченных раствором препарата. При этом наземная часть растений хорошо смачивается, а в почву попадает значительно меньше гербицида.

Практикуется способ **внесения гербицидов с поливной водой – гербигация**. Гербицид при этом вносят либо при орошении дождеванием, либо при поливе по бороздам или затоплении. Препарат при этом подается из барабана с капельным устройством. Такое внесение гербицида возможно на полях с хлопчатником и рисом.

Наиболее экономичным является совмещение операции по внесению гербицидов с внесением других пестицидов, а также удобрений. При этом необходимо учитывать совместимость препаратов.

## 12. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ГЕРБИЦИДОВ

Ниже приводится список основных правил техники безопасности при работе с пестицидами вообще и с гербицидами в частности.

1. Применение гербицидов в полевых условиях производства должно проводиться под руководством агронома или лучше специалиста по защите растений.
2. Не допускаются к работе с гербицидами лица моложе 18 лет, беременные и кормящие женщины и лица, которым противопоказана работа с ядохимикатами.
3. Работающие с гербицидами должны быть обеспечены спецодеждой (комбинезоны, резиновые сапоги, рукавицы или перчатки), защитными респираторами или марлевыми повязками.
4. Перед началом работ следует поставить в известность местное начальство и руководителей хозяйств о месте и времени проведения химической обработки.
5. Площадь, предназначенную для обработки гербицидами, отмечают указателями с надписью «Место отравлено, прогонять и пасти скот запрещается» (не менее 30 дней).
6. Площадки, предназначенные для заправки аппаратуры пестицидами, обеспечиваются инвентарем и охраняются.
7. Во время работы по проведению авиаопрыскивания сигнальщики должны находиться вне волны распространения пестицида.
8. Место для принятия пищи и умывания должно быть удалено от мест применения ядохимикатов не менее чем на 100 м.

9. Во время работы с гербицидами запрещается пить и курить, перед едой и курением надо обязательно снять спецодежду, вымыть лицо и руки, прополоскать рот водой.
10. После окончания работ с ядохимикатами спецодежду тщательно очистить от остатков пестицидов и сдать на склад для обеззараживания и хранения.
11. Площадку, где заправлялась аппаратура, следует тщательно перепахать. Бумажную и деревянную тару сжигают, а пригодную тару, остатки гербицидов и другие материалы сдают на склад.
12. Остатки неиспользованных гербицидов, воду, загрязненную гербицидами, сливают в глубокие ямы, присыпают известью и зарывают. Ямы размещают вдали от колодцев и водоемов.
13. В местах работы с ядохимикатами должна быть аптечка первой помощи.

### 13. МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ ГЕРБИЦИДОВ

Большинство из ранее применявшихся для борьбы с сорной растительностью веществ являлись отходами химической промышленности – отход плавления мышьяковистый ангидрид  $As_2O_5$ , отход сталелитейной промышленности сульфат железа, дешевые нефтяные масла – и представляли собой гербициды сплошного действия. В отличие от них гербициды, используемые в настоящее время, являются синтетическими органическими соединениями, обладающими высокой селективной токсичностью для растений. Вместо механического действия на протоплазму, которое наблюдается в случае неорганических солей и гербицидных масел, большинство препаратов действует на ферменты или через ферментные системы в растениях, а, следовательно, активны в меньших концентрациях. Кроме того, современные гербицидные препараты часто действуют на уникальные ферментные системы растений, отсутствующие у животных. Это приводит к относительно низкой токсичности гербицидов для животных при одновременно высокой токсичности для растений.

Несмотря на высокую эффективность существующих гербицидов, для их оптимального применения необходимо знать все реакции или серии реакций, в которые он вступает в растениях. На основании этих знаний можно определить время и способ применения гербицида, т.е. использовать препарат с максимальной эффективностью.

Под **способом действия гербицида** понимают последовательность событий взаимодействия гербицида с растением от первичного контакта гербицида до его токсического действия на растение.

Под **механизмом действия гербицида** понимают биохимические или биофизические процессы, отражающие гербицидный эффект. приме-

рами механизмов действия являются ингибирование фотосинтеза, нарушение клеточного деления и др.

Под **местом, действия гербицида** (сайт, от англ. *site* – место, местонахождение) понимают участок в растении, где гербицид проявляет свою токсичность на клеточном уровне. Примерами мест действия гербицидов являются фермент ацетолактат синтаза, хинон связывающий белок D1 в электронтранспортной цепи фотосинтеза и др.

Таким образом, гербицидная активность в большинстве случаев складывается из нескольких этапов:

- поглощение гербицида растением;
- перемещение гербицида в растении к месту действия;
- собственно гербицидное действие.

Ряд гербицидов характеризуется слабой подвижностью в растениях или ее отсутствием. Такие гербициды называются **контактными**. Контактные гербициды не могут быть использованы для почвенного внесения, а требуют непосредственного применения по вегетирующим частям растений. Эффективность таких гербицидов обычно выше по отношению к однолетним растениям, потому что многолетники могут отрастать вновь уже после использования гербицида. Так как для проявления токсичности контактных гербицидов необходимо, чтобы они попали на максимальную площадь вегетирующих частей обрабатываемых растений и как можно дольше оставались на их поверхности, то в состав препаратов часто добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). **Системные гербициды**, в отличие от контактных, способны перемещаться в растениях от места поглощения от сайта действия. Они могут предназначены как для почвенного внесения, так и для опрыскивания вегетирующих частей растений.

В настоящее время в качестве контактных гербицидов используется очень ограниченный набор препаратов: дикват (применяется главным образом в качестве десиканта), дифенилэфиры На-ацифлуорфен (был разрешен к применению в РФ до 2008 г.) и оксифлуорфен, нитрил бромоксинил и триазолинон карфентразон-этил. Все остальные гербициды относятся к классу системных, т.е. способны поглощаться растением и перемещаться в нем.

Существует два основных механизма поглощения гербицидов: **через листья** (в случае опрыскивания растений) или **через корни** (в случае почвенного внесения).

После попадания на поверхность листа гербицид может:

- оставаться на поверхности листа в жидкой форме или в виде кристаллического вещества (пример: сульфат железа);
- растворяться в восковом слое кутикулы и остаться в нем (пример: алифатические и ароматические масла);

- проникнуть через кутикулу и задержаться в водной фазе эпидермальных клеток (пример: карфентразон-этил, бромоксинил);
- адсорбироваться симпластом и переместиться во флоэму (пример: 2,4-Д, клетодин).

После попадания во флоэму гербицид перемещается по симпласту (непрерывная взаимосвязанная живая протоплазма), т.е. по ситовидным трубкам флоэмы с ассимиляционным током к месту действия. Такой поток веществ в растениях носит также название базипетального. К гербицидам, перемещающимся преимущественно по флоэме, относятся глифосат, циклогександионы, арилоксифеноксипропионаты и др.

Поглощение корнями возможно только для водорастворимых гербицидов (2,4-Д, имазамокс, хлорсульфурон и др.). Механизм поглощения сводится к адсорбции корневыми волосками и клетками первичной коры, последующего перемещения в симпласт осевого цилиндра, а затем в апопласт (непрерывная взаимосвязанная неживая клеточная оболочка). После этого гербицид перемещается к месту действия с транспирационным, или акропетальным, током. К гербицидам, перемещающимся в растении преимущественно по ксилеме, относятся триазины, карбаматы, пиридазины, триазины и др. Многие гербициды (2,4-Д, сульфонилмочевины, имидазолины) способны перемещаться как по флоэме, так и по ксилеме.

По механизму действия все гербициды можно подразделить на несколько основных классов:

- разрушающие мембрану;
- ингибиторы синтеза аминокислот;
- гормоноподобные гербициды;
- ингибиторы синтеза жиров;
- ингибиторы фотосинтеза;
- ингибиторы синтеза пигментов (главным образом, каротиноидов);
- ингибиторы меристематического митоза (ингибиторы проростков).

Существуют также гербициды, обладающие другими механизмами действия, такими как ингибирование транспорта ауксинов (пример: дифлуфензапир), ингибирование синтеза целлюлозы (пример: дихлобенил) и др. Кроме того, существуют гербициды с пока не установленным механизмом действия (пример: дифензокват). В настоящее время в нашей стране эти гербициды не применяются.

Как правило, гербициды, обладающие сходством химического строения, имеют сходный механизм действия и приводят к появлению сходных симптомов повреждения растений. Исключений из этого правила очень мало. Ряд гербицидов может обладать несколькими механизмами действия (пример: глифосат).

## Гербициды, разрушающие мембрану

Гербициды этого класса применяют только после появления всходов сорных растений, так как они, как правило, слабо передвигаются в растениях и обладают слабой (или вообще не обладают) гербицидной активностью в почве. К гербицидам, разрушающим мембрану, относятся:

- бириридины (дикват);
- дифенилэфиры (Na-ацифлуорфен, оксифлуорфен);
- триазилины (карфентразон-этил).

После адсорбции на тканях листа ряд гербицидов образует свободные радикалы, которые повреждают клеточные мембраны. Например дикват, представляющий собой в растворе дикатион, восстанавливается до монокациона, являющегося относительно устойчивым свободным радикалом. При окислении (переходе монокациона обратно в дикатион) образуется супероксидрадикал  $O_2^{\bullet-}$ , переходящий далее в пероксид водорода  $H_2O_2$  и гидроксилрадикал  $HO^{\bullet}$ . Супероксидрадикал и гидроксилрадикал, как и другие активные формы кислорода (АФК), способны разрушать мембраны, вступая в реакции с остатками жирных кислот в составе фосфолипидов. В результате возникает каскад свободнорадикальных реакций, получивший название перекисного окисления липидов (ПОЛ). Повреждение мембран приводит к лизису клеток с высвобождением содержимого клеток (воды, цитоплазмы) в межклеточное пространство и окружающие ткани. Процесс инициируется солнечным светом, поэтому в солнечные дни гербицидная эффективность выше.

Другие гербициды этого класса (оксифлуорфен, карфентразон-этил) являются ингибиторами протопорфириноген оксидазы (КФ 1.3.3.4) – фермента, участвующего в превращении протопорфириногена IX в протопорфирин IX (наиболее распространенный в природе вид порфирина; комплексы порфиринов с Mg являются хлорофиллами). Нарушение этого синтеза приводит к образованию супероксидрадикала  $O_2^{\bullet-}$ , разрушающего мембраны, и к лизису клеток.

Указанные явления сначала проявляются в растении в виде размокания, как в случае промерзания растений и, затем, иссушения и некроза (греч. *nekrosis* – омертвление, смерть) тканей.

По сравнению с гербицидами с другими механизмами действия, первые симптомы повреждения растений развиваются очень быстро, обычно в течение нескольких часов. Такие особенности разрушающих мембрану гербицидов как быстрое действие и отсутствие гербицидной активности в почве, делают их в ряде случаев идеальными для неселективного «выжигания» сорной растительности.

Так как в большинстве случаев гербициды этого класса обладают ограниченной способностью к передвижению в растительных тканях, для



достижения максимального эффекта необходимо производить опрыскивание очень тщательно, стараясь покрыть максимальную площадь листьев сорняков. По этой же причине гербициды, разрушающие мембрану, редко действуют на корни или подземные части многолетних сорняков.

Гербицидная активность разрушающих мембрану гербицидов в отношении тканей листа обычно увеличивается при наличии солнечного света, повышенной температуре и влажности; при этом их гербицидная активность максимальна на молодых растениях.

При попадании в почву бипиридилы необратимо связываются почвенными частицами и не обладают почвенной активностью. Однако вследствие их высокой устойчивости в почве бипиридилы в ряде случаев могут мигрировать по почвенному профилю. Остальные гербициды этого класса характеризуются невысокой продолжительностью жизни в окружающей среде.

### Ингибиторы синтеза аминокислот

Ингибиторы синтеза аминокислот являются веществами, специфически ингибирующими растительные ферменты, ответственные за синтез аминокислот – строительные элементы всех белков. Для нормального роста растений необходимо 20 основных аминокислот. В отличие от животных организмов, растения должны синтезировать все аминокислоты самостоятельно и поэтому неспособность растений к синтезу хотя бы одной аминокислоты негативно сказывается на росте и развитии растительного организма. Поэтому наряду с т.н. заменимыми аминокислотами, растения синтезируют незаменимые аминокислоты, т.е. аминокислоты, не синтезируемые клетками животных и человека и поступающими в организм в составе белков пищи. Для человека незаменимыми аминокислотами являются: валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан, лизин и, в некоторых случаях, аргинин. Существующие в настоящее время гербициды способны ингибировать синтез незаменимых аминокислот валина, лейцина, изолейцина, фенилаланина и триптофана.

Ингибиторами синтеза аминокислот являются гербициды следующих химических классов:

- имидазолиноны (имазамокс, имазетапир и др.);
- сульфонилмочевины (хлорсульфурон, никосульфурон и др.);
- производные фосфоновой кислоты (глифосат).

Внутри растения гербициды – ингибиторы синтеза аминокислот быстро перемещаются в места наибольшей метаболической активности, т.е. в меристематические ткани. Гербициды классов сульфонилмочевин и имидазолинонов могут двигаться как по флоэме, так и по ксилеме – они могут поступать в растения и через корни, и через листья. Глифосат по-

глощается только через листья; он передвигается по флоэме и ксилеме очень ограниченно.

Гербициды классов сульфонилмочевин и имидазолинонов действуют на синтез аминокислот, происходящий в хлоропластах, путем связывания фермента ацетолактат синтазы (АЛС, КФ 4.1.3.18), или ацетогидроксикислота синтазы. Ингибирование приводит к дефициту таких незаменимых аминокислот как лейцин, изолейцин и валин. Так как у человека подобных систем биосинтеза нет, то гербициды этих классов малотоксичны для людей. Кроме того, сульфонилмочевины и имидазолиноны обладают высокой токсичностью по отношению к чувствительным растениям, что позволяет применять их в дозах, не превышающих 10-15 г/га.

Другой возможный сайт гербицидов, ингибирующий синтез аминокислот, это ЕПШФ-синтаза (5-енолпирувилшкима-3-фосфат синтаза, КФ 2.5.1.19) – ключевой фермент биосинтеза ароматических аминокислот. Примером такого действия является глифосат. В этом случае происходит нарушение биосинтеза триптофана, тирозина и фенилаланина. Следует обратить внимание, что тирозин не является незаменимой аминокислотой, поэтому глифосат более токсичен для теплокровных, чем сульфонилмочевины и имидазолиноны.

Наконец, ряд гербицидов (производное фосфоновой кислоты глюфосинат, в нашей стране не используется) угнетают лигазу глутамин синтазу (КФ 6.3.1.2), катализирующую в присутствии АТФ образование L-глутамина из L-глутаминовой кислоты и аммиака.

Несмотря на различные сайты гербицидов, нарушение биосинтеза аминокислот во всех случаях приводит к дефициту белков, жизненно необходимых для роста и развития растений. Видимые повреждения чувствительных растений развиваются достаточно медленно по сравнению с гербицидами других классов (через несколько дней). При этом остановка роста растений может наступать практически немедленно.

Наиболее распространенными симптомами являются:

- изменение окраски прожилок листьев на красную или пурпурную;
- гибель точки роста;
- хлороз листьев и их неправильная форма;
- задержка роста боковых корней.

Дозы применения гербицидов, ингибирующих АЛС, крайне низки. Однако даже малые остаточные количества этих гербицидов в почве могут вызывать повреждения последующих культур севооборота. Глифосат, ингибирующий ЕПШФ-синтазу, необратимо связывается почвой и поэтому не представляет опасности для последующих культур севооборота.

## Гормоноподобные гербициды

Гормоноподобные гербициды, или синтетические ауксины, представляют собой синтетические регуляторы роста, которые «подделываются» под природные растительные гормоны. Эти гербициды активны главным образом в отношении двудольных сорняков в посевах зерновых культур, т.к. в последних они слабо передвигаются. Гормоноподобные гербициды могут повреждать посевы зерновых культур, если их применение приходится на фазы начального роста и репродукции – стадий, когда культура чувствительна к действию гербицида.

Гербицидами гормоноподобного действия являются:

- феноксиуксусные кислоты (2,4-Д, 2М-4Х);
- бензойные кислоты (дикамба);
- хинолинкарбоновые кислоты (квинклолак);
- пиридинкарбоновые кислоты (флуроксипир, клопиралид).

Гормоноподобные гербициды могут проявлять токсическое действие после адсорбции как корнями, так и побегами; некоторые из них могут сохранять остаточную активность в почве. Они хорошо передвигаются в чувствительных растениях как в апопласте, так и симпласте, и достигают меристематических тканей.

Точный сайт действия гормоноподобных гербицидов неизвестен. Предполагается, что их действие аналогично действию растительных гормонов, однако, в отличие от последних, растение не способно контролировать продолжительность этого действия.

Для индолил-3-уксусной кислоты (ИУК) – наиболее изученного растительного гормона класса ауксинов – установлено, что клетка получает ауксин из внешнего пространства (апопласта). Так как в цитоплазме среда более щелочная, чем снаружи, во внутриклеточном пространстве происходит диссоциация ИУК. Далее происходит активизация  $H^+$ -помпы (протоны выходят из внутриклеточного пространства), что приводит к подкислению апопласта и увеличению трансмембранного потенциала вследствие возрастания разности уровня кислотности (рН) во внутри- и внеклеточном пространстве. С другой стороны, подкисление вызывает частичную дегградацию целлюлозных и пектиновых полимеров клеточной стенки, т.е. разрыхление клеточной стенки (эффект «кислого роста» – рост отрезков растений в кислом буфере). Возрастание трансмембранного потенциала приводит к увеличению поглотительной способности клетки по отношению к целому ряду веществ и ионов (сахароза, аминокислоты, нуклеотиды, неорганические ионы и др.) и, как следствие, к снижению водного потенциала клетки. Для того чтобы уменьшить дефицит воды, клетка начинает поглощать воду, происходит ее растяжение за счет образования крупных вакуолей, т.е. рост. Следует, однако, различать рост растяжением, индуцируемым ауксином и кислыми средами. Прежде всего,

принципиально различна кинетика роста: при внесении ауксинов наблюдается лаг-период их действия, после чего скорость роста становится постоянной. В кислых средах, напротив, максимум скорости роста наблюдается в течение первых минут действия, а затем скорость роста снижается до начальных величин. Кроме того, ауксинзависимый рост связан с синтезом в растениях РНК и белков. Наконец, действие ауксина на рост уже на первых этапах включает механизм восстановления клеточных стенок, что также отличает его от «кислого роста».

Если ауксинов слишком много, то в растении запускается синтез гормона-антагониста этилена, вызывающего угнетение роста побегов и корней в длину, и начинается окисление и/или образование конъюгатов ауксинов. Систем инактивации гербицидов – синтетических аналогов ауксинов у растений нет. Поэтому при использовании гормоноподобных гербицидов клетки поврежденных растений увеличиваются в размерах, не успевая запастись питательными элементами. Это приводит к их истощению и гибели. Кроме того, обработка растений гормоноподобными гербицидами может приводить также к запуску биосинтеза этилена, и рост растений также угнетается [Физиология растений, 2007].

Самые первые симптомы повреждения растений после применения гормоноподобных гербицидов могут наступать в течение первых часов и проявляются в виде эпинастий (искривления нижней части побега), скручивании стебля и листьев. В связи с тем, что в дальнейшем гербициды влияют и на остальные метаболические функции, впоследствии нарушаются нормальное функционирование растения в целом. Могут наблюдаться такие симптомы повреждения как образование каллусов (наплывов), уродств новых листьев (морщинистость, вытянутость, изогнутость). Поврежденные зерновые могут иметь скрученные листья, ломкие стебли и/или уродство вегетативных или репродуктивных структур.

## Ингибиторы синтеза жиров

Показано, что ряд гербицидов, принадлежащих к различным химическим классам, приводят к ингибированию синтеза жиров в растениях. Однако наблюдаемые эффекты могут быть только вторичными, возникающими после первичного действия гербицидов на растения. Гербицидами, первичный механизм действия которых состоит в ингибировании синтеза жиров, являются:

- циклогександионы (клетодим, сетоксидим и др.);
- арилоксифеноксипропионаты (фюзилад, флуазифоп-П-бутил и др.);
- бензофураны (этофумезат).

Эти гербициды ингибируют синтез жирных кислот и являются высокотоксичными гербицидами высокоселективного действия против одно-

летних и многолетних злаковых сорняков при применении в рекомендуемых дозах. Обычно двудольные сорняки и культурные растения устойчивы к этим гербицидам, некоторые газонные травы и зерновые также обладают относительно высокой устойчивостью.

Гербициды, ингибирующие синтез жиров, предназначены, как правило, для применения по вегетирующим частям растений. Это обусловлено тем, что данные гербициды способны перемещаться только по симпласту с флоэмным током, в то время как почвенной активностью они практически не обладают. После поступления в растения гербициды перемещаются к местам наиболее активного роста – меристематическим тканям. Нарушение синтеза жирных кислот в чувствительных растениях путем происходит, как правило, путем ингибирования ацетил-коэнзима А карбоксилазы (ацетил-КоА карбоксилаза, КФ 6.4.1.2) – фермента, ответственного за первую стадию биосинтеза жирных кислот (синтез малонил коэнзима А из ацетил коэнзима А). Жирные кислоты являются структурным компонентом жиров, которые играют определяющую роль в структуре и функционировании растительных мембран.

Симптомы повреждения злаковых сорняков появляются через несколько дней после применения гербицида, хотя рост растений прекращается практически сразу. Симптомы могут включать в себя хлороз новых листьев, за которым следует некроз. Гибель растений наступает обычно за 10-14 дней.

Иногда к этому классу относят также гербициды, ингибирующие процесс синтеза длинноцепочечных жирных кислот (*very long chain fatty acids*, VLCFA), являющихся промежуточным звеном при биосинтезе кутина, суберина и растительных восков – тиокарбаматы и хлорацетамиды. Однако так как симптомами повреждения этими гербицидами является угнетение проростков, то в большинстве классификаций эти гербициды относятся к классу ингибиторов меристематического митоза.

Гербициды, ингибирующие синтез жиров, характеризуются плохой растворимостью в воде и небольшим временем жизни в окружающей среде. Поэтому они относятся к гербицидам с низким потенциалом выщелачивания и не представляют опасности для окружающей среды с этой точки зрения.

### Ингибиторы фотосинтеза

Ингибиторы фотосинтеза нарушают течение световых реакций фотосинтеза, с помощью которых растения преобразуют солнечную энергию в химическую. Большинство ингибиторов фотосинтеза токсичны больше для двудольных, чем однодольных сорняков. Однако ряд гербицидов этого класса обладают также высокой токсичностью и по отношению к злаковым сорнякам.

Гербициды – ингибиторы фотосинтеза могут относиться как к классу системных, так и к классу контактных гербицидов. В нашей стране среди гербицидов, относящихся к классу системных и ингибирующих фотосинтез, относятся:

- триазины (атразин, прометрин);
- карбаматы (десмедифам, фенмедифам);
- пиридазины (хлоридазон);
- триазины (метрибузин);

В группу контактных гербицидов, ингибирующих фотосинтез, входят:

- тиadiaзины (бентазон);
- нитрилы (бромксинил).

Системные гербициды этого класса способны передвигаться в растении, главным образом, с ксилемным током, т.е. от корней к листьям. Поэтому в большинстве случаев эти гербициды предназначены для почвенного внесения. При поглощении стеблями или листьями дальнейшего перемещения гербицидов не происходит. В отличие от системных гербицидов, тиadiaзины и нитрилы предназначены для обработки вегетирующих частей сорняков. Это обусловлено тем, что гербициды этих классов способны только к ограниченному передвижению по симпласту.

Внутри растительной клетки системные гербициды – ингибиторы фотосинтеза поступают в хлоропласты и связываются со специфическим белком электрон транспортной цепи (ЭТЦ), необратимо блокируя его. Таким образом, гербициды нарушают транспорт электронов по ЭТЦ, т.е. световая энергия не может быть преобразована в энергию химических связей.

ЭТЦ представляет собой последовательность фиксированных в мембране тиллакоида переносчиков электрона. В ЭТЦ содержится два фотохимических центра (фотосистемы), действующих последовательно. В фотосистеме II (ФСII) при возбуждении реакционного центра (РЦ, комплекс хлорофилла *a* с двумя белками 32кД, D1 и D2) происходит разделение зарядов и электрон от хлорофилла *a* переходит к феофитину. Далее феофитин восстанавливает первый пластохинон в ЭТЦ  $Q_a$  до семихинона  $Q_a^-$ . Семихинон  $Q_a^-$  восстанавливает второй пластохинон  $Q_b$  также до семихинона. После разделения зарядов РЦ восстанавливается, принимая электрон от Мп-содержащего комплекса, на котором происходит реакция фотолитиза воды. Затем происходит следующий цикл возбуждения РЦ, в результате которого  $Q_b^-$  принимает второй электрон и восстанавливается до пластогидрохинона. Далее пластогидрохинон отсоединяется от белка D1 и переходит в пластохиноновый-гидрохиноновый пул, а его место занимает восстановленный пластохинон  $Q_b$ . Пластохинон, образующийся в ходе

реакции в ФСII, окисляется комплексом цитохромов *b6/f*, который является переносчиком электрона через пластоцианин к ФСI.

Триазины, карбаматы, пиридазины и триазины связываются с белком D1, являясь аналогами различных частей молекулы пластохинона. Это приводит к тому, что не происходит переноса электронов от белка D1, т.е. транспорт электронов в ЭТЦ нарушается. Кроме непосредственного нарушения транспорта электронов ингибиторы фотосинтеза могут также приводить к фотоокислению хлорофилла, вызывая симптомы, сходные с симптомами от применения контактных гербицидов. Наиболее распространенный симптом повреждения, вызываемый ингибиторами фотосинтеза, это пожелтение, возникающее первоначально в старых листьях у основания растений. Повреждение двудольных растений обычно начинается с краев листьев, перемещаясь постепенно к центру. У однодольных растений пожелтение и некроз начинается, как правило, с кончиков листьев. Гербициды – ингибиторы фотосинтеза, предназначенные для почвенного внесения, обладают большой продолжительностью существования в окружающей среде. Поэтому они представляют большую опасность с точки зрения загрязнения почв и сопредельных сред.

Контактные гербициды – ингибиторы фотосинтеза (тиадиазины и нитрилы) также могут связываться с белком D1. Кроме того, они способны разобщать процесс фосфорилирования (процесса присоединения остатков фосфорной кислоты) в процессе фотосинтеза, что приводит к невозможности запасания растением энергии в виде АТФ. При опрыскивании вегетирующих частей растений контактными гербицидами этой группы наблюдается образование светлых пятен в местах контакта с листовой поверхностью, а также окрашивание поврежденных тканей растений в коричневые тона. В почве эти гербициды быстро разлагаются и поэтому не представляют большой опасности с точки зрения возможности загрязнения почвы и сопредельных сред.

### Ингибиторы синтеза пигментов

Гербициды этого класса ингибируют синтез пигментов, необходимых для фотосинтеза, преимущественно каротиноидов и хлорофиллов. К этому классу относятся:

- циклогександионы (клетодим, мезотрион);
- изоксазолидиноны (кломазон);
- некоторые фторсодержащие (флуорохлоридон, изоксафлютол).

После адсорбции корнями гербициды передвигаются по апопласту в ламеллы хлоропластов, где они проявляют свою гербицидную активность. В связи с тем, что гербициды этого класса передвигаются по растению преимущественно по ксилеме, в большинстве случаев они предназначены для внесения в почву.

Гербициды этого класса ингибируют синтез каротиноидов и/или каротиноидов и хлорофилла. В зеленых растениях каротиноиды выполняют две основные функции: «сбор» световой энергии и перенос ее к хлорофиллу и защита хлорофилла и фотосинтетического аппарата от фотоокисления синглетным кислородом  $^1O_2$  (т.е. каротиноиды являются антиоксидантами). Поэтому следствием ингибирования биосинтеза каротиноидов является снижение эффективности фотосинтеза и фотоокисление (обесцвечивание) хлорофилла. В результате этого чувствительные растения обесцвечиваются или желтеют, а затем наступают их некроз и гибель.

Обычно синтез нарушается через ингибирование фитоеновой десатуразы (КФ 1.14.99.–) – энзима, ответственного за синтез  $\zeta$ -каротина из фитоена, что приводит к невозможности синтеза каротиноидов:  $\beta$ -зеакаротина,  $\gamma$ -каротина и  $\beta$ -каротина. Примерами гербицидов, обладающих таким механизмом действия, является флуорохлоридон и пирадиазинон норфлуразон. Чувствительные растения, поврежденные этими гербицидами, обесцвечиваются (при этом обесцвечивание происходит преимущественно по листовым прожилкам, так как гербициды этого класса обладают плохой растворимостью в воде и практически не способны перемещаться из основных сосудов растений), в ряде случаев наблюдается покраснение краев листьев и некроз.

Другой механизм действия этих гербицидов – ингибирование синтеза в растениях ди- и тетратерпенов. Дитерпены являются предшественниками гибберрелинов – важных растительных гормонов, отвечающих за рост и развитие растений. При отсутствии этих гормонов образуются растения карликовой формы. Ряд дитерпенов, например, фитол, входят в состав «хвоста» молекул хлорофилла. Поэтому при ингибировании синтеза дитерпенов наблюдается также снижение синтеза хлорофилла.

Тетратерпены, в свою очередь, являются предшественниками  $\beta$ -каротина, участвующего в фотосинтезе, транспорте кислорода через клеточные мембраны и защищающего зеленые растения от действия света. Поэтому симптомами повреждения растений гербицидами – ингибиторами синтеза пигментов является обесцвечивание, карликовость растений, некроз и, в конечном итоге, гибель. Примером гербицида, угнетающего синтез терпенов, является изоксазолидинон кломазон.

Еще один возможный способ угнетения синтеза пигментов в растениях – это ингибирование энзима 4-гидроксибензилпируватдиоксигеназы (4-ГФПД, КФ 1.13.11.27). К гербицидам, проявляющим свою токсичность по этому механизму относятся бензоилциклогександионы (мезотрион, сулкотрион и др.) и фторсодержащий гербицид изоксафлютол. Наконец, для ряда гербицидов этого класса точный механизм действия еще не установлен. Примером такого гербицида является триазол амитрол, который в нашей стране также не применяется.

### Ингибиторы меристематического митоза (ингибиторы проростков)

Гербициды этого класса угнетают рост проростков. К этому классу гербицидов относятся:

- динитроанилины (трифлуралин, пендиметалин);
- хлорацетамиды (ацетохлор).

Ингибиторы меристематического митоза активно поглощаются молодыми корнями и побегами проростков, обладая при этом незначительной способностью к перемещению в растениях. В меристеме – области активного деления клеток, где образуются новые ткани – гербициды блокируют фундаментальные процесс(ы) митоза. В результате гербициды этого класса являются наиболее эффективными почвенными гербицидами в случаях, когда происходит непосредственный контакт с прорастающими семенами. При этом установлено, что активность гербицидов – ингибиторов меристематического митоза выше в отношении мелких семян.

Ингибиторы меристематического митоза подразделяются на две группы:

- ингибиторы корневой меристемы (динитроанилины);
- ингибиторы меристемы побегов (хлорацетамиды).

Динитроанилины ингибируют корневую меристему, нарушая поздние стадии митоза. Эти гербициды блокируют синтез тубулина – белка, из которого состоят микротрубочки, необходимые для деления клетки. Поэтому обработка динитроанилинами приводит к задержке роста и развития боковых корней, нарушению корневого питания, истощению и гибели растений. Так как динитроанилины проявляют гербицидную активность по отношению к прорастающим семенам, эти гербициды предназначены только для почвенного внесения.

Основные симптомы повреждений, вызываемые ингибиторами корневой проростков, включают:

- скручивание корней;
  - образование опухолей на кончиках корней;
  - задержка развития боковых корней;
  - скручивание или разрушение в зоне гипокотыля;
  - образование каллусов в основании стебля.
- проросшие злаковые сорняки могут иметь пурпурную или красную окраску и истощенный стебель.

Точный механизм действия гербицидов, угнетающих меристему побегов (хлорацетамиды), неизвестен. Предполагают, что они ингибируют синтез белков и жиров, необходимых для построения мембран. Существуют данные, что они являются ингибиторами синтеза жирных кислот с количеством атомов С более 18-22, препятствуя таким образом формиро-

ванию клеток. Как и динитроанилины, хлорацетамиды предназначены только для почвенного внесения. Общие симптомы повреждения растений гербицидами, ингибирующими меристему побегов, включают в себя:

- непрорастание семян;
- уродство и задержку в развитии побегов.

### 14. ПОВЕДЕНИЕ ГЕРБИЦИДОВ В ПОЧВЕ

Обычно гербициды вносят с водой путем опрыскивания вегетирующих растений или почвы. В первом случае на растения попадает только 5-30% гербицида, в то время как 70-95% ядохимиката поступает в почву. Во втором случае (при предпосевном или предвсходовом опрыскивании) все 100% гербицида попадают в почву. Другие технологии использования – разбрасывание гранулированных препаратов или их внесение с поливной водой – также приводят к тому, что в почву поступает весь примененный гербицид.

При соблюдении регламента применения современные гербициды в большинстве случаев не должны загрязнять почву и оказывать негативного действия на почвенные процессы и окружающую среду. Однако при внесении повышенных доз препаратов, длительном применении на одном и том же участке (особенно в случае использования устойчивых в окружающей среде гербицидов), нарушении сроков и технологии внесения (неисправность опрыскивателя, перекрытии соседних полос при прохождении опрыскивателя и т.д.), при аварийных ситуациях может наблюдаться загрязнение почв гербицидами. Передовые хозяйства, получающие высокие урожаи, и в настоящее время применяют пестициды (в т.ч. гербициды) в значительных количествах, что может привести к загрязнению почв их остатками. С точки зрения сельского хозяйства особенно опасно загрязнение почвы остатками гербицидов, так как они, в отличие от инсектицидов и фунгицидов, обладают фитотоксичностью и могут значительно снизить урожай последующих культур севооборота.

Охрана почв от загрязнения гербицидами и восстановление плодородия уже загрязненных токсикантами почв требует знания основных аспектов поведения гербицидов в почве и осуществления контроля над остаточными количествами. В настоящее время накоплена значительная информация о поведении гербицидов в почве. Однако постоянное совершенствование ассортимента препаратов, появление высокоэффективных гербицидов нового поколения предполагает проведение исследований по изучению особенностей поведения гербицидов в конкретных почвенно-климатических условиях страны.

При попадании в почву гербициды могут претерпевать различные превращения (рис. 1).

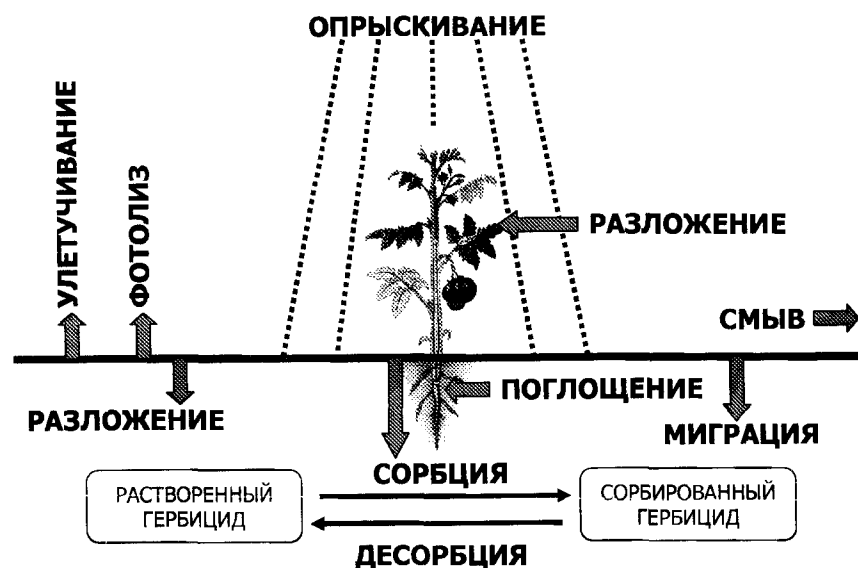


Рисунок 1. Основные процессы, происходящие с гербицидами при попадании в почву.

Несмотря на разнообразие возможных превращений, основными процессами, определяющими поведение гербицидов в почве, являются **адсорбция, разложение и миграция**, приводящие к инактивации (детоксификации) гербицида. В природных условиях указанные процессы протекают одновременно, и их разделение возможно только при проведении лабораторных экспериментов. В зависимости от конкретных почвенно-климатических условий и свойств гербицида может наблюдаться преимущественное протекание адсорбции, разложения или миграции гербицида. Тем не менее, инактивация гербицида всегда является суммарным результатом протекания всех указанных процессов.

### Адсорбция

При попадании в почву гербициды связываются с органическим веществом почвы или ее глинистой фракцией, некоторые исследователи отмечают также возможность связывания гербицидов почвенными микроорганизмами. Оценить отдельный вклад органической и минеральной фракций, образующих единый глино-гумусовый комплекс, чрезвычайно трудно. Кроме того, при содержании в почве нескольких процентов органического вещества органические коллоиды эффективно блокируют минеральные и последние не функционируют как адсорбенты [Келдербенк,

1993]. Так как адсорбция гербицида приводит к уменьшению его концентрации в почвенном растворе, то следствием адсорбции гербицида является снижение уровня его токсичности. С другой стороны, связывание гербицида почвенными коллоидами заметно снижает скорость его разложения. В экспериментах с меченым атразином через девять лет после внесения 83% метки  $^{14}\text{C}$  все еще находилось в почве, а 50% этого остатка, включая исходное соединение, представляло собой связанное вещество [Capriel et al., 1985].

### Количественная характеристика адсорбции

Детальная характеристика процесса адсорбции гербицида почвой является необходимым этапом его изучения поведения в окружающей среде, т.к. связывание гербицида с почвой во многом определяет его способность как к перемещению, так и разложению в почве. Для описания процесса адсорбции проводят эксперименты, в которых определенная масса адсорбента (в данном случае почвы) приводится в равновесие с известным объемом раствора с определенной концентрацией адсорбата (в данном случае гербицида) и затем определяется равновесная концентрация адсорбата. Время установления равновесия может составлять от 2 до 48 ч. Соотношение почва – раствор обычно варьируется от 1:0,3 до 1:20. Исследования проводят в 4-6 начальных концентрациях гербицида [Спиридонов и др., 2004].

Количество адсорбированного вещества определяют по разности начальной и равновесной концентраций. Результаты экспериментов представляют в виде изотермы адсорбции, представляющей собой зависимость количества вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента, от равновесной концентрации адсорбата.

Различают несколько типов изотерм (рис. 2):

- S-тип; имеет место, когда молекулы растворенного вещества монофункциональны и существует конкуренция за места связывания между адсорбентом и растворителем;
- L-тип соответствует случаю сорбции в виде мономолекулярного слоя, по мере заполнения сорбционных мест дальнейшая сорбция затрудняется;
- H-тип изотермы соответствует случаю сильного сродства сорбента и сорбата: растворенное вещество практически полностью сорбируется из раствора;
- C-тип характеризует линейную или близкую к линейной зависимость, наблюдается в том случае, когда вещество легко проникает в сорбент.

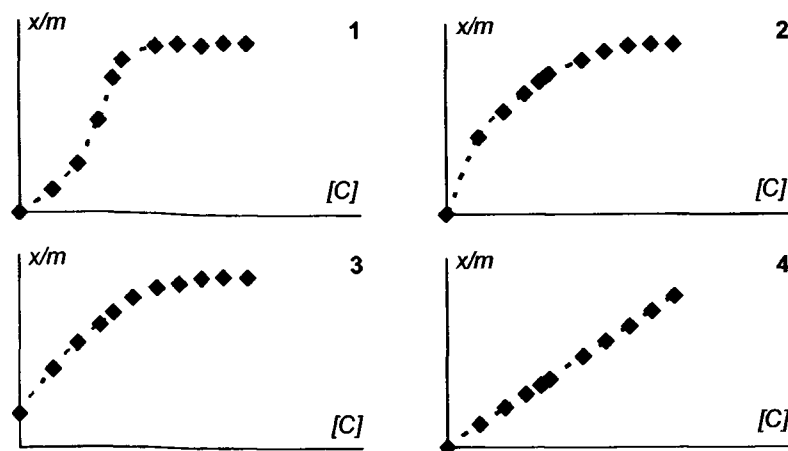


Рисунок 2. Основные типы изотерм по Джайлсу: 1 – S-тип; 2 – L-тип; 3 – H-тип; 4 – C-тип.  $[C]$  – равновесная концентрация, моль,  $x/m$  – количество сорбированного вещества, моль/кг [Тинсли, 1982].

При адсорбции гербицидов почвой наиболее часто встречаются изотермы L и C типов. В первом случае для описания изотерм используют уравнение Ленгмюра, а во втором – Фрейндлиха. При использовании уравнения Ленгмюра в качестве определяемых параметров выступают константа Ленгмюра  $K_L$  и максимальная адсорбция  $b$ :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L \cdot [C] \cdot b}{1 + K_L \cdot [C]}$$

Изотерма Ленгмюра (L-тип по классификации Джайлса) имеет хорошую теоретическую основу, а определяемые параметры – физический смысл. Однако в связи с тем, что первоначально изотерма Ленгмюра было предназначено для описания адсорбции газов на твердых телах, его использование имеет ряд ограничений. При выводе соотношения были сделаны следующие предположения:

1. Энергия адсорбции постоянна и не зависит от степени заполнения поверхности.
2. Адсорбция происходит на локальных центрах и адсорбированные молекулы между собой не взаимодействуют.
3. Максимально возможная адсорбция соответствует полному заполнению монослоя.

В отличие от уравнения Ленгмюра, уравнение Фрейндлиха является чисто эмпирическим соотношением, на основании которого определяется константа Фрейндлиха  $K_F$ :

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot [C]^{1/n}$$

Второй параметр, входящий в уравнение Фрейндлиха –  $1/n$  – показывает степень нелинейности изотермы. Несмотря на то, что уравнение Фрейндлиха получило широкое распространение для описания процесса сорбции гербицидов (и других веществ) почвой, его использование имеет ряд недостатков. Основной из них – отсутствие определенной размерности у получаемых констант. Так, константа Фрейндлиха имеет размерность л/кг в степени  $1/n$ , т.е. дробную размерность. Это приводит к невозможности сравнения получаемого ряда констант и проблемам с интерпретацией физического смысла величин.

Величину  $1/n$  в выражении Фрейндлиха часто принимают равной 1, что отвечает линейной зависимости между количеством адсорбированного вещества и его равновесной концентрацией в растворе. Поэтому распределение вещества между поверхностью и раствором можно описать с помощью простого коэффициента пропорциональности:

$$\frac{x}{m} = Kd \cdot [C]$$

где  $Kd$  – коэффициент распределения вещества между двумя фазами. Для стандартизации данных по сорбции коэффициент распределения выражают в расчете на единицу массы органического углерода  $OC$ :

$$K_{oc} = \frac{Kd \cdot 100}{OC}$$

где  $K_{oc}$  – константа связывания гербицида с почвой, а  $OC$  – содержание в почве органического углерода в %.

В связи с тем, что адсорбция вещества почвой часто хорошо коррелирует с содержанием в ней органического материала, величина  $K_{oc}$  для почв различных типов для данного вещества может быть более постоянна, чем  $Kd$ . Считается [Спиридонов и др, 2004], что при  $K_{oc} > 130$  л/кг вещества прочно сорбируются почвой, что приводит к их невысокой доступности для микроорганизмов. Поэтому такие вещества могут долго сохраняться в почве, накапливаться в ней и вызывать загрязнение элементов агроландшафта. Следует помнить, что данные, получаемые в модельных экспериментах по сорбции-десорбции, не отражают эти процессы в реальных условиях, а предназначены, главным образом, для сравнительной характеристики связывающей способности различных почв по отношению к какому-либо гербициду или определенной почвы к различным гербицидам.



### Механизмы связывания гербицидов почвой

Согласно существующим представлениям связывание гербицидов (и пестицидов в целом) почвой может происходить по следующим механизмам [Тинсли, 1982]:

- ван дер Ваальсово взаимодействие;
- гидрофобное взаимодействие;
- образование водородных связей;
- лигандный обмен;
- ионный обмен;
- хемосорбция.

Условно первые три из вышеперечисленных механизмов можно отнести к процессам физической сорбции, так как при их реализации не происходит образования химических связей, а последние три – к процессам химической сорбции, связанных с образованием новых химических связей.

**Ван дер Ваальсово взаимодействие.** Представляет собой электростатическое взаимодействие между атомами и молекулами и обусловлено флуктуациями их электронной плотности. В результате флуктуаций образуются мгновенные диполи, которые способствуют притяжению между атомами и молекулами. Энергии таких взаимодействий обычно очень малы и не превышают 8,4 кДж/моль.

**Образование гидрофобных связей.** Этот тип взаимодействия характерен для гидрофобных веществ, которые при их попадании в раствор способны изменять структуру воды. При введении гидрофобного вещества в воду вокруг молекулы вещества образуются своеобразные льдоподобные кластеры, образованные водородными связями. Подобное разрушение воды создает более упорядоченную конфигурацию, что связано с уменьшением энтропии системы. Так как это неблагоприятно с термодинамической точки зрения, то вода стремится вернуть свое нормальное состояние, характеризующееся менее упорядоченной структурой и более высокой энтропией. Это приводит к тому, что адсорбция гидрофобного вещества из водной системы более термодинамически выгодна, чем его нахождение в воде. Поэтому гидрофобные вещества стремятся ассоциироваться между собой и гидрофобными поверхностями в почве. Таким образом, гидрофобное связывание – это взаимодействие между гидрофобными молекулами, направленное на минимизацию взаимодействия неполярных участков молекул с растворителем. Энергия образующихся связей не превышает 16 кДж/моль.

**Образование водородных связей.** Водородное взаимодействие представляет собой электростатическое взаимодействие, обусловленное притягиванием протонов, связанных с электроотрицательным атомом, к атомам с неспаренной парой электронов. Характерно для гербицидов, в

составе которых присутствуют доноры или акцепторы протонов. Минеральные и органические компоненты почвы могут выступать как в качестве доноров, так и акцепторов электронов. Так, при образовании связи между карбонильными группами органических кислот и аминогруппами триазинов органическое вещество выступает в качестве донора электронной пары, тогда как фенольные или гидроксильные группы гуминовых веществ при их взаимодействии с кислородом, хлором или серой в положении 2 триазинового кольца являются акцепторами электронной пары. Энергия образующихся связей составляет 4-16 кДж/моль.

**Лигандный обмен.** Данный тип взаимодействия заключается в том, что молекула гербицида замещает один или несколько лигандов, представленных почвенным органическим веществом. Для осуществления адсорбции по механизму лигандного обмена необходимо, чтобы молекула гербицида была более сильным хелатирующим агентом, чем лиганды, которые он замещает. Энергия образующихся связей составляет 40-1300 кДж/моль.

**Ионный обмен.** Ионный обмен представляет собой химическое взаимодействие вследствие электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Адсорбция по механизму ионного обмена характерна для небольшого числа гербицидов, существующих в растворе в виде катионов, например, реглон (д.в. дикват). Этот гербицид существует в растворе в виде двухвалентных катионов и реагируют с отрицательно заряженными группами гуминовых веществ (например, COO<sup>-</sup>). При определенных условиях некоторые гербициды со слабоосновными свойствами (триазины) могут протонироваться. Поэтому для них также возможно взаимодействие по данному механизму. Энергия образующихся связей составляет 400-3400 кДж/моль.

**Хемосорбция.** Процесс хемосорбции сопровождается образованием химической связи непосредственно между молекулой адсорбата и адсорбентом. Отличительной особенностью этого типа адсорбции является то, что она происходит при очень низкой концентрации адсорбата и протекает при повышенных температурах, когда процесс физической адсорбции менее благоприятен.

Говоря о процессах связывания гербицидов почвой нельзя не упомянуть также процесс **окислительного связывания**, представляющего собой реакцию конденсации с органическим веществом с образованием ковалентной связи и приводящего к потере химической индивидуальности гербицида. Связывание по этому пути характерно для ароматических аминов и фенолов. Для взаимодействия ксенобиотиков с почвенным органическим веществом по механизму окислительного связывания необходимо присутствие катализаторов: органических (пероксидазы, лакказы) или неорганических (ионы переходных металлов). Инициирование про-

цесса окислительного связывания с помощью внесения различных субстратов, повышающих ферментативную активность в почве, – одно из перспективных направлений создания технологий рекультивации загрязненных земель.

В заключение рассмотрения адсорбционных сил необходимо отметить, что их классификация в значительной мере произвольна; и обычно при изучении адсорбции конкретного гербицида на поверхности почвы можно встретиться с несколькими типами связей. Например, органические катионы с большой молекулярной массой могут адсорбироваться в результате одновременного действия ионообменных и дипольных сил, а также образования гидрофобных связей. В зависимости от типа гербицида и условий окружающей среды влияние того или иного фактора становится преобладающим.

#### Факторы, влияющие на связывания гербицидов почвой

Связывание гербицида почвой определяется как его собственными свойствами, так и почвенными условиями. Как правило, гербициды со свойствами сильных оснований или с низкой растворимостью связываются почвой в больших, по сравнению с другими гербицидами, количествах. Гербициды со слабоосновными свойствами адсорбируются в умеренных количествах, а со свойствами слабых кислот – незначительно. Кроме того, свойства гербицида в значительной мере определяют механизм, по которому протекает его адсорбция почвой. По своим химическим свойствам гербициды можно подразделить на следующие группы [Weber, Gould, 1966]:

- Пестициды с сильно выраженными основными свойствами. Образуют с органическим веществом и глинистыми минералами почвы ионные связи. Пример: дикват.
- Пестициды со свойствами слабых оснований. Адсорбируются путем образования ионных связей и физической адсорбции. Связывание сильно зависит от рН. Примеры: прометрин, атразин.
- Пестициды с кислотными свойствами. Связывание происходит за счет физических адсорбционных сил, если гербициды существуют в молекулярной форме. Если гербициды находятся в форме аниона, то адсорбции не происходит. Пример: 2,4-Д, дикамба.
- Неионогенные гербициды. Адсорбируются по механизму физической адсорбции; количество адсорбируемого почвой гербицида возрастает с уменьшением его растворимости. Пример: ацетохлор.
- Гербициды, содержащие группу  $\text{NO}_2$ . Адсорбируются с образованием водородной связи. Пример: трифлуралин.
- Гербициды, содержащие  $\text{PO}_3^{3-}$ , связываются с почвой по механизму лигандного обмена. Пример: глифосат.

Как правило, гербициды со свойствами сильных оснований или с низкой растворимостью связываются почвой в больших, по сравнению с другими гербицидами, количествах. Гербициды со слабоосновными свойствами адсорбируются в умеренных количествах, а со свойствами слабых кислот – незначительно.

На адсорбцию гербицидов почвой кроме свойств гербицида влияют также физико-химические свойства адсорбента (почвы). Как уже говорилось выше, в адсорбции гербицидов участвуют органическая и минеральная части почвы, при этом в большинстве случаев основная роль принадлежит органическому веществу. При этом следует отметить, что адсорбция гербицидов может зависеть не только от общего содержания органического вещества, но и от доли ГК, ФК и гумина в составе гумуса, т.к. эти компоненты обладают различной адсорбционной способностью. К сожалению, роль отдельных компонентов гумуса в адсорбции и разложении гербицидов изучена недостаточно и данные различных авторов весьма противоречивы.

Определение адсорбционной способности минеральной составляющей почвы, проведенное в лабораторных условиях с очищенными минералами, показывает, что по способности глинистых минералов сорбировать гербициды их можно расположить в следующий ряд: монтмориллонит > бентонит > иллит > каолинит. Это определяется площадью поверхности минерала, ЕКО и видом насыщающего катиона. Данная закономерность свидетельствует о том, что гранулометрический и минералогический состав почвы являются факторами, в значительной мере определяющими адсорбционную способность по отношению к гербицидам.

Таким образом, основными свойствами почв, определяющими их адсорбционную способность по отношению к гербицидам, являются:

- содержание и групповой состав органического вещества;
- гранулометрический состав почвы;
- минералогический состав почвы.

Поэтому высокая обеспеченность черноземов, черноземно-луговых почв гумусом (4-12%) с очень высокой степенью гумификации (содержание углерода ГК от общего содержания углерода составляет более 40%) обуславливает высокую инактивирующую способность этих почв по отношению к гербицидам. С другой стороны, увеличение содержания в почве тонкодисперсных минералов, обладающих большой площадью поверхности, также приводит к значительной адсорбции гербицидов. Поэтому для получения одинакового гербицидного действия на почвах тяжелого механического состава требуются большие нормы расхода препаратов.

Адсорбция гербицидов почвой в значительной мере зависит также и от внешних условий, таких как pH, температура, влажность. Так, сухая почва адсорбирует большие количества гербицида по сравнению с влажной. При этом недостаток влаги способствует более прочному поглощению гербицидов. Влияние температуры обусловлено тем, что физическая адсорбция является экзотермическим процессом. Поэтому при повышении температуры физическая адсорбция уменьшается. Влияние pH сказывается в том, что в зависимости от уровня кислотности среды могут меняться свойства гербицида. Например, при снижении pH происходит протонирование триазиновых гербицидов, что приводит к увеличению их адсорбции почвой. Известкование, напротив, снижает степень связывания этих гербицидов почвой.

#### Связанные остатки

Часть сорбированного почвой гербицида может быть необратимо связана компонентами почвы и не экстрагируется обычными методами, используемыми при определении – это так называемые **связанные остатки**. По данным различных исследователей связанные остатки, например, триазинов составляют 47-57% от примененного количества, содержание связанных остатков глифосата может колебаться от 12 до 95%. Прочно связанные остатки могут быть биологически неактивными, недоступными для растений и биологически активными – способными поглощаться растениями или почвенными микроорганизмами и быть фитотоксичными для чувствительных культур [Khan, 1982].

Существенным количеством связанных остатков гербицидов в почве считают любое количество не экстрагируемых остатков, превышающее 10% от исходного соединения, которые остаются спустя год после внесения препарата. Связанные остатки в почве представлены как исходным гербицидом, так и его метаболитами. Поскольку связанные остатки не экстрагируются обычными методами, результаты анализов могут показать отсутствие остаточных количеств гербицидов в почве или их следовые количества, в то время как последующие чувствительные культуры в севообороте испытывают фитотоксическое воздействие. Дело в том, что связанные остатки в почве могут высвобождаться, переходить в подвижные формы становиться доступными для растений, оказывая токсическое действие. Высвобождение связанных остатков происходит под действием деятельности почвенных микроорганизмов, при выпадении значительных количеств осадков и других факторов. Вследствие недостаточной еще изученности особенностей поведения связанных остатков, длительности их сохранения и накопления в почве, могут возникнуть непредвиденные негативные последствия.

## Разложение

### Определение скорости разложения гербицидов

Длительность сохранения остаточных количеств гербицидов в почве и связанное с этим фитотоксическое действие на последующие культуры севооборота и загрязнение продукции в значительной степени определяет возможность использования того или иного гербицида. Поэтому определение скорости разложения гербицидов в почвах – необходимый этап изучения поведения гербицидов в окружающей среде.

Для определения скорости разложения гербицидов в почве в контролируемых условиях используют почву, подсушенную до влажности 40-50% ПВ и просеянную через сито с диаметром ячеек 1 мм [Спиридонов и др., 2004]. Навески воздушно-сухой почвы помещают в бумажные парафинированные стаканы, а на поверхность почвы наносят раствор гербицида в органическом растворителе (ацетон, метанол). После испарения растворителя почвы тщательно перемешивают и переносят в инкубационные кубы и доводят до требуемой влажности с помощью дистиллированной воды. Обработанные гербицидом почвы инкубируют при постоянной температуре (10-35°C) и влажности (30-90%) в течение требуемого периода времени (обычно не более одного вегетационного сезона, 150 сут.) При изучении трансформации гербицида в анаэробных условиях (такие условия задаются обычно путем затопления почвы) длительность экспериментов обычно не превышает 60 сут. На протяжении всего периода отбирают образцы для определения в них гербицида и его метаболитов.

На основании результатов строят зависимость содержания гербицида в почвенном образце от времени инкубирования. Обычно получаемая зависимость носит логарифмический характер и описывается уравнением вида

$$\ln C_i = \ln C_0 - kT_i$$

где  $C_0$  – начальное содержание гербицида в образце,  $C_i$  – содержание гербицида в образце после времени инкубирования  $T_i$ , а  $k$  – константа разложения. Характеристикой скорости разложения гербицида является время полуразложения  $T_{50}$  – время, за которое из почвы исчезает 50% гербицида. Для его расчета используют уравнение вида

$$T_{50} = \frac{\ln 2}{k}$$

Наряду с временем полуразложения гербицида  $T_{50}$  часто используют также показатели  $T_{90}$ ,  $T_{95}$  и  $T_{99}$  – периоды разложения гербицида на 90, 95 и 99% соответственно.

При характеристике способности гербицидов (и ксенобиотиков вообще) сохранять фитотоксичность используют термин персистентность

(лат. *persiste* — упорствовать) – продолжительность сохранения ксенобиотиком биологической активности в окружающей среде или её отдельных объектах [Бадюгин и др., 2006]. Согласно [Miller, Westra, 1998] гербициды можно условно разделить на несколько классов – от очень малоустойчивых до очень высокоустойчивых – по персистентности (табл. 12).

Таблица 12

Классификация гербицидов по персистентности	
Класс	$T_{50}$ дни
Очень малоустойчивые	< 10
Малоустойчивые	10-30
Среднеустойчивые	30-90
Высокоустойчивые	90-180
Очень высокоустойчивые	> 180

Следует отметить, что гербициды редко можно отнести к какому-либо определенному классу, так как скорость их разложения в значительной мере зависит от целого ряда факторов. Поэтому гербициды попадают сразу в несколько классов. Например, к очень малоустойчивым и малоустойчивым относятся гербициды классов феноксикарбоновых кислот 2,4-Д и 2М-4Х; гербициды классов динитроанилинов и мочевины относятся к мало- и среднеустойчивым гербицидам; имидазолины и сульфонилмочевины попадают в градацию от мало- до высокоустойчивых; триазины могут обладать от средней до очень высокой устойчивости.

Длительность сохранения гербицидов иногда также характеризуют по показателю периода ожидания или времени разложения д.в. в почве, необходимого для достижения концентрации, равной ПДК гербицида  $T_{пдк}$  и/или 10% ингибирования роста биомассы растения-индикатора ( $ED_{10}$ ) по сравнению с контролем [Спиридонов и др., 2004].

#### Пути разложения гербицидов в почве

Разложение гербицидов в почве может происходить как химическим, так и биологическим путем. К гербицидам, разлагающимся в почве преимущественно химическим путем, относятся триазины и сульфонилмочевины. Под действием микроорганизмов в почве разрушаются карбаматы, хлорцетамиды, феноксикарбоновые кислоты и имидазолины. Гербициды группы динитроанилинов могут деградировать как по химическому, так и по микробиологическому пути.

Среди основных путей химического разложения основная роль принадлежит фотолизу, гидролизу и реакциям окисления-восстановления. В разложении гербицидов биологическим путем могут принимать участие все виды почвенных микроорганизмов: бактерии, грибы, актиномицеты, водоросли.

**Фотолиз** – это процесс превращения вещества под действием поглощенного света. Так как для протекания фотолиза необходимо присутствие ультрафиолета солнечных лучей, то этот процесс может происходить только на поверхности почвы. Примерами гербицидов, которые могут подвергаться фотолизу, являются трифлуралин (рис. 3), бенсульфурон-метил, оксифлуорфен. Поэтому сразу после внесения таких гербицидов проводят их заделку.

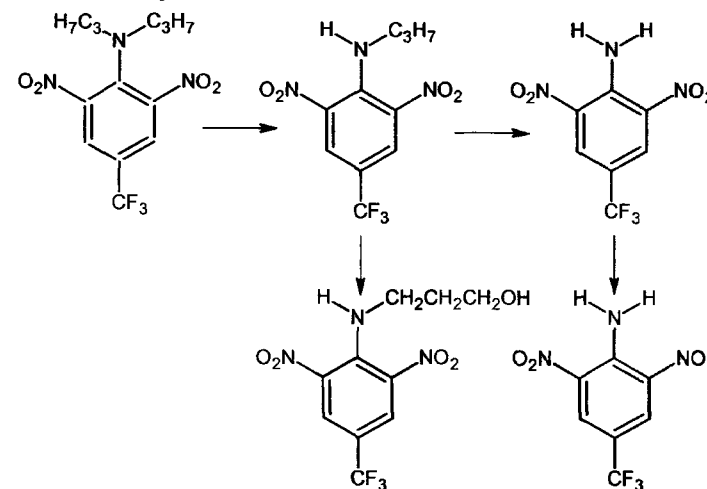


Рисунок 3. Фотолиз трифлуралина.

**Гидролиз** – это процесс превращения вещества при взаимодействии с водой. В почвенных условиях именно этот процесс, как правило, является первой стадией разложения гербицидов. Примерами гербицидов, подверженных гидролизу, являются триазины (атразин, прометрин) и сульфонилмочевины (хлорсульфурон). Пример реакции гидролиза гербицида приведен на рис. 4.

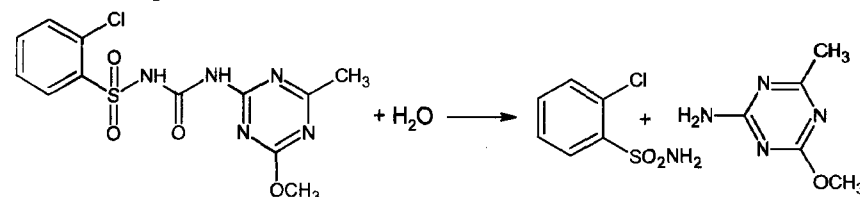
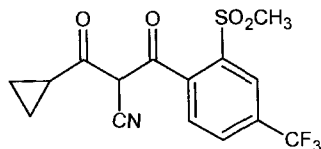


Рисунок 4. Гидролиз хлорсульфурана.

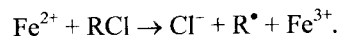
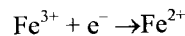
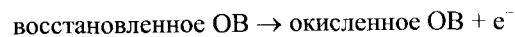
Гидролиз гербицидов ускоряется с повышением температуры и влажности почвы [Лунев, 1992]. Повышение уровня кислотности, как правило, также приводит к увеличению скорости гидролиза (там же). В качестве катализаторов гидролиза могут выступать некоторые неоргани-

ческие катионы (например  $Al^{3+}$ ), а также гуминовые вещества [Khan, 1978; Овчинникова, 1987].

В большинстве случаев метаболиты гербицидов, образующиеся в результате гидролиза, не обладают фитотоксичностью. Однако в ряде случаев гидролиз, напротив, приводит к образованию биологически активной формы гербицида, тогда как исходный препарат не являлся токсичным для растений. Примером такого гербицида является изоксафлютол, при гидролизе которого (может протекать как в почве, так и непосредственно в растениях) образуется фитотоксичный дикетонитрил:



**Реакции окисления-восстановления** – это процесс переноса электрона от одного вещества (донор) к другому (акцептор). Существующие данные о поведении ксенобиотиков в окружающей среде указывают на то, что окислительно-восстановительные характеристики среды оказывают значительное влияние на разложение ряда загрязняющих органических веществ [Тинсли, 1982]. Установлено, что скорости разложения ряда хлорсодержащих гербицидов возрастают в восстановительных условиях в присутствии переходных металлов или их оксидов. Предполагается, что в восстановительных условиях почвенное органическое вещество (ОВ) может окисляться с одновременным восстановлением ионов переходных металлов из трехвалентного в двухвалентное состояние. При реакции образующегося восстановленного железа с хлорсодержащими ксенобиотиками происходит его окисление до трехвалентного, а образующийся в процессе реакции радикал органического вещества принимает протон от некоторой донорной системы молекулы:



В настоящее время такой механизм разложения был обнаружен для различных хлорсодержащих гербицидов, таких как триазины, 2,4-Д и хлорацетамиды. Это привело к созданию систем очистки грунтовых вод от этих гербицидов с помощью железа в нулевой степени окисления  $Fe^0$ , превращения которого в природе часто происходят с образованием  $Fe^{2+}$  [Satapanajaru et al., 2003].

Таким образом, поступивший в окружающую среду гербицид может разрушиться фотохимически, гидролизироваться или вступить в реакции окисления-восстановления, приводящие к изменению его биологической

активности. Однако наиболее активно процессы превращения гербицидов (как и пестицидов вообще) протекают при участии почвенных микроорганизмов. Микроорганизмы, которые могут принимать участие в разложении гербицидов в почве, включают в себя всю почвенную микрофлору, а именно: бактерии, грибы, актиномицеты и водоросли. Разложение может происходить аэробным и анаэробным путем. В большинстве случаев микроорганизмы используют молекулы гербицида как источник энергии и питательных веществ. В ряде случаев гербицид утилизируется микроорганизмами в процессе т.н. кометаболизма, когда гербицид используется только в присутствии в среде дополнительного альтернативного источника питания.

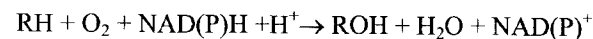
При биологическом разложении гербицида численность популяции микроорганизмов, использующих данный гербицид как источник энергии и питательных веществ, резко возрастает. В дальнейшем численность сокращается до исходного уровня или может стабилизироваться на более высоком уровне. Поэтому при повторном внесении гербицида в почву, где он уже ранее применялся, скорость его разложения может возрастать.

В процессах биологического разложения гербицидов основная роль принадлежит ферментам – белкам-катализаторам, способным увеличивать скорость протекания реакций в  $10^8$ - $10^{11}$  раз.

Считается, что метаболизм гербицидов (и пестицидов вообще) характеризуется тремя основными стадиями [van Eerd et al., 2003]. В ходе протекания фазы I происходит первоначальное превращение ксенобиотика (окисление, восстановление или гидролиз), которое приводит, как правило, к увеличению его растворимости и снижению токсичности. Фаза II состоит в конъюгации ксенобиотика или его метаболита с сахарами, аминокислотами или трипептидом глутатионом. Образующиеся в ходе второй фазы продукты не обладают фитотоксичностью и могут накапливаться в клеточных органеллах. Фаза III приводит к образованию вторичных конъюгатов или встраиванию производных ксенобиотиков в биополимеры.

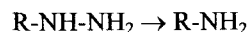
**Биологическое окисление** – наиболее распространенный путь первоначальной трансформации ксенобиотиков при участии живых организмов. Большинство реакций катализируются ферментами: цитохромами P450s, пероксидазами и полифенолоксидазами.

Ферменты группы цитохрома P450 обычно катализируют монооксигеназные реакции, которые приводят к образованию гидроксильированных продуктов:



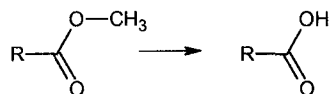
Есть также цитохромы, отвечающие за реакции дегидрирования, димеризации, деаминирования, дегидрирования, деалкилирования гетероатомов и др.

К другим окислительным ферментам относятся пероксидазы, полифенолоксидазы, лакказы и тирозиназы, под действием которых происходят различные реакции полимеризации, преимущественно фенолов и анилинов [Des, Bollag, 2001]. Окислительные процессы на первой стадии разложения показаны для таких гербицидов как метрибузин, прометрин и др. Например, для метрибузина показана возможность его окислительного деаминирования по следующему механизму:

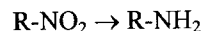


Кроме окисления, на первой стадии биологического разложения могут происходить также процессы восстановления (примеры: трифлуралин, ацифлуорфен) или гидролиз (примеры: диклофоп, пропанил).

**Биологический гидролиз** под действием гидролитических ферментов характерен для гербицидов, содержащих амидную, карбаматную или эфирную группу. При этом происходит разрушение молекулы по указанным группам с заменой радикала на Н или ОН. Практически все гидролитические ферменты (эстеразы, липазы, протеазы) отличаются широкой субстратной специфичностью, что позволяет им участвовать в превращениях большого количества гербицидов и пестицидов вообще. Примером деградации гербицида путем биологического гидролиза является схема разложения диклофоп:



**Биологическое восстановление** на первой стадии биологического разложения характерно главным образом для нитроароматических пестицидов (трифлуралин, ацифлуорфен), превращение происходит под действием микробным нитратредуктаз. Например, у трифлуралина в присутствии нитратредуктаз происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы:

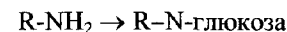


Следует отметить, что в реальных почвенных условиях часто невозможно разделить биологическое и химическое восстановление нитроароматических гербицидов, которое может протекать в анаэробных условиях при участии гуминовых веществ или железа.

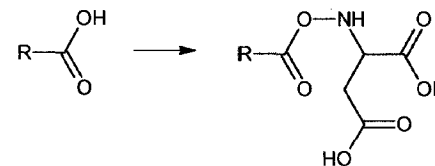
Фаза II биологического превращения гербицидов состоит в конъюгации гербицидов или их метаболитов с глюкозой, аминокислотами или глутатионом. Как правило, эти процессы также катализируются ферментами.

**Конъюгация с глюкозой** характерна главным образом для трансформации гербицидов в растениях. При реализации этого процесса

происходит образование различных метаболитов, таких как O-, S-, N-глюкозиды (примеры: метрибузин, флуметсулам, 2,4-Д). Так, при конъюгации флуметсулама с глюкозой происходит образование N-глюкозида:

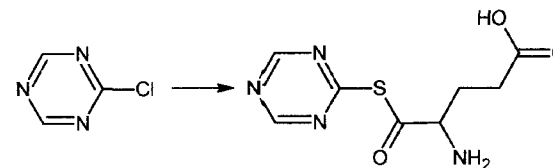


**Конъюгация с аминокислотами** также характерна преимущественно для растений. Примером гербицида, для которого показана возможность превращения по такому механизму, является 2,4-Д:



Образующиеся в растениях конъюгаты с глюкозой и аминокислотами подвергаются в растениях дальнейшей конъюгации (фаза III) с глюкозой или малонатом.

**Конъюгация с глутатионом** – наиболее известный процесс детоксикации гербицидов (и пестицидов вообще) в растениях и микроорганизмах, так как глутатион (*g-L*-глутамил-*L*-цистеинилглицин) присутствует практически во всех аэробных организмах. Способность растений детоксицировать гербициды путем их связывания с глутатионом в настоящее время показана для сульфонилмочевин, арилоксифеноксипропионатов, триазинов, триазинонов, тиокарбаматов и др. Например, при детоксикации атразина в растениях его деалкилированный деаминированный метаболит образует конъюгат с глутатионом:



Процессы конъюгации гербицидов с бактериальным глутатионом менее изучены. Тем не менее, установлена его роль в дехлорировании гербицидов группы хлорацетамидов (алахлор, метолахлор) и разрушении эфирной связи (феноксапроп).

Конъюгированные гербициды или их метаболиты связываются с различными компонентами клеточных стенок и часто представляют собой связанные остатки, т.е. не могут быть экстрагированы из почвы с использованием обычных методов.

### Факторы, влияющие на скорость разложения гербицидов в почве

Длительность сохранения остаточных количеств гербицидов в почве и связанное с этим фитотоксическое действие на последующие культуры севооборота и загрязнение продукции зависит от свойств самого гербицида, почвенно-климатических условий региона и погодных особенностей данного вегетационного сезона, влияния растений и агротехники. Так как большинство гербицидов разлагаются в почве преимущественно биологическим путем, то скорость разложения гербицидов в почве зависит, прежде всего, от биологической активности почвы. Поэтому все факторы, влияющие на биологическую активность (температура, влажность, содержание органического вещества и др.), в значительной мере определяют скорость разложения гербицидов.

Одним из ведущих факторов, влияющим на скорость разложения гербицидов, является содержание почвенного органического вещества. В вегетационных опытах кафедры земледелия [Лебедева и др., 1990] на дерново-подзолистой суглинистой сильноокультуренной почве (гумус 4,3%) токсическое действие атразина (3 кг/га) продолжалось 6 месяцев, слабоокультуренной (гумус 2,9%) – 12 месяцев, а в опыте с песчаными культурами – 20 и более месяцев.

Однако роль почвенного гумуса в разложении гербицидов (и пестицидов вообще) неоднозначна. В частности, Соколов и Галиулин [1987] указывают на следующие возможные пути влияния почвенных гуминовых веществ на разложение пестицидов:

- вблизи органоминеральных почвенных частиц наблюдается локальное повышение концентрации микроорганизмов, что способствует разложению пестицида;
- гумусовые кислоты могут выступать в качестве катализаторов химического гидролиза пестицида;
- гумусовые кислоты могут выступать в качестве косубстратов при биодеградации пестицидов;
- связывание пестицида гуминовыми веществами приводит к снижению доли доступного для микроорганизмов пестицида, то есть к снижению скорости биологического разложения;
- химическая трансформация пестицида не происходит, если он адсорбирован органическим веществом;
- комплекс гумус-пестицид может быть более устойчив в окружающей среде, чем свободная форма пестицида.

Как видно из приведенного выше списка, почвенное органическое вещество может как ускорять, так и замедлять скорость разложения пестицидов. Овчинникова [1987] также отмечает двойственную роль почвенного гумуса в разложении гербицидов: на первоначальных стадиях он способствует ускорению деградации, а впоследствии – замедлению.

На длительность сохранения остаточных количеств гербицидов в значительной мере влияет доза его внесения. В опытах кафедры земледелия [Лебедева и др., 1990] было показано, что при норме расхода, рекомендуемой для дерново-подзолистых почв (2 кг/га), длительность сохранения симазина в изучаемой почве на уровне фитотоксической ПДК (0,01 мг/кг) составляла 13-16 месяцев, а при внесении тройной дозы гербицида (6 кг/га) – 37 месяцев. В случае повторных внесений симазина в дозе 2 кг/га содержание остатков симазина в эти же сроки было несколько большим по сравнению с однократным внесением, но не превышало ПДК по общесанитарному показателю (0,2 мг/кг). При повторном применении симазина в дозе 6 кг/га остаточные количества гербицида в почве превышали ПДК в 2-6 раз. Аналогичные данные были получены для атразина. Таким образом, норма расхода изучаемых триазинов 2 кг/га оказалась предельно допустимой для применения на дерново-подзолистой почве, так как при этой дозе почва за один вегетационный период самоочищается от внесенных токсикантов до уровня ПДК. Однако после применения симазина или атразина на этих почвах на следующий год следует высевать культуры, устойчивые к триазинам, так как уровень фитотоксической ПДК еще не достигнут.

Приведенные выше данные свидетельствуют, что превышение норм расхода выше рекомендуемых, а также систематическое внесение гербицидов может привести к загрязнению почвы. Тем не менее, на почвах с высокой самоочищающей способностью (например, красноземы) и в определенных гидрометеорологических условиях (влажные субтропики) инактивация стойких гербицидов, даже примененных в повышенных дозах, может происходить в течение одного вегетационного периода.

Продолжительность токсического действия гербицидов зависит также от обработки почвы. Проведение глубокой вспашки способствует ускоренному разложению гербицидов. Это объясняется тем, что, с одной стороны, обогащение почвы кислородом при проведении вспашки способствует интенсификации микробиологической деятельности, а, с другой стороны, тем, что при пахоте гербициды перемешиваются с большим объемом почвы, их концентрация снижается (эффект разбавления) и токсическое действие ослабевает [Лебедева, Шустрова, 1971]. Применяя различную обработку почвы, можно в известной мере регулировать продолжительность токсического действия гербицидов в нужном направлении – несколько сокращая его, либо, наоборот, продлевая (в последнем случае, для борьбы с сорными растениями).

### Перемещение

Перемещение (миграция) химических веществ в почве осуществляется в основном за счет массопереноса в этой пористой среде. В естествен-



ных условиях вода фильтруется через почву в результате выпадения осадков или искусственного орошения и находящиеся в почве вещества перемещаются с водой. Если гербицид не достигает нужной зоны в почве, например зоны расположения корней, вследствие слишком слабого или слишком сильного выщелачивания, то его применение окажется неэффективным. Кроме того, легко выщелачивающиеся гербициды загрязняют как поверхностные, так и грунтовые воды. Поэтому изучение подвижности гербицидов в окружающей среде является необходимым при оценке его поведения в окружающей среде.

#### Типы миграции гербицидов

В почве принято выделять три основных направления миграции: **вертикальную**, **горизонтальную** и **по склону**. Первые два типа миграции обусловлены в основном процессами диффузии, а также капиллярного и гравитационного передвижения воды. Миграция по склону представляет собой поверхностный смыв с почвенными частицами и преобладает в условиях, когда наблюдаются сильные дожди, а также на полях с крутыми склонами и на почвах с плохими фильтрационными свойствами. Во всех остальных условиях, как правило, наблюдается преимущественно вертикальная миграция гербицидов.

При **вертикальной миграции** в большинстве случаев гербициды задерживаются в верхнем слое почвы, и глубина их проникновения по профилю почвы не превышает глубину пахотного слоя. Так, при изучении миграции 12-ти гербицидов, существенно отличающихся по свойствам друг от друга, в различных почвенно-климатических условиях, максимальное содержание ксенобиотиков обнаружено в верхнем 0-10 см слое почвы практически во все сроки взятия образцов [Сметник и др., 2005]. Авторы указывают, что только микроколичества некоторых, наиболее растворимых гербицидов (пиклорам, дикамба), проникли к концу эксперимента на глубину до 70-80 см.

Миграция гербицидов в почвенном профиле на значительные расстояния происходит преимущественно за счет капиллярно-гравитационного перемещения воды [Сметник и др., 2005]. В случае миграции под действием сил гравитации перенос любого вещества является комбинацией фронтального потока (однородное движение воды и растворенных в ней веществ через почву) и «преимущественного» массопереноса (движение растворов в почве по макропорам, представленным трещинами, ходами почвенной фауны, каналами по ходам корней и др.).

Фронтальный поток определяет миграцию основного количества гербицида, тогда как по механизму «преимущественного» массопереноса происходит выщелачивание незначительного количества гербицида. Однако поток по макропорам обуславливает более быстрое, чем ожидается,

выщелачивание гербицидов, т.к. при таком механизме миграции не достигается время, необходимое для достижения сорбционного равновесия гербицида с почвой. Поэтому в ряде случаев можно ожидать загрязнения грунтовых вод гербицидами вследствие миграции по механизму «преимущественного» массопереноса.

Одним из факторов перераспределения гербицида в почвенном профиле может быть также их экссудация из корневой системы растений [Сметник и др., 2005]. Гербицид, поглощенный растениями, может попасть обратно в почву после их отмирания и становиться источником загрязнения почвы и сопредельных сред.

**Горизонтальная миграция** гербицидов в почве обусловлена, главным образом, диффузией гербицида в жидкой и газовой фазах, т.е. процессом его медленного и равномерного распределения во всех направлениях вдоль градиента концентрации. Перенос веществ за счет диффузии возможен лишь на ограниченное расстояние, при этом наблюдается переход гербицида в почвенные агрегаты. Так как при диффундировании гербицида происходит снижение его концентрации, считается, что постепенное рассредоточение гербицидов в почве способствует их разложению [Овчинникова, 1987].

На склонах, подверженных эрозии может наблюдаться смыв гербицидов с поверхностным стоком и аккумуляция их в нижних частях склона – **миграция по склону**. Это обстоятельство является важной экологической проблемой, так как смытый гербицид может попасть в водоемы и далее включиться в биологический круговорот.

Изучение смыва гербицидов по склону [Лебедева и др., 1990] показало, что на участках с незначительным уклоном (0,5-1°) смыв гербицидов практически отсутствует, а на склонах с крутизной 3,5° и более наблюдается значительный смыв гербицидов (табл. 13).

Таблица 13

Содержание гербицидов в почве на склонах различной крутизны (мг/кг)

Время после внесения гербицида, дни	Часть склона	Симазин				Прометрин
		Крутизна склона, град.				
		0,5-1	3,5	6-7	8,5-9	4
60	Верхняя	2,02	1,00	0,40	1,16	0,55
	Средняя	1,79	1,83	1,06	1,05	0,44
	Нижняя	2,01	4,09	3,56	5,45	1,01
130	Верхняя	0,78	0,40	0,04	0,11	0,02
	Средняя	0,83	0,80	0,11	0,35	0,04
	Нижняя	0,66	1,63	0,37	2,20	0,11

Как видно из данных, приведенных в табл. 13, в средней части склона в шести случаях из восьми наблюдали более высокое (в 1,8-3,1 раза) содержание симазина в слое 0-10 см по сравнению с верхней частью склонов. Содержание симазина в верхней и средней частях склона были близкими по значению только в двух случаях.

Содержание симазина в нижней части склона через 60 дней после внесения гербицида было в 4-8 раз, а в срок 130 дней в 4-20 раз большим по сравнению с содержанием симазина в верхней части склона. Причем наибольший смыв гербицида наблюдался на самом крутом склоне (8,5-9°). В опыте с прометрином в нижней части склона содержание гербицида в эти сроки было в 1,8-5,5 раз более высоким по сравнению с верхней частью склона.

Таким образом, даже гербициды, имеющие низкую растворимость, достаточно интенсивно передвигаются вниз по склону, накапливаются у подножья и могут попадать в водоемы. Для предотвращения смыва гербицидов с поверхностным стоком в настоящее время рекомендуют применять такие агротехнические приемы как контурная вспашка, земледелие без вспашки, использование покровных культур, сохранение остатков растений после уборки урожая и создание буферных травяных полос шириной 5-12 м [Сметник и др., 2005].

### Изучение миграции гербицидов

Изучение миграции гербицидов в лабораторных условиях

Для исследования миграции гербицидов в лабораторных условиях в ненарушенных почвах используют почвенные керны, которые отбирают с помощью специального оборудования и переносят в колонки высотой до 1 м. Для изучения миграции в насыпных почвах колонки равномерно набивают просеянной почвой до желаемой высоты [Спиридонов и др., 2004]. Затем на колонку наносят навеску почвы, загрязненную гербицидом в дозах, рекомендованных к применению. Поверхность обработанной гербицидом почвы в колонке выравнивают и слегка уплотняют. Выщелачивание гербицида начинают не ранее, чем через 6-8 ч после установления сорбционного равновесия. Далее проводят элюирование гербицида с колонки. В ряде случаев проводят предварительное насыщение колонки элюирующим раствором (вода или слабые растворы  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{CaSO}_4$ ), а гербицид наносят на колонку в виде раствора.

Данные по подвижности гербицида в почвенных колонках представляют в виде кривых вымывания – зависимости изменения относительной концентрации гербицида в элюате от объема пропущенного через колонку элюата, выраженного в относительных поровых объемах колонки (рис. 5).

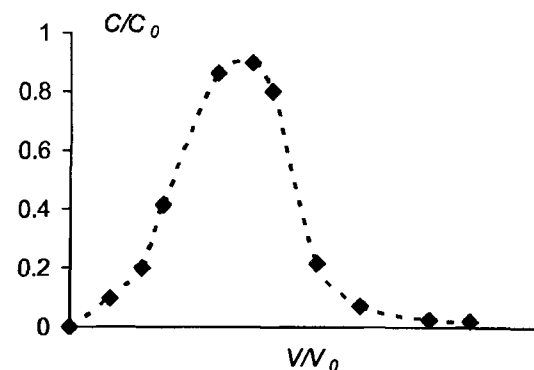


Рисунок 5. Пример кривой вымывания гербицида с колонки в режиме фильтрации.  $C$  – концентрация гербицида в элюате,  $C_0$  – начальная концентрация гербицида во вносимом растворе,  $V$  – объем элюата,  $V_0$  – общий поровый объем колонки.

На основании колоночных экспериментов можно определять коэффициент распределения гербицида  $Kd$  [Сметник и др., 2005]:

$$Kd = \left( \frac{V_p}{V_v} - 1 \right) \cdot \frac{V_v}{W}$$

где  $V_p$  – объем воды, требуемый для вымывания 50% гербицида,  $V_v$  – капиллярная влагоемкость почвы,  $W$  – вес почвы в колонке.

Спиридонов с соавт. [2004] рекомендует использовать также следующие характеристики подвижности гербицидов:

- показатель максимальной глубины проникновения;
- индекс глубины локализации вещества.

Колоночные опыты отличаются высокой информативностью и хорошей воспроизводимостью результатов. На основании таких экспериментов можно проводить сравнительный анализ поведения различных гербицидов при выщелачивании. Однако в лабораторных условиях невозможно создать природные условия во всей их совокупности. Например, в них исключен фактор горизонтальной (латеральной) миграции, что может привести к переоценке глубины проникновения гербицида. Поэтому в ряде случаев проводят также исследование миграции гербицидов в полевых условиях.

Альтернативным способом изучения выщелачивания гербицидов в лабораторных условиях является метод тонкослойной хроматографии, обычно используемой для разделения смеси веществ [Тинсли, 1982]. В этом случае на стеклянную пластину наносят слой почвенной пасты

толщиной 500-750 мкм. После высушивания на край пластины наносят радиоактивный гербицид и погружают ее этим краем в воду. Вода под действием капиллярных сил поднимается через слой почвы по пластине. После того, как фронт воды переместился на определенное расстояние, пластину высушивают и автордиографическим методом измеряют содержание гербицида в различных частях пластины. Способность к выщелачиванию в этом случае можно выразить через обычное представление результатов тонкослойной хроматографии – фактор удерживания  $R_f$  (от англ. *retardation factor*). Эта величина может изменяться в пределах от 0 до 1 представляет собой отношение расстояния, на которое переместился гербицид от места нанесения, к расстоянию, которое прошел фронт растворителя. Легко выщелачиваемые гербициды имеют высокие значения  $R_f$  и перемещаются по тонкослойной пластинке вблизи фронта растворителя, тогда как гербициды с низкой миграционной способностью остаются вблизи места их нанесения. На основании получаемых значений удобно проводить сравнительный анализ подвижности различных гербицидов в различных почвах (табл. 14).

Таблица 14

Значения  $R_f$  для пылеватого тяжелого суглинка для некоторых гербицидов, найденные методом тонкослойной хроматографии [Тинсли, 1982]

Гербицид	$R_f$
2,4-Д	0,69
Бромацил	0,69
Атразин	0,47
Прометрин	0,25
Паракват	0,00

На основании факторов удерживания, определенных методом тонкослойной хроматографии с использованием меченых препаратов, в 1968 г. [Helling, Turner, 1968] была предложена классификация пестицидов по их подвижности (табл. 15).

Таблица 15

Классификация пестицидов по подвижности [Helling, Turner, 1968]

Класс подвижности	Диапазон $R_f$	Степень подвижности
1	0,00-0,09	Неподвижные
2	0,10-0,34	Малоподвижные
3	0,35-0,64	Среднеподвижные
4	0,65-0,89	Подвижные
5	0,90-1,00	Высокоподвижные

Предложенная классификация (табл. 15) до сих пор широко используется и рекомендована Американским агентством по охране окружающей среды (EPA) при оценке опасности загрязнения пестицидами.

#### Изучение миграции гербицидов в полевых условиях

Изучение в полевых условиях можно проводить путем определения концентрации гербицида в почве на разной глубине. Извлекаемый из почвы керн делят на части, из которых затем экстрагируют гербицид и проводят его определение. Так как степень выщелачивания веществ тесно связана с количеством атмосферных осадков, наблюдения повторяют через определенные промежутки времени, равные нескольким неделям для подвижных веществ или нескольким годам для малоподвижных веществ. В отличие от лабораторных экспериментов, в полевых условиях можно изучать поведение гербицидов в ненарушенных почвах с учетом всех факторов, влияющих на этот процесс. Однако полевые исследования характеризуются и рядом недостатков, к которым можно отнести [Сметник и др., 2005]:

- высокую вариабельность получаемых данных;
- трудоемкость;
- дороговизну;
- ограниченную применимость получаемых данных (зависимость от конкретных почвенно-климатических условий);
- сложность учета массового баланса (невозможность использования меченых веществ).

Поэтому часто для изучения миграции гербицидов проводят комплексные лизиметрические наблюдения (лизиметр – прибор, который собирает почвенный сток). В настоящее время считается, что натурные лизиметрические эксперименты с использованием меченых препаратов – наиболее информативный метод исследования миграции гербицидов (и пестицидов в целом) в почве [Сметник и др., 2005]. Данный метод позволяет одновременно определять объем лизиметрических вод, концентрацию гербицида в них и в почвенных слоях, скорость его деградации, содержание в растениях и количественный и качественный состав метаболитов.

На основании проведенных лизиметрических экспериментов с большим количеством пестицидов Сметником [Сметник и др., 2005] была разработана классификация пестицидов по подвижности, используемая в качестве классификационного параметра на глубину проникновения в почву в полевых условиях в течение вегетационного периода (табл. 16).

Таблица 16

Классификация пестицидов по подвижности [Сметник и др., 2005]

Глубина проникновения за один вегетационный сезон, см	Класс подвижности
≤ 10	Малоподвижные
10-30	Среднеподвижные
≥ 30	Подвижные

**Факторы, влияющие на миграцию гербицидов в почве**

Перемещение гербицидов по профилю почвы тесно связано со свойствами препаратов, свойствами почвы и условиями увлажнения (осадки, поливы).

Обычно считают, что более растворимые в воде вещества должны легче выщелачиваться из почвы. Чем более растворим гербицид, тем выше скорость его перемещения в почве и тем больше вероятность его попадания в поверхностные и грунтовые воды и загрязнение последних. Растворимость гербицидов влияет также и на характер его выноса: соединения, растворимость которых в воде превышает 10 мг/л, выносятся в основном с водной фазой стока, менее растворимые гербициды сорбируются на почвенных частицах и выносятся преимущественно с твердым стоком.

Однако прямая связь между растворимостью в воде и скоростью выщелачивания наблюдается не всегда, и для оценки подвижности гербицидов в почве более подходящим критерием является связывающая способность почвы по отношению к этому гербициду. Показано, что гербициды с меньшими коэффициентами распределения имеют более высокие значения факторов удерживания, а общая связь между этими показателями выражается следующим уравнением:

$$R_f = 1 + \frac{\rho_b \cdot K_d}{\theta}$$

где  $\rho_b$  – плотность твердой фазы почвы (г/см<sup>3</sup>),  $\theta$  – порозность почвы.

Так как на способность почвы связывать гербицид влияет заряд последнего, то выщелачивание также зависит от этой характеристики. Низкие значения  $R_f$  параквата (табл. 14) объясняются положительным зарядом его молекулы. Таким образом, рассматривая способность гербицида выщелачиваться, следует учитывать такие его характеристики как растворимость, коэффициент распределения (константу связывания) и заряд.

В настоящее время существует также ряд классификаций пестицидов по подвижности, основанных на константах их связывания органическим веществом  $K_{oc}$ . Пример такой классификации приведен в табл. 17.

Таблица 17

Классификация пестицидов по подвижности [McCall et al., 1981]	
Пределы значений $K_{oc}$ , см <sup>3</sup> /г	Класс подвижности
> 5000	Неподвижные
2000-5000	Практически неподвижные
500-2000	Малоподвижные
150-500	Среднеподвижные
30-500	Подвижные
0-50	Очень подвижные

При определении способности гербицида к выщелачиванию необходимо также учитывать свойства почвы. Среди почвенных свойств, влияющих на подвижность гербицидов в почве, ведущими являются содержание органического вещества и гранулометрический состав. Кроме того, на скорость выщелачивания могут также влиять такие факторы как pH и пористость.

В почвах, характеризующихся высоким содержанием гумуса и тяжелым гранулометрическим составом, гербициды менее подвижны, чем в легких малогумусных. В колоночных опытах было установлено, что при имитации 200 мм осадков (примерная норма за вегетационный период) симазин на торфе и глине не перемещался ниже 5 см, в дерново-подзолистой среднесуглинистой почве проникал на глубину до 15 см, а в песке гербицид полностью вымывался ниже 20 см [Лебедева, Шустрова, 1971]. В аналогичном опыте с прометрином гербицид на торфе и глине мигрировал до глубины 7 см, в дерново-подзолистой почве – до 20 см, а в песке – глубже 20 см.

Свойства почвы даже в пределах небольшого участка могут существенно различаться в разных точках [Дмитриев, 1983]. Изучение пространственной неравномерности перемещения гербицидов, показало, что миграция триазинов происходит в разных точках делянки очень неравномерно. Спустя 15 дней после внесения содержание симазина в слое 5-10 см колебалось от 0,27 до 2,17, при среднем арифметическом индивидуальных образцов 0,87 мг/кг (20 точек). Значительная неравномерность миграции токсиканта наблюдалась также в сроки 30, 60 и 90 дней после внесения препарата. Неравномерность перемещения гербицидов по профилю почвы в разных точках поля может создать угрозу загрязнения грунтовых вод за счет локального проникновения токсиканта в глубокие слои почвы.

Кроме свойств гербицида и почвы, на миграцию гербицида могут оказывать значительное влияние условия увлажнения [Овчинникова,

1987; Лебедева и др., 1990]. Показано, что во влажные годы атразин вымывался из верхнего слоя настолько интенсивно, что в слоях 5-10 и 10-15 см его концентрация спустя три месяца после внесения была выше, чем в слое 0-5 см [Лебедева, Шустрова, 1971]. Так как в более глубоких слоях почвы гербициды разлагаются значительно медленнее, нежели в верхних горизонтах, что связано с меньшим содержанием гумуса и более низким уровнем микробиологической деятельности, то в случаях миграции гербицидов в глубокие слои возможно нежелательное накопление их остатков в почве.

### Моделирование миграции гербицидов в почве

Миграция гербицидов в почве обусловлена сложным взаимодействием ряда переменных, таких как движение воды, распределение гербицида между почвой и почвенным раствором и разложением гербицида.

Обычно различают эмпирические (статистические, регрессионные) и полуэмпирические (имитационные, процессные) модели. В основе эмпирических моделей лежат формулы, показывающие взаимосвязь между искомым параметром (например, глубиной проникновения гербицида) и влияющими на этот показатель факторами (например, количество осадков, гранулометрический состав почвы, содержание органического углерода и др.). Примером эмпирической модели является индекс *GUS*, который оценивает вероятность проникновения пестицида в грунтовые воды на основании параметров его сорбции и разложения [Сметник и др., 2005]:

$$GUS = \lg(T_{50}) \times (4 - \lg(K_{oc})),$$

где  $T_{50}$  – период полуразложения пестицида при 20°C. Считается, что если  $GUS > 2,8$ , то пестицид следует отнести к подвижным, а если менее 1,8 – к малоподвижным. Пестициды с промежуточными значениями *GUS* относят к среднеподвижным.

Основным недостатком эмпирических моделей, получаемых на основе регрессионного анализа, является их узость применения: их нельзя использовать в условиях, отличных от тех, в которых они были получены. Поэтому в настоящее время наиболее широкое распространение получили полуэмпирические модели, одновременно использующие при описании поведения вещества в почве как формулы, выражающие фундаментальные законы природы, так и эмпирические показатели отдельных почвенных процессов.

В основе таких моделей в большинстве случаев лежат уравнения, основанные на законе Дарси и описывающие движение воды в насыщенных влагой почвах (уравнение фильтрации) или в ненасыщенно-ненасыщенных условиях (уравнение Ричардса).

Одним из ключевых параметров, определяющих движение воды, является понятие напора  $H$  – энергетической характеристики потока, определяющей направление его движения. В случае, когда система координат ориентирована вниз, напор определяется как

$$H = \frac{P}{\rho g} - z = h - z$$

Где  $P$  – давление воды в точке, где измеряется напор,  $\rho$  – плотность воды,  $g$  – ускорение силы тяжести,  $z$  – вертикальная координата (глубина) точки, где замеряется напор,  $h$  – давление в точке, где замеряется напор, выраженное в метрах водного столба.

При изучении движения воды в насыщенных влагой песчаных фильтрах (т.е. процесса фильтрации) Дарси обнаружил, что существует взаимосвязь между скоростью потока влаги  $q_w$  (количество воды, прошедшее через колонку в единицу времени, см/сут), гидравлическим градиентом  $\Delta H$  (разницей напоров в подающем и приемном сосудах) и длиной колонки  $l$ , описываемая уравнением:

$$q_w = K_\phi \frac{\Delta H}{l}$$

где  $K_\phi$  – коэффициент фильтрации (в данном случае под фильтрацией понимается движение воды в насыщенной влагой почве). Коэффициент фильтрации является постоянной и характеристичной для данного почвенного объекта величиной и варьируется в среднем от 1-50 для глин до 300-800 см/сут для песчаных почв. В самом общем случае можно считать, что если почвенный горизонт имеет коэффициент фильтрации  $\leq 6$  см/сут, то его можно рассматривать как водоупорный, практически непроницаемый для воды [Шеин, 2005]. В наиболее общем виде при фильтрации в вертикальном направлении закон Дарси имеет следующий вид:

$$q_w = -K_\phi \frac{\partial H}{\partial z} = -K_\phi \left( \frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right)$$

где  $\partial z$  – расстояние, на котором происходит изменение напора, равное  $\partial H$ . Отрицательный знак означает, что градиент движущей силы имеет направление от меньшего к большему, а поток движется от большего значения напора к меньшему, т.е. не совпадает с направлением градиента. Таким образом, закон Дарси гласит, что движение потока влаги в насыщенной почве пропорционально коэффициенту фильтрации и градиенту гидравлического напора.

Первоначально закон Дарси использовали для описания процесса фильтрации, когда движение воды происходит по полностью заполненно-

му водой поровому пространству. Позже установили, что он справедлив и для неполностью насыщенных водой сред.

В случаях, когда часть порового пространства содержит газообразную фазу, использовать коэффициент фильтрации нельзя, и для описания способности почвы проводить воду необходимо применять коэффициент влагопроводности  $K$  (синоним: ненасыщенная гидравлическая проводимость). В отличие от коэффициента  $K_\phi$  коэффициент влагопроводности  $K$  не является постоянной величиной для почвы, а изменяется в зависимости от давления почвенной влаги. В насыщенной области (давление  $h > 0$ ) коэффициент влагопроводности  $K$  равен  $K_\phi$ .

Движение воды в ненасыщенной (т.н. вадозной) зоне описывается уравнением Ричардса:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(h) \frac{\partial h}{\partial z} - K(h) \right] \pm I$$

где  $\theta$  – объемная влажность почвы,  $h$  – гидравлическое давление,  $K$  – коэффициент влагопроводности почвы (гидравлическая проводимость),  $I$  – объем воды, поступающий («источник») или удаляемый из объема почвы («сток») в единицу времени.

В основе уравнений, описывающих поведение гербицидов в почве, наряду с уравнениями движения воды необходимо дополнительно использовать также уравнения, описывающие перенос растворимых веществ в почве, такие как конвективно-диффузионные явления, сорбцию-десорбцию вещества, разложение и пр. Одним из основных уравнений, описывающих конвекцию (лат. *convectio* – принесение, доставка – здесь: перенос движущейся средой) и диффузию (лат. *diffusio* – распространение, растекание; здесь: проникновение соприкасающихся веществ друг в друга вследствие теплового перемещения частиц вещества), является уравнение конвективно-диффузионного переноса [Шеин, 2005]:

$$\theta \frac{\partial (\rho_b c_s + c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D^* \theta \frac{\partial c}{\partial z} - v c \right] \pm J(z, t)$$

где  $\theta$  – объемная влажность почвы,  $\rho_b$  – плотность почвы,  $c$  – концентрация вещества в растворе,  $c_s$  – концентрация вещества в адсорбированной фазе,  $D^*$  – коэффициент конвективной диффузии,  $v$  – скорость движения потока воды в порах,  $z$  – глубина,  $t$  – время,  $\pm J(z, t)$  – свободный член, характеризующий возникновение или исчезновение вещества («источник/сток»). В самом общем случае этот член включает в себя процессы разложения гербицида, его поглощение растениями и др.

При моделировании движения гербицидов в почве первоначально проводят решение уравнения движения воды в отношении интересующих переменных (например,  $\theta$ ) в каждый момент времени  $t$ . Так как аналити-

ческое решение такого рода уравнений затруднено, то решение проводят численными методами, т.е. используют алгоритмы поиска приближенных значений искомого решения на некоторой выбранной сетке значений аргумента. Для этого почву условно разбивают на вертикальные слои и для каждого слоя в каждый момент времени рассчитывают интересующие значения. Если рассматривают лишь одно направление движения (например, вниз по профилю), то такие модели называют одномерными. Модели, учитывающие движение в двух направлениях, называются двумерными, а в трех – трехмерными. Проведя решение задачи переноса воды в почве, далее переходят к численному решению уравнения конвективно-диффузионного переноса гербицида.

При моделировании движения гербицида (как и другого вещества) в почве необходимо, прежде всего, задать основные входные данные, включающие в себя данные по почве (ОГХ, возможные минимальные и максимальные значения влажности, гранулометрический состав, плотность, порозность и др.), исследуемому гербициду (растворимость,  $K_d$ ,  $T_{50}$  и др.) и метеословиям (осадки, испарение и пр.) и указать расчетный период. После получения решения, или выходных данных, в качестве которых могут выступать отток с нижней границы почвы, концентрация гербицида в почве и почвенном растворе и др., следует оценить точность и адекватность модели. Решение этого вопроса можно выносить только на основании сравнения расчетных и реальных данных с использованием определенных статистических критериев. Использование моделей в научных и практических целях возможно только после проверки модели на независимом массиве динамических данных [Шеин, 2005].

В настоящее время для изучения миграции гербицидов в почве используется целый ряд моделей, среди которых можно назвать PRZM, PELMO, CALF, GLEAMS, CMLS, MACRO, PESTLA, LEACHP и др., отличающиеся по детальности описания процессов сорбции разложения гербицидов, способе описания движения воды и др. [Сметник и др., 2005]. Наряду с описанными выше подходами моделирования, сейчас проводится интенсивное усовершенствование существующих моделей за счет введения [van Genuchten, Šimonek, 2004]:

- многокомпонентного геохимического транспорта,
- транспорта коллоидов и коллоидно-облегченного транспорта,
- объединения поверхностного и подповерхностного моделирования,
- процессов преимущественного потока.

Модели многокомпонентного геохимического транспорта учитывают одновременное присутствие в почвенном растворе целого ряда веществ и их возможное взаимовлияние на судьбу и транспорт. Примерами таких моделей являются DYNAMIX, HYDROBIOGEOCHEM, UNSATCHEM-2D, FEHM, MULTIFLO, FLOTRAN.

**Модели транспорта коллоидов и коллоидно-облегченного транспорта** учитывают тот факт, что почвенные органические, неорганические или микробиологические коллоиды с размером частиц 0,01-10 мкм могут усиливать транспорт неподвижных вследствие сильной сорбции в почве соединений за счет того, что эти соединения адсорбируются на коллоидах и мигрируют вместе с ними. Численное описание этих процессов еще не разработано, так как такие модели должны описывать не только поведение и транспорт самих коллоидов, но также и транспорт, взаимодействие, кинетическую и мгновенную сорбцию веществ почвой и коллоидами. Ван Генухтен и Симунек в своей работе описывают модель движения коллоидов и коллоидно-облегченного транспорта, включенную ими в ранее созданную модель HYDRUS [van Genuchten, Šimonek, 2004].

Достоинством моделей, объединяющих поверхностный и подповерхностный транспорт, является возможность прогнозирования транспорта веществ в условиях выраженного рельефа поверхности. В отличие от равнинного рельефа, характеризующегося преимущественным потоком воды вниз по почвенному профилю, на склонах при выпадении большого количества осадков инфильтрация поступает в почву только до насыщения в последней влажности, соответствующей полному заполнению порового пространства, после достижения которой происходит образование поверхностного стока. Подобные гидрологические особенности в значительной степени влияют на процессы миграции. К моделям, позволяющим проводить учет поверхностного стока, относятся KINEROS и HYDRUS-2D.

Наконец, особенностью моделей, описывающих преимущественные потоки, является учет в них такого важного почвенного свойства как гетерогенность. В настоящее время хорошо известно, что в оструктуренных почвах движение потоков воды происходит преимущественно по крупным межагрегатным порам, каналам, образованным корнями и дождевыми червями, а в почвах легкого гранулометрического состава – по трещинам высыхания. К моделям, в которых предпринята попытка учесть возможность преимущественного движения воды в почве, относятся HYDRUS-1D и HYDRUS-2D.

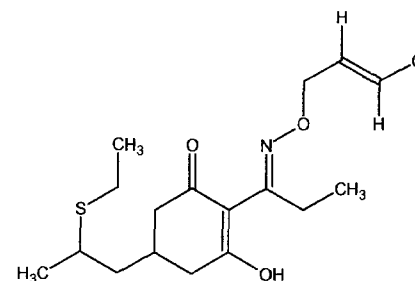
## 15. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕРБИЦИДОВ ПО КЛАССАМ СОЕДИНЕНИЙ

В данном разделе приводится краткая характеристика гербицидов, наиболее часто применяемых в нашей стране и разрешенных к применению согласно Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2009 год. Рассмотрение гербицидов приводится в соответствии с предложенной классификацией (табл. 7).

### Кетоны

Кетоны – это органические соединения, в которых карбонильная группа C=O связана с двумя атомами углерода. Среди веществ этой группы в качестве гербицидов в нашей стране используются только циклогександионы – представители циклокетонов, т.е. кетонов, у которых карбонильная группа входит в состав кольца. Типичным представителем циклогександионов является гербицид клетодим.

**Клетодим** ((*SRS*)-2-[(*E*)-1-[(*2E*)-3-хлораллилоксиимино]пропил]-5-[(*2RS*)-2-(этилтио)пропил]-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он) имеет следующую структурную формулу:



Клетодим входит в состав таких препаратов как *селект*, *селектор*, *центурион*, *клетодим плюс микс*, *злактерр*, *легион*, представляющих собой концентраты эмульсии с содержанием д.в. от 120 до 240 г/л.

Гербициды на основе клетодима являются универсальными системными послевсходовыми препаратами для уничтожения однолетних и многолетних злаковых сорняков в посевах подсолнечника, сахарной свеклы, рапса, овощей, льна и сои. Обычная доза внесения гербицидных препаратов на основе клетодима составляет 0,2-1,8 л/га. При попадании в почву клетодим практически сразу разрушается – время его полураспада в почве колеблется от 1 до 3 сут. Однако в анаэробных условиях время полураспада клетодима может возрастать до 240 сут. Связывание клетодима с почвой незначительно – *Kd* варьируется в пределах 0,05-0,23 л/кг, поэтому клетодим может легко вымываться из почвы. Однако в связи с малыми дозами внесения, угроза его выщелачивания небольшая.

Клетодим является среднетоксичным пестицидом: *LD*<sub>50</sub> для крыс при пероральном введении составляет 1360-1630 мг/кг. При отравлении клетодимом могут наблюдаться раздражение кожных покровов и глаз, а также нарушения нервной системы.

По механизму действия клетодим, как и другие циклогександионы, относится к ингибиторам синтеза жиров. После попадания на поверхность

листа клетодим абсорбируется листовой поверхностью и перемещается по флоэме к меристематическим регионам.

### Производные карбоновых кислот

Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие карбоксильную группу –COOH. Производные карбоновых кислот – наиболее обширный класс соединений среди гербицидов. В него входят производные мочевины (сульфонилмочевины), производные алифатических карбоновых кислот (карбаматы и арилоксифеноксипропионаты), арилокси-карбоновые кислоты (феноксикарбоновые кислоты), амиды (хлорацетамиды), ароматические карбоновые кислоты (бензойные кислоты) и нитрилы.

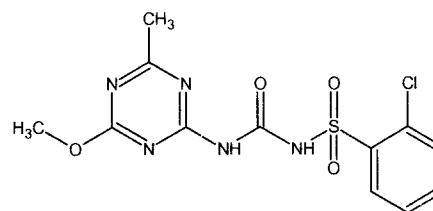
Сульфонилмочевины – амиды угольной кислоты, содержащие мочевиновую –NHCONH– и сульфонильную –SO<sub>2</sub>– группы. Наибольшее распространение среди гербицидов этого класса получили хлорсульфурон и другие сульфонилмочевины.

### Сульфонилмочевины

В период 1970-1990 гг. как в мире, так и в нашей стране довольно широко применяли гербициды из группы производных мочевины, такие как диурон, метоксурон, монолинурон, метабромурон, линурон, фторметгурон, хлорбромурон и др. Однако в ежегоднике Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории РФ эти гербициды уже не значатся с 1997 г. Некоторые из гербицидов, тем не менее, все еще используются в ряде научных исследований как модельные соединения (диурон, линурон, монолинурон). Например, диурон до сих пор применяется при исследовании процесса переноса электронов у фотосинтезирующих организмов. Кроме того, в связи с высокой устойчивостью этих гербицидов в окружающей среде, исследование процессов их превращения в почве и сопредельных средах до сих пор актуально.

В качестве гербицидов на смену производным мочевины пришли производные сульфонилмочевины. В мировом земледелии в 1982 г. впервые в продажу поступил гербицид хлорсульфурон (торговое название *глин*), а затем и другие гербициды на основе сульфонилмочевины. Это весьма перспективный класс химических соединений, к которому принадлежат гербициды нового поколения, проявляющие гербицидную активность при нормах расхода на 1-2 порядка ниже по сравнению с традиционно применяемыми препаратами.

**Хлорсульфурон** (1-(2-хлорфенилсульфонил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)мочевина) имеет следующую структурную формулу:



Хлорсульфурон входит в состав таких гербицидов как *кортес*, *корсаж*, *ленок*.

Выпускается в виде 75% СП (*кортес*), 25% Ж (*корсаж*) или 79% ВРГ (*ленок*) для борьбы с однолетними двудольными сорняками, в том числе устойчивыми к 2,4-Д и 2М-4Х, и некоторыми многолетними двудольными сорняками. Рекомендован для применения в посевах пшеницы яровой и озимой, ячменя ярового и озимого, овса и льна-долгунца. Норма расхода 6-8 г/га. Опрыскивание весной в ранние фазы роста (2-4 листа) однолетних двудольных сорняков и фазе розетки многолетних сорняков. Зерновые культуры при этом должны находиться начиная с фазы двух листьев до конца кущения, лен-долгунец в фазе «елочки» при высоте растений льна 3-10 см.

Хлорсульфурон проникает в растения через листья и корни и способен перемещаться как по ксилеме, так и по флоэме. Этот гербицид ингибирует фермент ацетоллактатсинтазу (АЛС), угнетая биосинтез незаменимых аминокислот лейцина, изолейцина и валина. Симптомы повреждения чувствительных растений становятся заметны, как правило, через неделю после обработки гербицидом, а через 2-3 недели после повреждения гербицидом растения погибают. Из культурных растений к хлорсульфурону наиболее устойчива пшеница, которая не повреждается при внесении гербицида до 120 г/га. Слабое снижение урожая пшеницы отмечено от внесения свыше 350 г/га, но даже при дозе 500 г/га снижение урожая зерна пшеницы было в пределах ошибки опыта. Таким образом, снижение урожая наблюдали при внесении дозы, превышающей рекомендуемые в 20 раз (!) – это уникальный результат, ни один из применяемых ныне гербицидов для прополки пшеницы не дает такого запаса безопасности. Основой избирательности устойчивых к хлорсульфурону растений является быстрый метаболизм гербицида до нетоксичных соединений. Например, в листьях пшеницы за 24 ч метаболизировалось 95% гербицида, тогда как у чувствительного вида сахарной свеклы только 3%.

Длительность токсического действия хлорсульфурона в почве зависит от ряда факторов: более быстро хлорсульфурон разлагается в кислых почвах, при высоком содержании органического вещества, достаточной влажности и повышенной температуре. Обычно гербицид оказывает токсическое действие на сорняки в течение всего вегетационного периода и



часто проявляет фитотоксичность на следующий год. Поэтому после применения хлорсульфурина на следующий год нельзя высевать чувствительные к этому гербициду культуры: сахарную свеклу, подсолнечник, кукурузу, горох, сою и др.

Согласно классификации Спиридонова [2000], хлорсульфурон относится к 1 классу опасности (не опасные пестициды): ЛД<sub>50</sub> для крыс превышает 5000 мг/кг.

Помимо хлорсульфурина в нашей стране прошли регистрацию и рекомендованы к применению следующие гербициды из группы сульфониломочевин:

**Бенсульфурон-метил** (*лондакс* 60% СТС) – рекомендован к применению на посевах риса для борьбы с клубнекамышом, частухой, другими широколистными и осоковыми сорняками. Норма расхода 50-100 г/га.

**Метсульфурон-метил** (*магнум* 60% ВДГ, *лазер* 20% СП, *метурон* 60% ВДГ, *алмазис* 60% ВДГ, *ларен* 60% СП, *рометсоль* 60% СП, *аккурат* 60% ВДГ и др.) – рекомендован к применению на посевах пшеницы яровой и озимой, посевах ячменя ярового и озимого, овса, против однолетних и некоторых многолетних двудольных, в том числе устойчивых к 2,4-Д. Норма расхода 8-10 г/га.

**Пиразосульфурон-этил** (*сириус* 10% СП) – рекомендован к применению на посевах риса для борьбы с клубнекамышом, монокорисей. Норма расхода 100-300 г/га.

**Римсульфурон** (*титус* 25% СТС, *кассиус* 25% ВРП) – рекомендован к применению на посевах кукурузы для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми и двудольными сорняками. Норма расхода 40-50 г/га.

**Сульфометурон-метил** (*атрон* 75% ВДГ, *аккорд* 75% ВДГ, *анкор-85* 75% ВДГ) – рекомендован для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми и двудольными сорняками на землях несельскохозяйственного использования (120-350 г/га), на посевах и посадках кедра (120-350 г/га), посевах и посадках сосны и ели первого, второго и третьего года (10-50 г/га), плантации ели и сосны (100-200 г/га).

**Тифенсульфурон-метил** (*хармони* 75% СТС) – рекомендован к применению на посевах яровой и озимой пшеницы, ячменя ярового, кукурузы, льна-долгунца, сои для борьбы с однолетними двудольными, в том числе устойчивыми к 2,4-Д, 2М-4Х и триазинам. Норма расхода 10-25 г/га, в посевах сои 6-8 г/га.

**Триасульфурон** (*логран* 75% ВДГ, *дукат* 75% ВДГ) – рекомендован к применению на посевах пшеницы, ячменя, ржи, овса для борьбы с однолетними двудольными, в том числе устойчивыми к 2,4-Д и 2М-4Х и некоторыми многолетними двудольными сорняками. Норма расхода 6-7 г/га.

**Трибенурон-метил** (*гюрза* 75% СП, *грэнери* 75% ВДГ, *террастар* 75% ВДГ, *гранстар* 75% СТС, *артстар* 75% ВДГ) – рекомендован к при-

менению в посевах пшеницы озимой и яровой, ячменя ярового и озимого, овса для борьбы с однолетними двудольными сорняками, в том числе устойчивыми к 2,4-Д и бодяком полевом. Норма расхода 10-25 г/га.

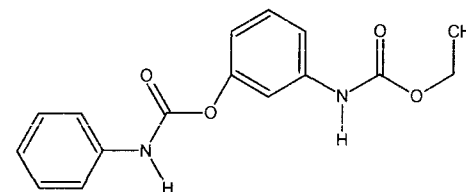
**Трифлусульфурон** (*карибу* 50% СП, *каримакс* 50% СП) – рекомендован к применению на сахарной свекле против однолетних двудольных сорняков, в том числе против мари белой, щирицы жминдовидной. Норма расхода 30 г/га.

Наряду с сульфониломочевинами в нашей стране из производных мочевины ранее широко применяли также тиокарбаматы – производные тиокарбаминовой кислоты – триаллат, ЭПТЦ, моллинат и циклоат.

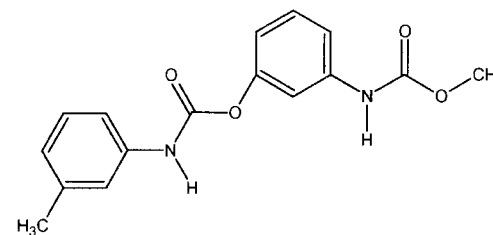
### Карбаматы

Карбаматы (уретаны) – эфиры неизвестной в свободном состоянии карбаминовой кислоты NH<sub>2</sub>COOH с общей формулой NH<sub>2</sub>COOR (R – углеводородный радикал). В нашей стране наибольшее применение нашли применение десмедифам и фенмедифам – гербициды, имеющие в своей структуре два фрагмента карбаминовой кислоты –NHCOO–, поэтому их также часто называют дикарбаматами.

**Десмедифам** (этил 3-фенилкарбамоилоксикарбанилат) имеет следующую структурную формулу:



**Фенмедифам** (метил 3-(3-метилкарбанилоокси)карбанилат) обладает сходной структурой:



Несмотря на то, что в мире существуют гербицидные препараты, созданные как на основе десмедифама, так и фенмедифама, в нашей стране зарегистрированы лишь препараты, где в качестве д.в. выступают оба гербицида. В качестве примеров таких препаратов можно привести *биценс 22*

(десмедифам 10% + фенмедифам 10%) и *бетанал 22* (десмедифам 16% + фенмедифам 16%).

*Биценс 22*, *бетанал 22* и другие препараты этой группы – системные послевсходовые гербициды, выпускаются в виде КЭ. Рекомендованы для борьбы с сорняками в посевах сахарной, кормовой и столовой свеклы. Подавляют однолетние двудольные сорняки, включая виды щирицы. Норма расхода 1-3 л/га. Опрыскивание проводят лишь после появления сорняков, начиная с фазы двух настоящих листьев у культуры, по первой, второй и третьей волне сорняков.

По механизму действия десмедифам и фенмедифам относятся к гербицидам, ингибирующим фотосистему II. Сайтом их гербицидной активности считается белок D1, играющий важную роль в электронтранспортной цепи.

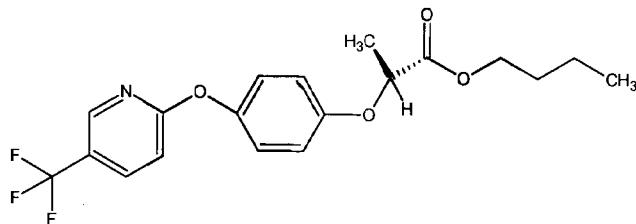
Следует подчеркнуть, что гербицидная активность десмедифама и фенмедифама сильнее проявляется при высокой температуре и в условиях повышенной влажности. Симптомы повреждения включают в себя почернение и отмирание листьев. При этом старые листья отмирают первыми, а точка роста может оставаться активной даже при отмирании всех листьев на растении.

В почве разлагаются в течение 2-2,5 месяцев.

ЛД<sub>50</sub> *бетанала 22* для крыс больше 5000 мг/кг, что позволяет отнести этот препарат к малотоксичным пестицидам. МДУ для сахарной, столовой и кормовой свеклы 0,1 мг/кг.

### Арилоксифеноксипропионаты

Типичным представителем группы арилоксифеноксипропионатов среди гербицидов, зарегистрированных в нашей стране, является **флуазифоп-Р-бутил** (бутил (*R*)-2-{4-[5-(трифторметил)-2-пиридилокси] фенокси} пропионат), имеющий следующую структурную формулу:



Флуазифоп-Р-бутил является д.в. в таких препаратах как *фюзилад-супер*, *легионер*, *фюзилад форте*.

Выпускается в виде 12,5 (*фюзилад-супер*) и 15% КЭ (*легионер*, *фюзилад форте*). Системный послевсходовый противозлаковый гербицид, эффективный в борьбе с пыреем ползучим, овсягом, свинороем, щетинни-

ками, куриным просом, плевелом. Рекомендован к применению в посевах льна-долгунца, сахарной свеклы, картофеля, подсолнечника, рапса, гороха и на некоторых овощных, лекарственных и эфиромасличных культурах. Норма расхода 1-4 л/га, опрыскивание проводится преимущественно по вегетирующим сорнякам.

Флуазифоп-Р-бутил, как и другие арилоксифеноксипропионаты, поглощается листьями и способен перемещаться как по ксилеме, так и по флоэме. При попадании в растения он накапливается в точках роста, где проявляет свою гербицидную активность, ингибируя синтез жиров.

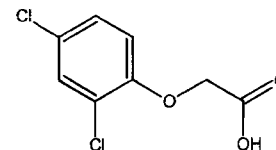
В почве сохраняется 7-8 недель. ЛД<sub>50</sub> для крыс 328 мг/кг, что позволяет отнести его к пестицидам среднего класса опасности. Установленный МДУ (*фюзилад-супер*) составляет в свекле сахарной и семенах подсолнечника 0,005 мг/кг.

### Феноксикарбоновые кислоты

К феноксикарбоновым кислотам относят соединения, которые в своем составе содержат радикал феноксикарбоновых кислот  $-OC_6H_5$  и карбоксильную группу  $-COOH$ .

Наибольшее распространение среди феноксикарбоновых кислот получили гербициды производные феноксисукусной кислоты: 2,4-Д и 2М-4Х. Ранее также применяли гербициды – производные феноксипропионовой (2М-4ХП) и феноксимасляной кислоты (2М-4ХМ).

2,4-Д ((2,4-дихлордифенокси)уксусная кислота) имеет следующую структурную формулу:



2,4-Д в виде диметиламинной соли входит в состав таких препаратов как *аминака*, *дикокур Ф* и *дикамин-Д*. Все указанные препараты представляют собой 60% ВР. Также 2,4-Д может являться д.в. различных гербицидов в виде 2-этилгексилового эфира (*октапон экстра* 50% КЭ), малолетучих эфиров C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> (*эфирам* 55% КЭ), сложного 2-этилгексилового эфира (*эстерон* 56,4% КЭ, *элант* 56,4% КЭ, *зерномакс* 50% КЭ, *эстет* 60% КЭ). Распространенными являются также смесевые гербициды, в которые наряду с 2,4-Д в качестве д.в. введены также карфентразон-этил, дикамба, флорасулам, хлорсульфурон. Всего 2,4-Д в качестве д.в. входит в состав 22 препаратов (из них 12 – смесевые), разрешенных к применению на территории РФ. До настоящего времени препараты группы 2,4-Д одни из наиболее широко применяемых гербицидов в посевах зерновых культур в мире и в нашей стране.

2,4-Д является системным послевсходовым гербицидом, рекомендованным к применению в посевах зерновых культур (пшеница, ячмень, овес, рожь, просо, кукуруза, сорго) и многолетних злаковых трав для уничтожения малоценных видов на лугах, сенокосах, пастбищах. Норма расхода препарата колеблется от 0,4 до 2,0 л/га в зависимости от культуры и засоренности посевов. Расход рабочего раствора при наземном опрыскивании 200-400 л/га, при авиаопрыскивании – 25-50 л/га. Опрыскивание пшеницы, ячменя, овса ржи, проса проводят весной в фазе кущения до выхода в трубку. Обработку посевов кукурузы и сорго в фазе 3-6 листьев культуры.

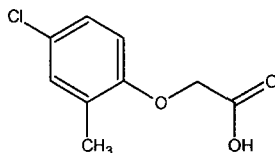
2,4-Д эффективно подавляет многие однолетние и некоторые многолетние двудольные сорняки, однако есть виды, устойчивые к этому гербициду, например, подмаренник цепкий, звездчатка средняя, ромашка непахучая, торица, горчак розовый и другие.

2,4-Д, как и другие гербициды из группы феноксикарбоновых кислот, может поглощаться как листьями, так и корнями растений. После поглощения гербицид передвигается по растению с ассимиляционным или транспирационным токами к меристематическим тканям, где проявляет свою гербицидную активность. По механизму действия 2,4-Д относится к гормоноподобным гербицидам (синтетические ауксины), которые нарушают нормальный рост растений, вызывая разрастание тканей, деформацию клеток ксилемы и флоэмы, в результате чего тормозится передвижение продуктов фотосинтеза и растение погибает.

При соблюдении рекомендуемых норм расхода 2,4-Д достаточно быстро инактивируется в почве, разлагаясь в течение 1-1,5 месяцев.

ЛД<sub>50</sub> (2,4-Д, диметиламинная соль) 980-1200 мг/кг, т.е. гербицид относится к классу среднеопасных. Пищевые продукты не должны содержать остаточных количеств 2,4-Д.

**2М-4Х** (4-хлор-*о*-толилоксиуксусная кислота) имеет следующую структурную формулу:



В русскоязычной литературе этот гербицид также часто неправильно называют как **МЦПА** от английской аббревиатуры этого вещества МСРА – 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid.

2М-4Х входит в состав таких гербицидов как *дикопур М* 75% ВР, *агроксон* 75% ВР, *агртокс* 50% ВК, *гербитокс Л* 30% ВРК, *гербитокс* 50% ВРК и *аметил* 50% ВРК. На основе 2М-4Х созданы также смеси:

гербициды *базагран Р* (ВР, бентазон 20% + 2М-4Х 25%) и *базагран М* (ВР, бентазон 25% + 2М-4Х 12,5%).

2М-4Х является системным послевсходовым гербицидом, выпускается в виде ВР диметиламинной, калиевой и натриевой солей с содержанием действующего вещества 30-75%. Используется для борьбы с двудольными сорняками в посевах зерновых, льна, картофеля, гороха, клевера, зерновых с подсевом клевера. Опрыскивание посевов пшеницы, ржи, ячменя, овса, риса проводят в фазе кущения, норма расхода 0,4-1,8 л/га. Посевы льна-долгунца опрыскивают в фазе «елочки» при высоте культуры 3-10 см, норма расхода 0,5-0,6 л/га.

2М-4Х вызывает гибель следующих сорных видов: марь белая, редька дикая, ярутка полевая, пастушья сумка, горчица полевая. Значительно повреждаются бодяк полевой, осот желтый, вьюнок полевой, гречишка вьюнковая, хвощ. Устойчивы к этому гербициду: звездчатка средняя, торица полевая, ромашка непахучая.

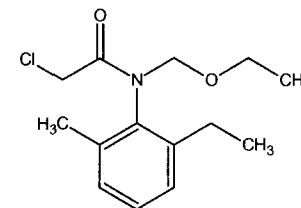
По механизму действия сходен с 2,4-Д. В почве быстро разлагается: Т<sub>50</sub> варьируется от 14 сут. до 1 мес.

ЛД<sub>50</sub> для мышей 500-590, для крыс – 700 мг/кг. МДУ для зерновых и картофеля 0,05 мг/кг.

### Амиды

Амиды – производные карбоновых кислот, в которых гидроксил –ОН в карбоксильной группе –COOH замещен на аминогруппу –NH<sub>2</sub>; Общая формула амидов R-CO-NH<sub>2</sub>. В настоящее время в РФ из гербицидов этого класса к применению разрешены ацетохлор, диметахлор, диметенамид-Р, метазахлор, С-метолахлор. Наибольшее распространение получили ацетохлор и С-метолахлор.

**Ацетохлор** (2-хлор-*N*-этоксиметил-6'-этилацет-*о*-толуидид) имеет следующую структурную формулу:



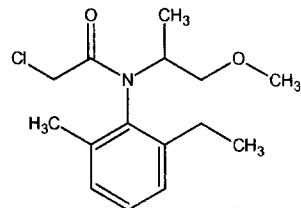
Ацетохлор входит в состав препаратов *трофи 90* и *харнес*, выпускаемых в виде 90% КЭ. Рекомендован для борьбы с однолетними злаковыми и некоторыми двудольными сорняками в посевах кукурузы, подсолнечника, сои (норма расхода 1,5-3 л/га). Опрыскивание почвы проводят до посева (с заделкой при недостатке влаги) или до появления всходов культуры.

Ацетохлор, как и другие хлорацетамиды, относится к ингибиторам проростков и угнетает процессы клеточного деления в корнях растений.

Ацетохлор довольно быстро разлагается в почве, период его полураспада  $T_{50}$  колеблется в пределах 7-27 сут., период разложения на 90%  $T_{90}$  – 23-72 сут.

ЛД<sub>50</sub> для крыс 2148 мг/кг, т.е. относится к малоопасным пестицидам. МДУ в кукурузе 0,03, а в подсолнечнике и сое – 0,01 мг/кг.

**С-метолахлор** (2-хлор-*N*-(6-этил-*o*-толил)-*N*-[(1*RS*)-2-метокси-1-метилэтил]ацетамид) является действующим веществом гербицида *дуал голд* и имеет следующую структурную формулу:



Выпускается в виде 96% КЭ. Рекомендован для борьбы с однолетними злаковыми и некоторыми двудольными сорняками в посевах сахарной и столовой свеклы, кукурузы, подсолнечника сои, рапса ярового, ревеня тангутского. Норма расхода 1,3-1,6 л/га. Опрыскивание проводят или до посева или до всходов культуры. В засушливых условиях рекомендуется мелкая, на глубину не более 5 см, заделка препарата.

Метолахлор тормозит процесс прорастания сорняков, проникая преимущественно через стебелек проростка (у злаковых – через колеоптиль) и ингибируя процесс клеточного деления, что приводит к скручиванию и гибели ростка.

Метолахлор достаточно быстро разлагается в почве: период полураспада  $T_{50}$  составляет 27 сут. Полностью разлагается в течение одного сезона, так что на следующий год после внесения метолахлора можно высевать любую культуру.

ЛД<sub>50</sub> для крыс составляет 4300 мг/кг, т.е. метолахлор является малотоксичным пестицидом. Установленные МДУ для кукурузы, свеклы сахарной, сои, подсолнечника составляют 0,01, а для свеклы столовой – 0,02 мг/кг.

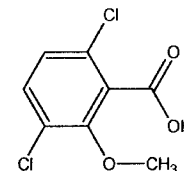
### Производные бензойной кислоты

Бензойная (бензолкарбоновая) кислота  $C_6H_5COOH$  имеет в своем составе ароматическое кольцо и карбоксильную группу  $COOH$ . Бензойная кислота и ее соли обладают высокой бактерицидной и бактериостатической активностью, резко возрастающей с уменьшением pH среды. Благодаря этим свойствам, а также нетоксичности, ее часто применяют как кон-

сервант в пищевой промышленности (добавка 0,1% кислоты к соусам, рассолам, фруктовым сокам, джемам, мясному фаршу и др.), антисептик в медицине (главным образом в дерматологии), парфюмерии и косметике.

На основе бензойной кислоты в нашей стране в настоящее время используется только один гербицид – дикамба. Раньше большое практическое значение имел также гербицид пропизамид.

**Дикамба** (3,6-дихлор-2-метоксибензойная кислота) имеет следующую структурную формулу:



Дикамба является д.в. гербицидов *дианат*, *дикамба*, и *банвел*, куда она входит в виде диметиламинной соли. Все эти гербициды представляют собой 48% ВР. В виде диэтилэтанолламмониевой соли дикамба является д.в. гербицида *рефери* 35,1% ВРГ. Распространены также смесевые гербициды на основе дикамбы и римсульфурона, триасульфурона и хлорсульфурона.

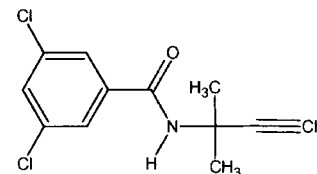
Дикамба является системным гербицидом, рекомендованным для борьбы с двудольными сорняками, устойчивыми к 2,4-Д и 2М-4Х, в посевах пшеницы, ржи, ячменя, овса, проса, кукурузы. Применяется как самостоятельно (0,12-0,8 л/га), так и в качестве добавки к 2,4-Д (0,6-1,5 л/га). Опрыскивание посевов проводят в фазе кущения культуры, 2-4 листьев у однолетних и 15 см высоты у многолетних сорняков.

Дикамба относится к гербицидам гормоноподобного действия (синтетические ауксины), поглощается листьями или корнями и передвигается по растению, вызывая нарушения клеточного деления.

Применяемый в рекомендуемых дозах и как добавка к 2,4-Д, дикамба довольно быстро теряет токсичность в почве, время его полураспада обычно не превышает 90 сут.

ЛД<sub>50</sub> для крыс составляет 1700 мг/кг. МДУ – в зерне остаточных количеств банвела не допускается.

**Пропизамид** (3,5-дихлор-*N*-(1,1-диметилпроп-2-инил)бензамид) имеет следующую структурную формулу:



Пропизамид был разрешен к применению в РФ до 2004 г. и входил в состав гербицида *керб-Ш*.

Выпускался в виде 50% СП и был рекомендован для борьбы с повилкой в посевах сахарной свеклы (опрыскивание в фазе 2-3 пар листьев у культуры) и люцерны (опрыскивание в фазе 3-4 листьев у культуры) при норме расхода 3-5 кг/га. Применялся также для борьбы с двудольными и злаковыми сорняками в посевах клевера и люцерны, смешанных посевах гороха с нуттом, посевах ряда лекарственных растений.

Пропизамид действует через корневую систему и эффективно подавляет прорастающие сорняки при условии достаточного увлажнения. По механизму действия относится к гормоноподобным препаратам.

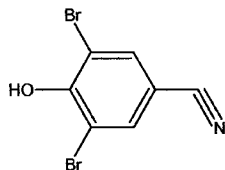
ЛД<sub>50</sub> для крыс составляет 5600 мг/кг, т.е. пропизамид можно отнести к пестицидам 1 класса опасности. МДУ для корнеплодов сахарной свеклы 0,1 мг/кг.

## Нитрилы

Нитрилы – органические соединения, представляющие собой производные синильной кислоты с общей формулой  $R-C\equiv N$ . В нашей стране из этого класса гербицидов к применению разрешен только один препарат – бромксинил.

## Бромксинил

Бромксинил (3,5-дибром-4-гидроксибензонитрил) имеет следующую структурную формулу:



Бромксинил входит в состав гербицида *бромотрил*, представляющего собой 22,5% КЭ. Бромксинил используется против однолетних двудольных, в том числе устойчивых к 2,4-Д и 2М-4Х, в посевах пшеницы, ячменя, проса и кукурузы. Опрыскивание проводят в фазе кущения культуры (3-4 листа у кукурузы); норма расхода 1-1,5 л/га. По механизму действия бромксинил относится к ингибиторам фотосинтеза.

Величина ЛД<sub>50</sub> бромксинила для крыс при пероральном приеме составляет 190 мг/кг, т.е. этот гербицид относится к классу опасных гербицидов.

В окружающей среде бромксинил неустойчив: время его полураспада в песчаных почвах составляет около 10 сут., а в глинистых мо-

жет увеличиваться до двух недель. Преимущественный путь разложения бромксинила микробиологический, однако он может ингибировать развитие в почве ряда бактерий-нитрификаторов.

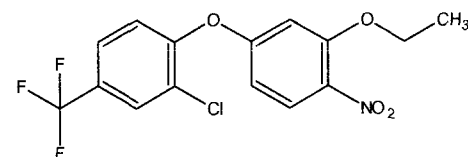
## Простые эфиры

Эфиры – органические вещества, включающие фрагменты спиртов либо спиртов и кислот, соединенные через атом кислорода.

## Дифенилэфиры

Из класса дифенилэфиров в нашей стране в настоящее время к применению разрешен только оксифлуорфен.

**Оксифлуорфен** (2-хлор- $\alpha,\alpha$ -дифтор-*n*-толил 3-этокси-4-нитрофениловый эфир) входит в состав гербицида *акцифор*, *гоал 2E* и *галиган* и имеет следующую структурную формулу:



Выпускается в виде 24% КЭ. Рекомендован для борьбы с однолетними двудольными сорняками в посевах лука и чеснока (опрыскивание в фазе 2-3 листьев культуры, норма расхода 0,5-1 л/га); подсолнечника (опрыскивание до всходов культуры, норма расхода 0,8-1 л/га); в яблоневых садах для борьбы со всеми видами однолетних сорняков (проводят опрыскивание весной по вегетирующим сорнякам, норма расхода 4-8 л/га). Кроме того, применяется на розе масличной, в питомниках ели, сосны, кедра.

По механизму действия оксифлуорфен, как и другие дифенилэфиры, относится к гербицидам, разрушающим мембрану. В почве довольно устойчив: T<sub>50</sub> изменяется от 70 до 160 сут.

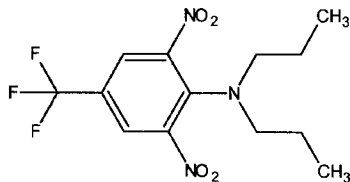
ЛД<sub>50</sub> для крыс и мышей > 5000 мг/кг. Установленный МДУ в яблоках и луке составляет 0,2 мг/кг.

## Амины

Амины – это производные аммиака NH<sub>3</sub>, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами. В качестве гербицидов наиболее широко применяются только производные 2,6-динитроанилина: трифлуралин и пендиметалин.

### Динитроанилины

**Трифлуралин** ( $\alpha, \alpha, \alpha$ -фтор-2,6-динитро-*N,N*-дипропил-*n*-толуидин) имеет следующую структурную формулу:



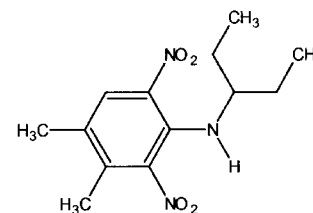
Наиболее распространенные препараты, действующим веществом которых является трифлуралин, это *трефлан* 48% КЭ, *нитран* 48% КЭ, *анонс* 48% КЭ и *трифлурекс* 24% КЭ.

Рекомендован в 1960 г., представляет собой селективный почвенный гербицид для уничтожения злаковых и многих двудольных сорняков в посевах подсолнечника, сои, клещевины, льна, табака, капусты, томатов, огурцов, моркови и ряда других культур. Хорошо подавляет многие злаковые сорняки: коостер ржаной, куриное просо, различные виды щетинника и др. Норма расхода 1,6-10 л/га. Вносится до посева или до всходов культуры с немедленной (в течение 4-8 ч) заделкой в верхний слой почвы. Заделка в почву проводится из-за летучести и быстрого разложения препарата на солнечном свете. Гербицидное действие продолжается в течение всего вегетационного периода; возможно фитотоксическое последствие на чувствительные культуры севооборота (просо, луговые травы, пшеница, сахарная свекла и др.). В почве подвергается химической и микробиологической деградации, трифлуралин устойчив к вымыванию, т.к. хорошо поглощается почвой и, кроме того, имеет низкую растворимость.

Из почвы трифлуралин проникает в растение через корни и, возможно, через подземные части ростков. По механизму действия относится к классу ингибиторов меристематического митоза. Трифлуралин ингибирует образования микротрубочек, что приводит к нарушению деления клеток в корнях растений и их гибели.

Препарат малотоксичен: ЛД<sub>50</sub> (крысы) для *трефлана* КЭ – 5500-7400 мг/кг. МДУ в подсолнечнике, сое (семена и масло), капусте, томатах, огурцах и баклажанах составляет 0,1 мг/кг, в моркови – 0,01 мг/кг.

**Пендиметалин** (*N*-(1-этилпропил)-2,6-динитро-3,4-ксилидин) имеет следующую структурную формулу:



Пендиметалин является действующим веществом препаратов *стомп*, *стринг*, *кобра* и *эстамп*. Выпускается в виде 33% КЭ.

Пендиметалин – гербицид почвенного действия, Рекомендован для борьбы с однолетними злаковыми и двудольными сорняками в посевах пшеницы, риса (при глубокой заделке семян), кукурузы, сои, подсолнечника, томатов, капусты, лука, картофеля, применяется на ряде эфиромасличных и лекарственных культур. Опрыскивание проводят перед посевом или после посева, но до появления всходов. Норма расхода препарата 2,3-6 л/га.

Механизм действия такой же, как у трифлуралина.

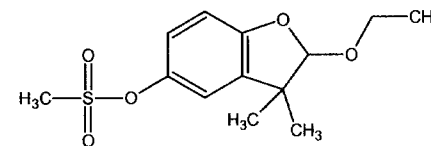
ЛД<sub>50</sub> для крыс и мышей составляет 1050-1250 мг/кг. МДУ в сое (семена и масло), чесноке, табаке, хмеле 0,1, в овощах – 0,5 мг/кг.

### Гетероциклические соединения с 1 гетероатомом в цикле

Гетероциклические соединения (гетероциклы) – органические соединения, содержащие циклы, в состав которых наряду с углеродом входят и атомы других элементов. Наиболее распространенными гетероатомами в случае гербицидов являются азот и кислород.

#### Производные бензофурана

**Этофумезат** ((*RS*)-2-этокси-2,3-дигидро-3,3-диметилбензофуран-5-ил метансульфонат) имеет следующую структурную формулу:



Этофумезат в качестве действующего вещества входит в состав таких смесевых гербицидов (другими компонентами являются десмедифам и фенмедифам) как *бицепс гарант*, *бицепс*, *бифор эксперт*, *секира трио*, *бетарен экстра*, *бета супер*, *бетафам ОФ*, *бетан трио*, *бетакс трио*, *бетарус*, *бетанал прогресс ОФ*, *бетанал эксперт*, *лидер*, *битер трио ОФ* и др., представляющих собой КЭ с содержанием этофумезата 42-112 г/л.

Применяется против однолетних двудольных (включая виды щирицы) и некоторых однолетних злаковых в посевах сахарной, столовой и кормовой свеклы. Обработку гербицидами проводят путем опрыскивания посевов в фазе 2-4 листьев и ранних фазах роста сорняков (2-4 листа или семядоли).

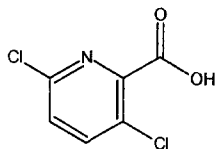
Этофумезат поглощается молодыми корнями и побегами проростков сорняков, однако не может поглощаться листьями с сформировавшейся кутикулой. Точный механизм действия этофумезата не выявлен, однако установлено, что он ингибирует фотосинтез и дыхание растений, угнетая синтез жиров (но не ацетилкоэнзим А карбоксилазу!).

Препарат относится к неопасным пестицидам, т.к. ЛД<sub>50</sub> (крысы) для этофумезата превышает 6000 мг/кг.

Подвижность этофумезата в почве крайне невысока: установлено, что он не выщелачивается из почв с содержанием органического вещества более 1%. Константа его связывания с органическим веществом K<sub>OC</sub> составляет 340 л/кг. Разложение этофумезата в почве происходит преимущественно микробиологическим путем и определяется, главным образом, климатическими условиями, типом почвы и микробиологической активностью. Время разложения этофумезата в почве в зависимости от условий составляет от 5 до 14 недель. К 2000 г. в мире (в США) был обнаружен лишь один вид сорняков, чей биотип приобрел устойчивость к этофумезату [Prather et al., 2000].

#### Производные пиридинкарбоновых кислот

Клопиралид (3,6-дихлорпиколиновая кислота) имеет следующую структурную формулу:



Клопиралид выпускается в виде 30% ВР под торговыми названиями *лоннер-евро*, *лонтрел-300 Д*, *премьер 300*, *татрел-300*, *лонтрел-300*, *агрон*, *корректор*, *лорнет*. В виде 75% ВДГ клопиралид представлен под торговыми названиями *лонтрел гранд*, *клео*, *агрон гранд*, *лонтерр* и *лоск*.

Клопиралид рекомендован для борьбы с многолетними двудольными сорняками (виды осота, одуванчик, щавель) и с некоторыми однолетними, устойчивыми к 2,4-Д и 2М-4Х (ромашки, гречишки).

Клопиралид является послевсходовым гербицидом, применяемым на различных культурах: пшенице, ячмене, овсе, просе (норма расхода 0,16-0,6 л/га), кукурузе (1 л/га), сахарной свекле (0,3-0,5 л/га), льне-долгунце (0,1-0,6 л/га), а также на капусте, землянике, лаванде, газонах.

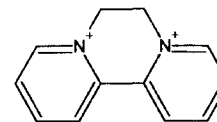
Поглощается корнями и листьями, быстро перемещается по растению, вызывая повреждения, характерные для гербицидов гомоноподобного типа (синтетические ауксины).

Период полураспада в почве составляет от 1 до 2 месяцев, однако в ряде случаев может достигать 1 года. Разложение в почве происходит преимущественно микробиологическим путем, разложение под действием фотолиты и гидролиты незначительно. Клопиралид имеет высокую растворимость в воде (около 1 г/л) и плохо связывается почвой, что обуславливает его высокую миграционную способность в почвенном профиле и способность выщелачиваться в грунтовые воды.

ЛД<sub>50</sub> для крыс и мышей около 5000 мг/кг. МДУ: зерно 0,2 мг/кг, кукуруза, сахарная свекла 0,1, капуста 0,05 мг/кг.

#### Производные бипиридила

Дикват (1,1'-этилен-2,2'-бипиридил) имеет следующую структурную формулу:



Выпускается в виде 15% ВР раствора соли брома (в пересчете на катион) под торговым названием *реглон супер*.

Ранес был рекомендован в качестве гербицида сплошного действия. В настоящее время применяется в посевах моркови и продовольственного картофеля в дозе 2 л/га против однолетних двудольных и злаковых сорняков. Опрыскивание вегетирующих сорняков проводят за 2-3 дня до появления массовых всходов культуры. Расход рабочей жидкости 200-300 л/га.

Кроме того, дикват используют также в качестве десиканта для высушивания растений с целью облегчения уборки подсолнечника, картофеля, семенников моркови, свеклы, люцерны, клевера и др. В этом случае норма расхода составляет 1-6 л/га, а обработка проводится за несколько дней до уборки культурных растений.

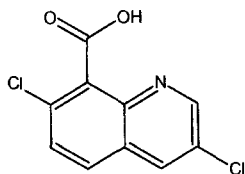
Дикват относится к контактным гербицидам, разрушающим мембрану. В местах попадания на растения разрушает ткани и быстро (в течение 2-4 сут.) вызывает гибель растений.

Так как дикват представляет собой катион, то при попадании в почву он быстро инактивируется благодаря связыванию с отрицательно заряженными почвенными частицами. В связи с этим дикват почти не передвигается в почве, не вымывается из нее водой и не всасывается корнями растений, а вскоре после внесения не оказывает гербицидного действия.

ЛД<sub>50</sub> для крыс 282 мг/кг. МДУ в семенах подсолнечника составляет 0,5, в масле подсолнечника – 0,1, а в горохе 0,05 мг/кг.

### Производные хинолинкарбоновых кислот

**Квинклорак** (3,7-дихлорхинолин-8-карбоновая кислота) имеет следующую структурную формулу:



Квинклорак является д.в. гербицидов *фобос* и *фацет*, представляющих собой 35% КС.

Используется против однолетних злаковых (просовидных) сорняков в посевах риса. Обработку гербицидом проводят путем опрыскивания посевов в фазе 2-3 листьев культуры и 3-4 листьев у сорняков. Норма расхода препарата 1-1,8 л/га.

Механизм действия окончательно не установлен. Предполагают, что у двудольных он действует как синтетический ауксин, т.е. относится к гормоноподобным гербицидам. Злаковые угнетаются квинклораком вследствие ингибирования синтеза клеточной стенки.

Квинклорак характеризуется высокой подвижностью в почве вследствие незначительного связывания:  $K_{OC}$  составляет около 50 л/кг. Время полуразложения в почве составляет около 45 дней, т.е. квинклорак является среднеустойчивым гербицидом.

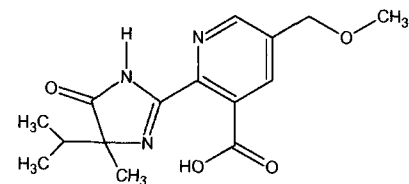
Квинклорак относится к малоопасным пестицидам:  $LD_{50}$  для крыс составляет около 2680 мг/кг.

### Гетероциклические соединения с 2 гетероатомами в цикле

#### Производные имидазолинонов

Имидазолиноны, также как и уже рассмотренные выше сульфонилмочевины, принадлежат к относительно новому классу (в мире применяются с 1984 г.) высокоактивных и высокоизбирательных гербицидов. В России зарегистрированы и рекомендованы к применению имазамокс, имазапир, имазетапир.

**Имазамокс** ((*RS*)-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-5-метоксиметилникотиновая кислота) – д.в. препарата *пульсар* – имеет следующую структурную формулу:



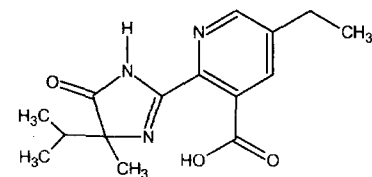
*Пульсар* выпускается в виде 4% ВР и рекомендован для борьбы с однолетними злаковыми и двудольными сорнякам в посевах сои и гороха при выращивании на зерно. Норма расхода 0,75-1 л/га (т.е. есть по д.в. всего 30-40 г/га). Опрыскивание посевов проводят в ранние фазы развития сорняков, в фазе 1-3 настоящих листьев у культуры. В составе смесового гербицида с имазапиром имазамокс выпускается также под торговым названием *евро-лайтнинг*.

Как и остальные гербициды группы имидазолинонов, имазамокс проникает в растения через корни и листья и передвигается по флоэме и ксилеме, накапливаясь в меристематических участках. У чувствительных растений ингибируется фермент ацетолактатсинтаза (АЛС), что приводит к снижению в растительных тканях уровня аминокислот с разветвленной углеродной цепью – валина, лейцина и изолейцина – с последующим нарушением синтеза белка и нуклеиновых кислот. Рост чувствительных сорных растений прекращается уже через несколько часов после опрыскивания гербицидом.

В начальный период после внесения разложение пульсара в почве идет очень интенсивно ( $T_{50}$  12-42 сут.), в дальнейшем скорость разложения резко снижается. К концу вегетационного периода в год применения (осень) в пахотном слое содержание остатков пульсара составляет менее 1-2% от внесенного количества, а весной – ниже уровня чувствительности метода определения (ВЭЖХ).

$LD_{50}$  для крыс > 5000 мг/кг. МДУ: горох, соя (семена и масло) 1,0 мг/кг.

**Имазетапир** ((*RS*)-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-5-этилникотиновая кислота) является д.в. гербицидов *длясои*, *тактик*, *тапир*, *тивалт*, *тивам* и имеет следующую структурную формулу:



Имазетапир выпускается в виде 10% ВК. Рекомендован для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми и однолетними двудольными



сорняками в посевах сои, гороха, семенных посевах люпина, люцерны. Норма расхода 0,4-0,8 л/га. Опрыскивание сои можно проводить до посева (с заделкой в почву), до всходов и по всходам в фазе 2 настоящих листьев культуры. В случае гороха опрыскивание проводят в течение 2-3 дней после посева или в фазе 3-6 листьев культуры.

Механизм действия аналогичен действию имазамокса.

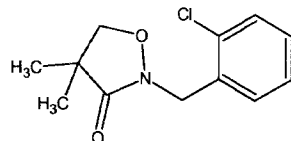
В полевых условиях токсичность имазетапира после внесения сохраняется от нескольких дней до нескольких месяцев в зависимости от почвенно-климатических условий, доз и сроков применения. Период полураспада имазетапира в почве равен 11-26 сут.

ЛД<sub>50</sub> для крыс >5000 мг/кг. МДУ для сои составляет 0,5 мг/кг.

### Производные изоксазолидинонов

Единственный представитель этого класса органических соединений – кломазон – был разрешен к применению на территории РФ до 2008 г.

**Кломазон** (2-(2-хлорбензил)-4,4-диметил-1,2-оксазолидин-3-он) являлся действующим веществом гербицида *команд* 48% КЭ и имеет следующую структурную формулу:



Использовался против однолетних двудольных и злаковых в посевах сои, свеклы сахарной, моркови и рапса. Внесение осуществлялось до всходов культуры или (на сое) в фазе 3-х настоящих листьев в дозе 0,2-1,0 л/га. Летуч, поэтому необходима заделка в почву. Кломазон являлся также д.в. смешанного (другое д.в. ацетохлор) гербицида *клоцет*.

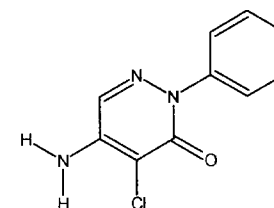
Кломазон поглощается преимущественно корнями и молодыми побегами (колеоптилями или гипокотиллями), перемещается с ксилемным током. По механизму действия относится к ингибиторам синтеза пигментов.

Кломазон характеризуется высокой растворимостью (около 1,1 г/л), но хорошо связывается почвой: его величина K<sub>oc</sub> составляет 274 л/кг. Время полураспада в почве колеблется от 28 до 84 сут. в зависимости от типа почвы и климатических условий. Скорость разложения кломазона возрастает при высокой влажности и температуре и повышении pH до 6,5.

Кломазон характеризуется средней токсичностью: ЛД<sub>50</sub> для крыс составляет 1369-2077 мг/кг.

### Производные пиридазинонов

**Хлоридазон** (5-амино-4-хлор-2-фенилпиридазин-3(2H)-он) имеет следующую структурную формулу:



Хлоридазон является д.в. гербицида *пирамин турбо* и выпускается в виде 52% КС. Рекомендован для уничтожения однолетних двудольных сорняков в посевах сахарной, кормовой и столовой свеклы. Опрыскивание почвы проводят до посева или до появления всходов культуры (норма расхода 3-5 л/га) и по первой и второй волне сорняков в фазе семядолей, независимо от фазы развития культуры (норма расхода 2,5 л/га). Интервал между обработками 10-15 дней. Эффективность зависит от влажности: при засушливой погоде действие неудовлетворительное.

Проникает в растения через корни и далее перемещается по растению акропетально. Является ингибитором фотосистемы II. Гербицидное действие проявляется через несколько дней: листья светлеют, закручиваются, затем растение отмирает.

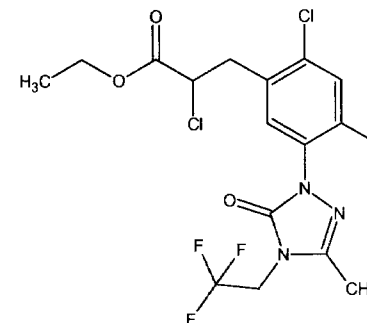
В почве сохраняет активность от 2 до 8 месяцев.

ЛД<sub>50</sub> для крыс 3050-3300 мг/кг. МДУ в свекле сахарной, кормовой и столовой 0,1 мг/кг.

## Гетероциклические соединения с 3 и более гетероатомами в цикле

### Производные триазинонов

**Карфентразон-этил** ((*RS*)-2-хлор-3-{2-хлор-5-[4-(дифторметил)-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил]-4-фторфенил}пропионат)) имеет следующую структурную формулу:



Карфентразон-этил является д.в. гербицидов *аврора* 40% ВГ. Применяется в посевах пшеницы и ярового ячменя против однолетних и некоторых многолетних двудольных, в том числе устойчивых к 2,4-Д. Дозы внесения составляют от 37,5 до 50 г/га. Может использоваться в смеси с 2,4-Д (гербицид *аврорэкс*).

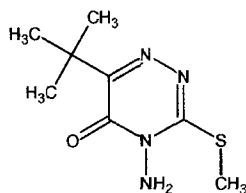
По механизму действия карфентразон-этил относится к контактным гербицидам, разрушающим мембраны вследствие ингибирования протопорфириногенаксидазы. Обработку рекомендуется проводить в солнечные дни, когда активность гербицидов этого класса максимальна.

Карфентразон-этил практически не связывается почвой – величина  $K_{oc}$  для этого гербицида по разным данным составляет от 0,35 до 23,4 л/кг, что характеризует его как подвижный гербицид. Однако вследствие его чрезвычайно низкой устойчивости в почве – время полураспада составляет 0,55-0,58 сут. – он не представляет опасности с точки зрения загрязнения почвы и сопредельных сред.

ЛД<sub>50</sub> для крыс превышает 5000 мг/кг, т.е. карфентразон-этил относится к малоопасным пестицидам.

### Производные триазинов

**Метрибузин** (4-амино-6-*трет*-бутил-4,5-дигидро-3-метилтио-1,2,4-триазин-5-он) имеет следующую структурную формулу:



Метрибузин входит в состав гербицидов *зино*, *лазурит* и *зенкор*, выпускаемых в виде 70% СП.

Рекомендован для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорняками в посадках томатов, картофеля, розы эфиромасличной, люцерны 2-го года вегетации. Норма расхода составляет 0,7-1,4 кг/га и зависит от свойств почвы и времени обработки. На легких почвах с малым содержанием гумуса нормы расхода значительно ниже, чем на тяжелых глинистых почвах. Максимальные дозы внесения метрибузина используют при опрыскивании почвы до высадки рассады (томаты) или до всходов культуры (картофель). При проведении обработок по всходам культуры дозы внесения снижают. На посевах люцерны опрыскивание проводят рано весной до начала отрастания культуры или при высоте культуры 10-15 см. На плантациях розы проводят ранневесеннее направленное опрыскивание почвы рядков до начала вегетации культуры.

Метрибузин поступает в растения через листья и корневую систему, по механизму действия относится к ингибиторам фотосинтеза.

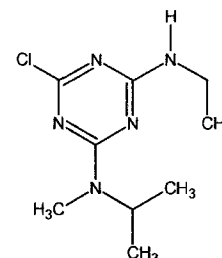
В почве разлагается в течение 1-3 месяцев.

ЛД<sub>50</sub> для крыс 2200 мг/кг; МДУ для томатов и картофеля составляет 0,25 мг/кг.

### Производные триазинов

Гербициды этой группы были открыты швейцарской фирмой Гейги и выпущены в продажу в 1955 г. В течение длительного времени триазины (атразин, симазин, пропазин, прометрин, аметрин и др.) занимали лидирующее положение по объемам производства и применения в мировом земледелии и весьма широко применялись в нашей стране. В настоящее время объемы применения триазинов значительно сокращены. Начиная с 2007 г. атразин не входит в список гербицидов, рекомендованных к применению в РФ, однако в мировой практике он до сих пор применяется в посевах кукурузы и сорго.

**Атразин** (6-хлор-N<sup>2</sup>-этил-N<sup>4</sup>-изопропил-1,3,5-триазин-2,4-диамин) имеет следующую структурную формулу:



До 2007 г. был рекомендован к применению в виде заводской смеси под названием *лентагран-комби* КС, содержащей 200 г/л пиридата и 160 г/л атразина. Гербицид применяли для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорняками на посевах кукурузы на зерно, силос и зеленый корм. Норма расхода составляла 2-4 л/га. Опрыскивание проводили при ранних фазах роста сорняков в фазе 3-5 листьев культуры – кукурузы.

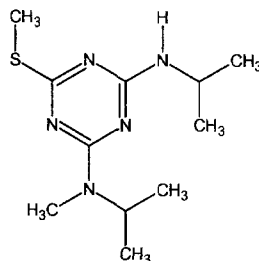
В растения атразин проникает преимущественно через корни и оказывает ингибирующее действие на процесс фотосинтеза у чувствительных растений. Устойчивые к атразину (и вообще к триазинам) растения обладают ферментными системами, разрушающими молекулу триазинов с образованием нетоксичных соединений.

Атразин хорошо связывается почвой: средняя величина  $K_{oc}$  для него составляет 93 л/кг. Однако в ряде случаев (высокие дозы применения, легкие почвы, обильные осадки) атразин может выщелачиваться в грунто-

вые воды, вызывая их загрязнение. Время полураспада атразина в почве составляет 146-159 дней, однако в зависимости от нормы расхода и свойств почвы он может сохраняться от 6 до 24 и более месяцев. Однако при применении в виде препарата *лентагран-комби*, даже при внесении 4 л/га – наибольшей рекомендуемой дозы – расход атразина будет всего 0,64 л/га, и опасность длительного сохранения токсичных остатков атразина в почве незначительна.

ЛД<sub>50</sub> атразина для крыс 1414-3330 мг/кг. МДУ: кукуруза 0,03 мг/кг, мясо и яйца 0,02 мг/кг; присутствие атразина в молоке не допускается.

**Прометрин** (*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>4</sup>-диизопропил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диамин) является д.в. гербицидов *кратерр*, *гезагард* и *прометрин* и имеет следующую структурную формулу:



Выпускается в виде 50% КС. Рекомендован для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорняками в посевах многих культур, таких как подсолнечник, подсолнечник с кукурузой, горох, соя, фасоль, чеснок, картофель, морковь, петрушка, укроп, бобы кормовые, люпин, тмин, ромашка аптечная и др. Норма расхода от 2 до 5 л/га. Опрыскивание, в зависимости от культуры и других условий, может производиться до посева, одновременно с посевом, после посева до всходов культуры и по всходам культуры. Наиболее эффективно подавляет сорняки при достаточной влажности.

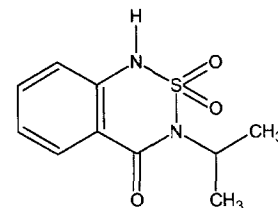
Механизм действия прометрина – ингибирование процесса фотосинтеза.

Прометрин хорошо связывается как органической, так и глинистой компонентами почвы, величина К<sub>OC</sub> для этого гербицида составляет около 300 л/кг. Разложение в почве происходит преимущественно микробиологическим путем, время полураспада варьируется от 274 до 316 дней.

ЛД<sub>50</sub> прометрина для крыс составляет 3750-5235 мг/кг. МДУ в подсолнечнике, кукурузе, картофеле, горохе, фасоли, чесноке и чечевице 0,1 мг/кг. Содержание остаточных количеств прометрина в моркови, петрушке и укропе не допускается. Время ожидания на моркови составляет не менее 4-х месяцев после обработки гербицидом, на картофеле – 3 месяца.

### Производные тиадиазинов

**Бентазон** (3-изопропил-1*H*-2,1,3-бензотиадиазин-4(3*H*)-он 2,2-диоксид) имеет следующую структурную формулу:



Бентазон является д.в. гербицидов *базагран* 48% ВР и *корсар* 48% ВРК. В виде смесевых гербицидов с 2М-4Х выпускается также под торговыми названиями *базагран Р* и *базагран М*.

Гербициды на основе бентазона рекомендованы для борьбы с однолетними двудольными сорняками, в том числе устойчивыми к 2,4-Д и 2М-4Х. Применяются на различных культурах: пшенице, ржи, ячмене, овсе, яровых с подсевом клевера или люцерны, просе, рисе (в этом случае для борьбы с однолетними двудольными, а также с осоковыми, в т.ч. с клубнекамышом), кукурузе, горохе, сое, льне-долгунце, клевере и др. Норма расхода от 1,5 до 4 л/га. Опрыскивание проводят весной в фазе кушения или в фазе 2-6 листьев культуры.

Бентазон абсорбируется листьями растений, однако перемещение его по растению незначительно. По механизму действия бентазон относится к гербицидам, ингибирующим фотосинтез.

Бентазон относится к подвижным гербицидам, т.к. величина его К<sub>OC</sub> составляет около 51 л/кг. В почве бентазон малоустойчив, время его полураспада в среднем составляет 13 сут., в ряде случаев эта величина может возрастать до 3-4 месяцев.

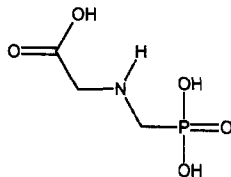
ЛД<sub>50</sub> бентазона для крыс составляет 1100 мг/кг. МДУ для зерна, семян гороха и сои 0,1 мг/кг.

### Фосфорсодержащие гербициды

Среди многообразия фосфорсодержащих органических соединений в качестве гербицидов используются только глифосат – производное фосфоновых кислот – соединений общей формулы  $RP(O)(OH)_2$ , где R – органический радикал, связанный с атомом Р связью С-Р.

### Производные фосфоновой кислоты

Глифосат (*N*-(фосфонометил)глицин) имеет следующую структурную формулу:



Глифосат (изопропиламинная соль) выпускается в виде 36% ВР под различными торговыми названиями: *раундап*, *торнадо*, *граунд*, *алаз*, *вихрь*, *дефолт*, *напалм*, *тайфун*, *доминатор*, *фозат* и др.

Глифосат является гербицидом преимущественно сплошного действия. Он рекомендован для применения в плодовых садах, посадках цитрусовых, виноградниках, чайных плантациях, против однолетних и многолетних злаковых и двудольных сорняков при норме расхода 2-8 л/га. Опрыскивание проводят по вегетирующим сорнякам, при условии защиты культуры (т.н. направленное опрыскивание). Широко применяется на полях, предназначенных под посев различных культур. В этом случае опрыскивание вегетирующих сорняков проводят осенью в послепосевный период, а также на паровых полях в период активного роста сорняков. Помимо этого применяется в посевах и посадках ели, кедра, на землях несельскохозяйственного пользования: охранные зоны линий электропередач, трассы газо- и нефтепроводов, полосы отчуждения железных и шоссейных дорог, аэродромы и другие промышленные территории.

Глифосат разрешен для применения в личных подсобных хозяйствах.

Глифосат обладает системным действием и способен передвигаться по растению, попадая из наземной части в корни. По механизму действия относится к ингибиторам синтеза аминокислот.

Глифосат очень активно адсорбируется почвой путем образования хелатов с металлами, в основном с железом и алюминием, и становится биологически неактивным.

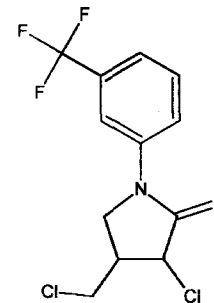
ЛД<sub>50</sub> для крыс составляет 4900 мг/кг. Установленные МДУ для плодовых, цитрусовых, семян подсолнечника, зерна, овощей, картофеля и кукурузы составляет 0,3 мг/кг; для винограда и масла подсолнечника – 0,1 мг/кг; для ягод – не допускается.

### Фторсодержащие

Из фторсодержащих гербицидов в нашей стране к применению разрешены флуорохлоридон, флорасулам и изоксафлютол.

странены флуорохлоридон и изоксафлютол. Флорасулам (несмотря на содержание фтора, согласно принятой нами классификации он относится к классу сульфониломочевин) применяется только в виде смесового гербицида с 2,4-Д под торговым названием *прима*.

Флуорохлоридон (смесь энантиомеров (3*RS*,4*RS*;3*RS*,4*SR*)-3-хлор-4-хлорметил-1-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтор-*m*-толил)-2-пирролидинон) имеет следующую структуру:



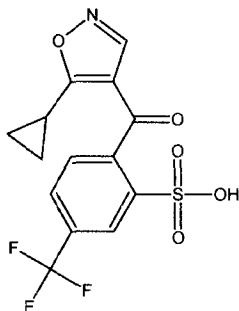
В нашей стране на основе флуорохлоридона используется гербицид под торговым названием *рейсер* (25% КЭ). Используется в посевах моркови против однолетних двудольных и злаковых. Норма расхода 2-3 л.га. Опрыскивание производят до всходов культуры. В течение 5 месяцев после применения флуорохлоридона на полях могут возделываться только картофель, морковь, пастернак, подсолнечник и петрушка. Озимые зерновые можно возделывать не ранее, чем через 6 месяцев после применения. Лук, томаты, тыквенные и крестоцветные культуры следует высаживать не менее, чем через 12 месяцев после применения.

Флуорохлоридон поглощается стеблями и листьями растений. По механизму действия флуорохлоридон относится к гербицидам, нарушающих биосинтез каротиноидов путем ингибирования фитосенной десатуразы.

Флуорохлоридон легко связывается почвой, его К<sub>OC</sub> составляет в среднем 893 л/кг. Время полураспада флуорохлоридона варьируется от 41 до 92 сут., что характеризует этот гербицид как среднеустойчивый.

Флуорохлоридон, является малотоксичным гербицидом: его ЛД<sub>50</sub> для крыс составляет 3650 мг/кг.

**Изоксафлютол** (5-циклопропил-1,2-изоксазол-4-ил альфа альфа альфа-трифтор-2-метил-*p*-толил кетон) имеет следующую структурную формулу:



Изоксафлютол входит в состав гербицида *мерлин* 75% ВДГ. Применяется в посевах кукурузы против однолетних злаковых и двудольных. Опрыскивание почвы проводят до всходов культуры. Норма расхода составляет 0,1-0,16 кг/га.

По механизму действия изоксафлютол относится к ингибитору синтеза пигментов. Действующим началом изоксафлютола является его производное дикетонитрил, образующееся в растении при открытии изоксазольного кольца.

Изоксафлютол достаточно подвижен в почве: величина  $K_{OC}$  для этого гербицида составляет 122 л/кг. Время полураспада изоксафлютола варьируется от 12 час до 3 сут., однако его фитотоксичное производное дикетонитрил разлагается более медленно:  $T_{50}$  составляет 20-30 сут.

Изоксафлютол является малотоксичным гербицидом: его ЛД<sub>50</sub> для крыс при пероральном введении превышает 5000 мг/кг.

## 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРБИЦИДОВ

### Пробоотбор и пробоподготовка

Любой анализ почвенных свойств, в том числе и определения гербицидов, начинается с отбора почвенных образцов. Взятие почвенных образцов – чрезвычайно важный момент, поэтому ему должно быть уделено самое серьезное внимание. Если образцы взяты неправильно, результаты анализов, как бы тщательно их не выполняли, не отразят природных свойств почвы и могут привести к неправильным заключениям.

Для своевременного выявления нагрузки и принятия решения о возможности использования поля севооборота для посева конкретной культуры, в т.ч. чувствительной к гербициду, образцы почвы отбирают не менее, чем за 7-10 суток до посева. Согласно Спиридонову с соавт. [2004]

отбор проб разного типа, включая почвы, растительную продукцию и воду, следует проводить в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микрочисел пестицидов» [1980].

Для определения остатков гербицидов в образцах почвы на поле, подлежащему обследованию, производят пробоотбор в 5-6 точках по диагонали обследуемого участка. Масса среднего образца должна составлять 0,5-1,0 кг. В зависимости от цели исследования образцы почвы следует брать на глубину 0-5 см, 0-10 см, 0-20 см (с шагом 1, 5 или 10 см) до максимальной глубины проникновения д.в. по профилю. Пробоотбор производят с помощью бура, а из отобранных проб составляют средний образец. Для этого почву из проб соответствующего слоя сыпают на пленку, тщательно перемешивают и отбирают среднюю пробу [Методические указания..., 1988]. Обычно смешанный образец составляют из 5-10 индивидуальных почвенных проб, взятых с участка площадью 5-10 га. На орошаемых участках при посеве овощных культур пробы берут с 1-5 га. Особое внимание следует уделять однородности характеризуемого участка. Так, участок должен находиться в пределах одной почвенной разности и иметь однородный рельеф. Растительный покров на всей его площади также должен быть приблизительно одинаковым по ботаническому составу и мощности развития растений. В случае сильной неоднородности участка площадь опробования может быть уменьшена до 1 га [Радов и др., 1965; Практикум по агрохимии, 1989].

Размещение точек пробоотбора зависит от конфигурации поля. Если оно длинное и узкое, удобно брать пробы по средней линии вдоль поля через определенное расстояние. При форме поля, близкой к квадрату, индивидуальные пробы берут на диагоналях. Во всех случаях следует избегать нехарактерных для участка мест (западины, бугры, места, где лежали удобрения и др.).

При отборе проб рекомендуют обычно соблюдать два основных требования:

- количество отобранного материала должно быть достаточным для анализа;
- проба по составу должны соответствовать среднему составу исследуемого объекта.

В связи с чрезвычайной гетерогенностью почвы отбор средней пробы представляет значительную трудность. В идеале средний образец должен иметь ошибку, обусловленную почвенной неоднородностью, меньшую, чем ошибка метода определения. Для проверки гомогенности обычно используют критерий Фишера [Практикум по агрохимии, 1989]. Для этого из средней пробы берут 15-20 аликвотных частей и проводят в них опре-

деление. Затем в таком же количестве проводят определения в одной из аликвотных частей. Критерий Фишера  $F$  рассчитывается как отношение дисперсий. При идеальной гомогенности  $F$  равен 1, с увеличением неоднородности эта величина возрастает. Показано, что в пахотном горизонте почвы пространственное распределение гербицида отличается большой неоднородностью (коэффициент вариации превышает 59%). Поэтому для получения удовлетворительной оценки среднего содержания гербицида с заданной точностью  $P = 90\%$  и уровнем значимости  $\alpha = 0,10$  необходимо отобрать и проанализировать не менее 15 смешанных образцов [Спирidonов и др., 2004]. Однако в большинстве случаев ограничиваются 5 повторностями.

Таким образом, в нашей стране при характеристике содержания гербицидов в почве рекомендуют обор **среднего образца**, который должен отражать среднее содержание гербицида в почве исследуемого участка.

В мировой практике все большее распространение получают методы так называемого «точного земледелия» (*precision farming/agriculture*), основная стратегия которого – определять разнообразие в урожайности культуры, которое существует внутри поля, для того, чтобы применять различные дозы внесения удобрений и/или пестицидов и способов обработки почвы. Таким образом пытаются достичь максимальной эффективности использования удобрений и пестицидов. Система точного земледелия предусматривает отбор **индивидуальных образцов** и подразумевает наличие нескольких обязательных составляющих:

- **Global Positioning System (GPS)** – определение координат с помощью спутникового оборудования;
- **мониторинг урожайности** в различных точках участка; минимальный размер участка, на котором можно учитывать урожайность составляет порядка 100 кв. футов (1 фут = 30,48 см, т.е. около 9 м<sup>2</sup>);
- **Geographical Information System (GIS)** – компьютерная система для получения, хранения, проверки, объединения, обработки, анализа и представления данных, относящихся к месторасположению на поверхности Земли. Обычно эту систему используют для работы с картами и перевода одного вида карт в другие, т.е. когда на топологическую основу накладывают данные по определенному свойству.

На основании указанных технологий возможно составить карту урожайности, привязанную к географическим координатам. Таким образом, можно точно определить месторасположение проблемного участка, т.е. участок пробоотбора.

Пробоотбор в системе точного земледелия принципиально отличается от общепринятого в нашей стране тем, что смешанные образцы не со-

ставляются, а анализируются исключительно индивидуальные пробы. Основная причина этого подхода заключается в том, что при составлении смешанного образца происходит потеря информации о почвенной изменчивости. Количество образцов, необходимых для характеристики определенного участка, зависит от характерной для этого участка почвенной изменчивости и желаемого разрешения.

Ключевой момент точного земледелия – получение репрезентативных почвенных образцов, поэтому большое внимание уделяется возможным схемам пробоотбора, которых в настоящий момент существует огромное количество: простой случайный отбор, систематический отбор (использование сетки), стратифицированный случайный отбор, систематический случайный, кластерный и др. [Cochran, 1977].

Вне зависимости от того, какую пробу (смешанную или индивидуальную) необходимо анализировать, сразу после отбора образцов следует позаботиться об их сохранности. Обычно почвенные образцы высушивают в лаборатории до воздушно-сухого состояния в отсутствие прямых солнечных лучей и помещают в чистую сухую тару.

Следует помнить, что процессы трансформации гербицидов в почве не прекращаются с отбором пробы, поэтому анализ надо проводить, по возможности, сразу же после пробоотбора. Если провести анализ сразу невозможно, допускается кратковременное (5-7 сут.) хранение проб при температуре 5-10°C. Более длительное хранение возможно в морозильной камере при -10 - -30°C [Спирidonов и др., 2004].

Пробоподготовка обычно заключается в гомогенизации образца путем растирания и пропускания через сито с диаметром ячеек 2 мм.

## Экстракция

При определении гербицидов (и пестицидов вообще) первая стадия анализа обычно заключается в отделении гербицида от почвы (растительного материала, воды и др.) с помощью экстракции органическим растворителем. Эффективный растворитель должен, с одной стороны, хорошо извлекать исследуемый гербицид (не менее 80%), а, с другой стороны, незначительно извлекать коэкстрактивные соединения, загрязняющие экстракт. Для большинства гербицидов (за исключением хорошо растворимых в воде) часто используют экстракцию смесью бензола со спиртом (изопропиловый или этиловый), экстракцию хлороформом, пентаном, гексаном, петролейным эфиром. Другие наиболее распространенные растворители это хлористый метилен, дихлорэтан, ацетон и др. Растворяющая способность перечисленных растворителей в отношении многих гербицидов возрастает при увеличении их полярности, однако при этом параллельно возрастает также и

количество коэкстрагируемых органических соединений, что значительно затрудняет определение гербицидов.

Общепринятыми в настоящее время являются два основных метода экстракции:

- экстракция в аппарате Сокслета;
- экстракция с перемешиванием или взбалтыванием.

В большинстве случаев экстракция – самая длительная и трудоемкая часть проведения анализа. Методы исчерпывающей экстракции (в аппарате Сокслета) требуют 8-24 часовой работы. Экстракция с одновременным встряхиванием или перемешиванием требуют большого труда, так как подразумевают несколько шагов экстракции. Это приводит к низкой производительности и высокой стоимости анализов. Кроме того, при проведении экстракции таким способом необходимо большое количество растворителей, что также увеличивает стоимость.

В последние годы появилось несколько новых процедур экстракции, в частности, ускоренная экстракция (*accelerated solvent extraction, ASE*). Метод подразумевает небольшое количество растворителя (<50 мл) и незначительное время экстракции (<20 мин). Принцип ASE схож с принципом экстракции в аппарате Сокслета, но подразумевает повышенную температуру и давление, позволяющие проводить процедуру экстракции в короткое время и с небольшим количеством растворителя.

Другой вид экстракции – это экстракция с использованием микроволн (*microwave extraction*). Она производится в закрытых сосудах с нагреванием с помощью микроволн.

Сверхкритическая экстракция (*supercritical fluid extraction*) – экстракция с помощью вещества, находящегося в сверхкритическом состоянии. Хорошо известно, что вещество может находиться в трех основных состояниях: твердом, жидком, газообразном. Однако при определенных температурах и давлении вещество может быть переведено в сверхкритическое состояние, когда оно будет сочетать в себе свойства жидкости с проникающей способностью газа. Эта особенность сверхкритической жидкости делает его эффективным растворителем. Наиболее распространенное вещество, используемое для сверхкритической экстракции – оксид углерода CO<sub>2</sub>. Метод обладает рядом преимуществ:

- для перевода в сверхкритическое состояние необходимы обычные температура и давление, нет опасности термического разложения определяемого гербицида;
- с помощью CO<sub>2</sub> в сверхкритическом состоянии можно экстрагировать лиофильные и летучие вещества;
- безопасность использования, так как не используются органические растворители;
- газообразный CO<sub>2</sub> возвращается в емкость для хранения;

- отсутствие кислорода, т.е. нет опасности окисления;
- не происходит экстракции микроорганизмов.

Твердофазная экстракция (*solid-phase extraction*) – метод экстракции, при котором используется твердая фаза для выделения гербицида из раствора. Часто используется для предварительной очистки образцов перед хроматографией. Процедура обычно заключается в пропускании раствора через твердую фазу (картридж), вымывании нежелательных компонентов и извлечении аналита с помощью растворителя. Картридж (1-10 мл) обычно состоит из того же материала, что и неподвижная фаза жидкостной хроматографии и помещается перед колонкой.

### Очистка

Очистка полученного экстракта состоит в отделении остатков гербицидов от мешающих примесей. Наиболее распространенными в настоящее время являются:

- перераспределение между несмешивающимися растворителями (хлороформ-соляная кислота, хлороформ-раствор щелочи);
- пропускание через оксид алюминия в порошке;
- осаждение коэкстрагирующихся веществ соляной кислотой с последующей фильтрацией;
- очистка водяным паром;
- вымораживание примесей.

В отдельных случаях возможно очищать гербициды от примесей с помощью окисления и восстановления.

### Методы определения гербицидов

Остатки гербицидов в объектах окружающей среды могут находиться в крайне незначительных концентрациях, измеряемых в пределах 10<sup>-6</sup>-10<sup>-9</sup> г/г образца [Спиридонов и др., 2004]. Поэтому для определения содержания гербицидов необходимо использование высокочувствительных методов.

В настоящее время определение гербицидов возможно с применением методов колориметрии, спектрофотометрии, электрохимических методов, различных видов хроматографии, масс-спектрометрии и иммуноферментного анализа. Наибольшее распространение получили хроматографические методы.

### Хроматографические методы разделения гербицидов

Хроматография – это метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз. Поэтому все хро-

матографические методы основаны на различном поведении аналита в подвижной и неподвижной фазе (сорбент) хроматографической системы, что позволяет проводить разделение компонентов смеси, получаемых в ходе экстракции гербицида. Хроматографические методы достаточно универсальны, специфичны и высокочувствительны, что сделало их наиболее распространенными методами, применяемыми при определении гербицидов.

В зависимости от типа подвижной фазы выделяют два основных типа хроматографии: газовую (подвижная фаза – газ) и жидкостную (подвижная фаза – жидкость). При этом разделение можно проводить в цилиндрическом слое сорбента (колоночная хроматография), в слое сорбента на плоской поверхности (планарная хроматография), в пленке жидкости или слое сорбента, размещенном на внутренней стенке колонки (капиллярная хроматография) или в полях сил: электрических, магнитных и т.д. (хроматография в полях сил) [Спиридонов и др., 2004]. Как в газовой, так и в жидкостной хроматографии разделяющая способность системы может быть повышена с помощью уменьшения размера частиц сорбента или перехода к капиллярным вариантам хроматографии, где путь диффузии разделяемых молекул внутри каждой из двух фаз хроматографической системы сокращен до минимума, а поверхность раздела фаз максимально увеличена.

При поступлении образца в хроматографическую систему компонентам образца, которые сильно связываются неподвижной фазой, требуется большее время для прохождения колонки, чем компонентам, которые остаются преимущественно в подвижной фазе. Поэтому каждый компонент образца можно охарактеризовать характерным для него временем удерживания  $t_r$  (от англ. retention time) в хроматографической системе. Показатель  $t_r$  зависит от химической природы вещества и характеризует его взаимодействие с неподвижной фазой. После разделения анализируемой пробы в хроматографической системе происходит детекция, т.е. определение количества вещества в анализируемой пробе. Расчет количества вещества в пробе проводится на основании высоты пика  $h_r$ , соответствующего  $t_r$  определяемого вещества, или площади этого пика  $S_r$ .

**Газовая хроматография (ГХ)** применяется для летучих органических веществ, характеризующихся средней или низкой полярностью и термической стойкостью. Подвижная фаза – газ, неподвижная – жидкость на твердом веществе (газо-жидкостная распределительная хроматография) или твердое вещество (газо-твердая адсорбционная хроматография). Подвижная фаза обыкновенно представляет собой инертный газ, такой как гелий, аргон или азот. Так как анализируемые компоненты должны находиться в газообразном состоянии, то температура инжектора должна превышать температуру точки кипения наименее летучего компонента в

анализируемой смеси. В настоящее время большинство колонок для ГХ содержат жидкую стационарную фазу на твердом носителе, поэтому такой вариант получил название газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Примерами гербицидов, для которых разработаны методы их определения с помощью ГХ, являются бентазон, атразин, метрибузин, алахлор, ацетохлор, метолахлор, напропамид и др.

**Жидкостная хроматография (ЖХ)** – это аналитический метод, применяемый для разделения ионов или молекул в растворе. Простейшая система жидкостной хроматографии состоит из колонки с неподвижной фазой, уравновешенной с растворителем. Типичными неподвижными фазами являются: твердая (адсорбционная хроматография), ионообменные смолы (ионообменная хроматография), жидкости на инертной твердой подложке (распределительная хроматография), пористые инертные наполнители (гель-проникающая, или эксклюзионная хроматография).

Одной из наиболее распространенных разновидностей жидкостной хроматографии является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Отличительной особенностью ВЭЖХ является использование высокого давления (до 400 бар) и мелкозернистых сорбентов (обычно 3–5 мкм, сейчас до 1,8 мкм). Это позволяет разделять сложные смеси веществ быстро и полно (среднее время анализа от 3 до 30 мин). В настоящее время с помощью ВЭЖХ можно определять практически все гербициды и их метаболиты.

Промежуточное положение между жидкостной и газовой хроматографией занимает **сверхкритическая флюидная хроматография**. В этом методе коэффициенты диффузии сорбата в диоксиде углерода в сверхкритическом состоянии (давление выше 72,9 атм. и температура выше 31,1°C) близки к высоким значениям коэффициентов диффузии в газах, а растворяющая способность флюида  $\text{CO}_2$ , особенно в присутствии добавок метанола, примерно такая же, как у органических жидкостей. Сверхкритическая флюидная хроматография обеспечивает высокоэффективное разделение смесей многих веществ, вплоть до олигомерных молекул. Выгодным отличием этого метода с точки зрения безопасности для окружающей среды является использование в качестве элюента диоксида углерода. Примерами гербицидов, для которых разработаны методы их определения с помощью сверхкритической флюидной хроматографии, являются молинат и тиобенкарб, [Yarita, 2008], а также сульфонилмочевины [McNally, Wheeler, 1988]

Основные типы детекторов, используемые при определении гербицидов хроматографическими методами

Заключительным этапом определения вещества является их детектирование. Детектор является преобразователем концентрации анализируемого вещества, растворенного в подвижной фазе, в электрический сигнал.



Для детектирования компонентов пробы может быть использовано любое физико-химическое свойство подвижной фазы (поглощение света, излучение света, электропроводность, показатель преломления и т.д.), которое изменяется при наличии в ней молекул разделяемых соединений [Орлов, Аратсков, 1997]. Основные типы детекторов, используемых для определения гербицидов после их хроматографического разделения, приведены в табл. 17.

Таблица 17

Основные типы детекторов, используемые при определении гербицидов

Детектор	Причина ионизации	Что измеряется	Определяемые гербициды
Пламенно-ионизационный	Пламя	Сила тока	Все
ПИД-термоионный	Пламя	Сила тока	P, N, галогены
Электронного захвата	Радиация	Сила тока	Галогены, S, нитрилы
Фотоионизационный	УФ	Проводимость	Все
Электродной проводимости	Нет	Проводимость	Галогены
Пламенно-фотометрический	Пламя	Излучение	P, S
Атомно-эмиссионный	Разные	Излучение	Галогены
Хемилюминисцентный	Нет	Излучение	Галогены, S, нитрилы
Катарометр	Нет	Сопротивление	Все
УФ-фотометрический	Нет	Поглощение	Поглощающие в УФ
Флуориметрический	Нет	Флуоресценция	Флуоресцирующие
Масс-спектрометрический	Разные	Отношение m/z	Все

**Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)** – основан на том, что электрическая проводимость газа-носителя, существенно возрастает благодаря ионам, образующимся при горении органических соединений в водородном пламени. Отклик ПИД пропорционален числу атомов углерода в молекуле, изменяется при переходе от одного класса органического соединений к другому незначительно. К достоинствам этого детектора относятся простота в обращении, быстрый отклик, широкий линейный динамический диапазон и универсальность: он применим для определения всех гербицидов. Используется в газовой и жидкостной хроматографии.

**Детектор электронного захвата (ДЭЗ)**, или электронно-захватный детектор (ЭЗД) – используют для определения галогенсодержащих герби-

цидов. В состав детектора входит радиоактивный источник малой интенсивности ( $^{63}\text{Ni}$ ), который испускает электроны высокой энергии. При ионизации молекул газа-носителя происходит возникновение электрического тока в ионизационной камере между парой электродов. Принцип действия этого детектора основан на уменьшении проводимости газа-носителя при попадании в него органических молекул, содержащих электроотрицательные функциональные группы (галогены, фосфор, нитрогруппы). Используется в газовой хроматографии.

В **фотоионизационном детекторе** ионизация вещества происходит под действием ультрафиолета. Возникающий электрический ток измеряется с помощью двух электродов. Используется для селективного определения ароматических углеводородов или органических веществ, содержащих гетероатомы. Используется в газовой хроматографии.

**Детектор по электролитической проводимости (ЭПД)** предназначен для определения галогенсодержащих гербицидов. Поступающее в детектор вещество восстанавливается водородом в никелевой реакционной трубке при  $85^\circ\text{C}$  с образованием газообразного галогенводорода, который, в свою очередь, растворяется в n-пропанол. Изменение проводимости растворителя преобразуется в сигнал детектора. Используется в газовой хроматографии.

**Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)** предназначен для определения серо- и фосфорсодержащих гербицидов. Принцип действия его основан на измерении интенсивности излучения фосфор- и серосодержащих соединений в пламени водород/воздух. Регистрация фотонов происходит с помощью фотоумножителя. При установке на фотоумножитель оптических фильтров с различной длиной волны детектор является селективным к серосодержащим соединениям (394 нм) или фосфорсодержащим соединениям (526 нм). Используется в газовой хроматографии. Разновидностью ПФД является пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД), отличающийся тем, что в нём горение пламени происходит не постоянно, а импульсами, то есть вспышками, обычно с частотой 2-4 Гц. Периодический характер пламени позволяет проводить разделение фронтов свечения разных веществ во времени, например, серы на фоне углерода, то есть селективность ППФД значительно выше, чем у ПФД.

**Атомно-эмиссионный детектор (АЭД)** позволяет определять галогенорганические гербициды. В детекторе анализируемое вещество атомизируется в высокоэнергетическом источнике, образовавшиеся возбужденные атомы излучают свет при возвращении в основное состояние. Переход возбужденных атомов в состояние с более низкой энергией сопровождается излучением света. Излучаемый свет с различными длинами волн диспергируется в спектрометре и измеряется посредством фотодиодной матрицы. Каждый химический элемент имеет свой собствен-

ный типичный эмиссионный спектр, в котором эмиссионные линии обычно образуют кластеры с постоянным соотношением интенсивностей внутри кластера. Используется в газовой хроматографии.

**Хемиллюминисцентный детектор.** Как и в случае АЭД, измерение концентрации вещества ведется на основании излучении света возбужденными компонентами. Однако, в отличие от АЭД, при хемиллюминисценции используется свечение возбужденных (энергизованных) молекул, а не атомов. Используется в газовой и жидкостной хроматографии.

**Детектор по теплопроводности (ДТП),** или катарометр является универсальным детектором. В основу работы ДТП положен процесс передачи тепла от нагретого чувствительного элемента к более холодному корпусу детектора за счет теплопроводности газового потока. С изменением состава газового потока меняется его теплопроводность, т.е. количество тепла, отводимое от чувствительного элемента. Это, в свою очередь, приводит к изменению температуры, а, следовательно, и электрического сопротивления чувствительного элемента. В измерительной схеме катарометра возникает сигнал в виде разности потенциалов (напряжения), величина которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества в газе-носителе. Особенностью ДТП, по сравнению с другими детекторами, является необходимость продувки его двумя потоками газа-носителя – по рабочей и сравнительной линии, в каждой из которых помещается два чувствительных элемента. Обе линии равноценны и могут быть как рабочей, так и сравнительной. В сравнительную линию ДТП подается, как правило, «чистый» газ-носитель из сравнительной колонки, в рабочую линию подается поток газа-носителя из рабочей (аналитической) колонки. Таким образом, в ДТП производится сравнение теплопроводностей «чистого» газа-носителя и газа-носителя, содержащего разделенные в рабочей колонке анализируемые вещества. Используется в газовой хроматографии.

**УФ-фотометрический детектор** позволяет проводить определение гербицидов, поглощающих в УФ области спектра. Различные виды этих детекторов являются одними из наиболее распространенных при определении гербицидов методами жидкостной хроматографии. УФ-фотометрические детекторы являются частным случаем фотометрических детекторов с переменной длиной волны 200-700 нм, в основу которых положен закон Бугера-Ламберта-Бэра.

**Флуориметрический детектор** – также является одним из наиболее распространенных детекторов в настоящее время. Принцип его действия использует способность ряда веществ светиться под действием возбуждающего излучения. При этом интенсивность наблюдаемой люминесценции пропорциональна интенсивности возбуждающего света и концентрации вещества.

**Масс-спектрометры** используют различия в отношении масса/заряд ( $m/e$ ) ионизованных атомов или молекул для их разделения. Поэтому масс-спектрометрия может быть использована не только для определения концентрации аналита, но также и для определения химической и структурной информации о молекулах. Обязательными этапами масс-спектрометрии являются: ионизация пробы, разделение ионов в пространстве на основании отношения масса/заряд и измерение количества ионов с определенным отношением масса/заряд.

Среди масс-спектрального оборудования выделяют изотопные масс-спектрометры, предназначенные для высокоточного определения изотопных соотношений элементов и сканирующие масс-спектрометры, предназначенные для исследования структуры органических соединений и определения состава сложных смесей. «Органическая» масс-спектрометрия давно является одним из наиболее мощных методов исследования структуры веществ.

### Иммуноферментные методы определения гербицидов

Иммуноферментный анализ (ИФА) – высокочувствительный иммунологический метод определения, основанный на конкуренции между свободным гербицидом, находящимся в образце, и его конъюгатом с белком, адсорбированным на твердой фазе. К основным преимуществам этого метода относятся простота выполнения, доступность и стабильность реагентов, экспрессность и возможность автоматизации для проведения массовых анализов [Иммуноферментный анализ, 1988].

Процесс иммуноферментного анализа можно условно разбить на три стадии:

- формирование специфического комплекса антиген-антитело;
- введение метки в комплекс антиген-антитело;
- визуализация метки в комплексе антиген-антитело.

В качестве универсальной метки для иммуноанализа в 1971 г. было предложено использовать ферменты [Engvall, Perlmann, 1971; Van Weemen, Schuur, 1971], поэтому сам анализ получил название ELISA (от англ. *Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay* – фермент-зависимый иммуносорбционный анализ).

С точки зрения выполнения ИФА можно разбить на две группы:

- системы, не требующие разделения компонентов (гомогенные методы);
- системы, для которых необходимо разделение компонентов (гетерогенные методы).

В системах, не требующих разделения, ферментативную активность анализируемого раствора измеряют без предварительного разделения меченых лигандов (определяемых веществ) на свободные и связанные с ан-

тителами. При проведении гетерогенного ИФА получают две отдельные фракции меченого лиганда: связанную с антителами и свободную, и только потом измеряют активность этих фракций.

Принцип ИФА без разделения компонентов приведен на рис. 6.

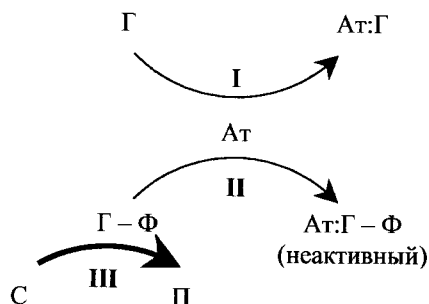


Рисунок 6. Принцип ИФА без разделения компонентов с использованием в качестве метки лиганда, меченого ферментом. Г – свободный гербицид; Ат – антитела; Ат:Г – комплекс гербицида с антителами; Г – Ф – комплекс гербицида с ферментом (конъюгат); С – субстрат; П – продукт [Имуноферментный анализ, 1988].

В заранее приготовленный раствор, содержащий специфические антитела (Ат) к лиганду, в качестве которого выступает гербицид, и комплекс гербицида, ковалентно связанного с ферментной меткой (Г – Ф, конъюгат), вносят исследуемый раствор, содержащий определяемый гербицид (Г). Начинаются две конкурирующие реакции: между гербицидом и антителами (реакция I) и между комплексом гербицида с ферментной меткой и антителами (II). В отсутствие гербицида в испытуемом растворе реакция I не происходит, поэтому в смеси образуется только комплекс Ат:Г – Ф, не обладающий ферментативной активностью, а комплекс Ат:Г отсутствует. Так как комплекс Ат:Г – Ф не обладает ферментативной активностью, а ферментативно активный комплекс Г – Ф полностью превращается в комплекс Ат:Г – Ф, то реакции III (индикаторной) превращения субстрата (С) в продукты (П) не происходит. Если же в испытуемой пробе содержится гербицид, то часть антител расходуется на образование комплекса Ат:Г вследствие чего в растворе остается несвязанный с антителами комплекс Г – Ф, катализирующий образование П. Таким образом, образование П прямо пропорционально содержанию гербицида в образце.

При проведении ИФА с разделением компонентов (гетерогенный анализ) получают две отдельные фракции меченого лиганда (связанную с антителами и свободную), проводят разделение этих фракций, а потом проводят определение активности этих фракций. Физическое разделение

связанной с антителами и свободной фракции является обязательным, так как анализ основан на распределении меченых конъюгатов между этими фракциями. Примером ИФА с разделением компонентов является ингибиторный ИФА (рис. 7).

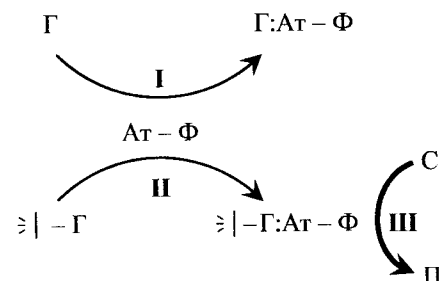


Рисунок 7. Принцип ингибиторного ИФА с разделением компонентов. Г – свободный гербицид; Ат – антитела;  $\ni$  – Г – иммобилизованный гербицид; Г:Ат – Ф – комплекс гербицида с антителами, мечеными ферментом; Ат – Ф – комплекс антител с ферментом; С – субстрат; П – продукт [Имуноферментный анализ, 1988].

В этом методе иммобилизованный гербицид ( $\ni$  – Г) конкурирует с гербицидом анализируемого образца (Г) за присутствующие в постоянной концентрации антитела, меченные ферментом (Ат – Ф) (реакции I и II). Ферментативная активность комплексов  $\ni$  – Г:Ат – Ф обратно пропорциональна концентрации определяемого гербицида (реакция III). В отсутствие гербицида конъюгат Ат – Ф полностью связывается с  $\ni$  – Г, поэтому ферментативная активность иммобилизованной фракции максимальна.

В настоящее время ИФА подходы разработаны для целого ряда гербицидов, включая хлоримурон-этил [Zhao et al., 2006], ацетохлор [Deryabina et al., 2005], бутахлор [Dzantiev et al., 2005], симетрин [Nishi et al., 2005] и др. Предел обнаружения гербицидов методами ИФА составляет единицы-десятки нг/мл.

#### Использование методов биотестирования для количественного определения гербицидов

Несмотря на высокую чувствительность существующих в настоящее время инструментальных методов определения, на основании получаемых данных о содержании гербицидов невозможно предсказать фитотоксичность почвы по отношению к сельскохозяйственным культурам – основному показателю, характеризующему приемлемость технологии и регламента внесения гербицидов. Поэтому для оценки суммарного воздействия

не только используемого гербицида, но также и продуктов его трансформации, следует использовать методы биотестирования.

Список наиболее чувствительных культур для гербицидов различных классов приведен в табл. 18. Как следует из вышеизложенного материала, гербициды обладают различными механизмами действия на растения. При выборе метода биоиндикации конкретного гербицида следует руководствоваться, прежде всего, знанием о механизме его действия. Например, при работе с гербицидами, ингибирующими рост проростков (ингибиторы митоза), оптимальным методом будет использование экспрессного метода проростков или методик с использованием колеоптилей или гипокотилей. Однако очевидно, что указанный метод неприменим при работе с гербицидами, действующими на фотосинтез. Так как для развития фотосинтетического аппарата растениям требуется не менее 10-14 дней, то необходимо проводить лабораторные или вегетационные эксперименты продолжительностью не менее 30-40 дней. Для гормоноподобных гербицидов возможно использование такого «экзотического» тест-отклика как степень искривления (в градусах) побега.

Таблица 18

Сельскохозяйственные культуры, рекомендуемые в качестве индикаторов фитотоксичности почвы, загрязненной гербицидами различных классов [Hager, Refsell, 2008]

Класс гербицидов	Чувствительные культуры
Триазины	Пшелев > Люцерна > Овес > Пшеница > Соя > Сорго > Кукуруза
Трифлуралин	Рожь > Овес > Сорго > Кукуруза > Пшеница > Люцерна > Соя
Имазаквин	Рапс > Люцерна = Кукуруза = Подсолнечник > Сорго > Овес > Пшеница > Соя
Имазетапир	Рапс > Сорго > Подсолнечник > Овес > Пшеница > Кукуруза > Люцерна > Соя
Хлоримурон	Рапс > Люцерна > Подсолнечник > Сорго > Кукуруза > Овес > Пшеница > Соя
Кломазон	Овес = Пшеница = Люцерна > Подсолнечник = Сорго = Кукуруза > Соя

Знания о механизме действия гербицида, кроме того, позволяют наиболее корректно выбрать регистрируемый тест-отклик. Наиболее распространенными показателями обыкновенно являются длина и биомасса растений, так как вне зависимости от механизма действия внесение гербицида приводит к снижению этих показателей. Однако длина и биомасса являются брутто-показателями и в случае, когда необходимо получить более точные данные, возможно использование других тест-откликов.

Например, в случае с гербицидами, ингибирующими фотосинтез, возможно регистрировать токсичность препаратов непосредственно по показателям эффективности фотосинтеза: выделению кислорода, поглощению углекислого газа, флуоресценции. При работе с гербицидами, ингибирующими синтез аминокислот, гербицидную активность можно регистрировать по изменению состава и/или количества белков.

Кроме высших растений, в качестве тест-объектов, можно использовать бактерии, грибы, одноклеточные водоросли [Спиридонов и др., 2004].

## 17. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГЕРБИЦИДОВ

Среди основных экологических проблем, обусловленных применением гербицидов, можно выделить следующие:

- загрязнение сельскохозяйственной продукции гербицидами;
- загрязнение сопредельных сред гербицидами;
- накопление остаточных количеств гербицидов в почве;
- образование устойчивых биотипов сорняков.

### Загрязнение сельскохозяйственной продукции гербицидами

Загрязнение остатками гербицидов сельскохозяйственной продукции представляет прямую опасность для человека. Поэтому выявление закономерностей перехода гербицидов в сельскохозяйственные растения – актуальная задача современной науки. Такой переход гербицидов из почвы в растения, или транслокация, может снижать не только количество получаемого урожая, но и его токсиколого-гигиеническое качество [Лунев, 1992].

При внесении гербицидов путем опрыскивания по вегетации, большая часть гербицида остается на верхних листьях растений (62-94%), тогда как в нижние поступают значительно меньшие его количества (5-24%) [Лунев, 1992].

При поступлении гербицидов в растение из почвы, основными факторами, определяющими этот процесс, являются содержание органического вещества в почве, содержание гербицида в почве, свойства гербицида, вид растения и его фаза роста, а также метеорологические условия в течение вегетационного периода. Водорастворимые гербициды могут поступать в растение быстрее и в большем количестве, чем малорастворимые. Растения, находящиеся на ранних фазах развития, могут поглощать гербицид интенсивнее, чем, на более поздних.

Поступившие в растения гербициды по-разному распределяются в их различных частях и органах. Обычно гербициды накапливаются преимуще-

щественно в листьях и стеблях, тогда как их аккумуляция в репродуктивных органах происходит лишь в случае использования высоких доз или многократных обработок.

Допустимые остатки гербицидов в продуктах питания и фураже строго нормируются и контролируются органами Государственной санитарно-эпидемиологической службой РФ, которые утверждают максимально допустимые уровни (МДУ) содержания гербицидов. В большинстве случаев МДУ для гербицидов составляют 0,05-3,0 мг/кг продукции, в ряде случаев (например, для 2,4-Д в пищевых продуктах, для глифосата в малине и чернике и др.) содержания гербицидов в продукции не допускается.

### Загрязнение сопредельных сред гербицидами

Как уже говорилось выше, большинство гербицидов вносится непосредственно в почву, однако в ряде случаев может происходить миграция гербицидов в сопредельные среды: воздух, грунтовые и поверхностные воды. Возможность поступления в воздух выражена только для летучих гербицидов (например, трифлуралин), поэтому при их использовании обязательна заделка в почву, и загрязнение воздуха обычно не представляет опасности. Для большинства гербицидов основными средами, куда они поступают, являются поверхностные и грунтовые воды.

Основным источником загрязнения рек и водоемов является вынос гербицидов с сельскохозяйственных угодий с водами поверхностного стока и ирригационными водами [Лунев, 1992]. Возможность миграции гербицидов с поверхностным стоком определяется четырьмя основными группами факторов:

- свойства гербицида (персистентность, растворимость, способность сорбироваться почвой и т.д.);
- свойства территории водосбора (влагоемкость почвы, рН, наличие растительности, рельеф и т.д.);
- климатические условия (наличие и величина осадков, время их выпадения и пр.);
- способ применения (дозы внесения, кратность внесения и т.д.).

Указанные факторы определяют и возможность миграции гербицидов в грунтовые воды за счет вертикальной миграции. При этом наиболее часто проблема загрязнения грунтовых и поверхностных вод наблюдается, как правило, при использовании высокоперсистентных препаратов или же препаратов, обладающих высокой подвижностью в почве. Например, существуют данные об обнаружении атразина и трефлана в грунтовых водах, где их концентрации составляли 0,1-74 и 41 мкг/л соответственно [Лунев, 1992]. На территории Финляндии в грунтовых водах в районе земель сельскохозяйственного назначения было обнаружено 17 из применяемых на полях гербицидов в 90% проанализированных образцов,

при этом чаще всего обнаруживаемым гербицидом являлся 2М-4Х, широко применяемый для борьбы с двудольными сорняками и характеризующийся быстрым разложением в почве ( $T_{50} = 14-30$  сут.). Кроме того, в грунтовых водах было также установлено присутствие симазина и атразина, использование которых в Финляндии было прекращено в начале 90-х гг. прошлого века [Mannio et al., 2007].

При определенных метеорологических условиях (приземная температурная инверсия и низкая скорость ветра) в приземном слое атмосферы могут образовываться высокие концентрации пестицидов вследствие их адсорбции на поверхности капелек тумана или почвенной пыли. Возможность вхождения в состав таких «ядовитых туманов» была показана для атразина, симазина, алахлора и ряда других гербицидов [Лунев, 1992].

Кроме того, загрязнение гербицидами сопредельных сред может происходить также при их использовании на землях несельскохозяйственного использования, в частности, на городских почвах и территориях с твердым покрытием [Kristoffersen et al., 2007]. В этом случае дозы внесения гербицидов могут значительно превосходить дозы, рекомендуемые для сельского хозяйства. Кроме того, при обустройстве территорий с твердым покрытием часто предусматривается дополнительный дренаж, что приводит к быстрому вымыванию гербицидов из почвы и их поступлению в грунтовые воды, в том числе предназначенные для питьевых целей. С другой стороны, при ливневых осадках на территориях с твердым покрытием наблюдается быстрое формирование поверхностного стока, что увеличивает вероятность попадания гербицидов в поверхностные воды. Наиболее остро эта проблема стоит для глифосата и производных 2,4-Д, широко используемых на несельскохозяйственных территориях. Это привело к тому, что в ряде стран Европы (Дания, Швеция, Нидерланды) в условиях города для снижения засоренности городских территорий преимущественно используют альтернативные способы борьбы с сорняками, такие как термическую и механическую обработку. Датскими исследователями проведена также оценка возможности использования для этих целей ультрафиолетового облучения. Широкое внедрение альтернативных способов позволило сократить в Дании в период с 1995 по 2007 г. общее внесение пестицидов в городские почвы с 5,1 до 2,8 т по д.в. (доля гербицидов от общего количества используемых пестицидов составляет 80%) [Kristoffersen et al., 2007].

В других Европейских странах, где вопрос использования в качестве питьевых вод поверхностных или грунтовых вод, находящихся непосредственно в городах или прилегающих к ним территориях, стоит не так остро (например, Финляндия, Германия, Латвия), для применения на несельскохозяйственных землях разрешен широкий спектр гербицидов, таких как диурон, флумиоксазин, глюфосинт, глифосат, квинокламин, произ-

водные уксусной и пеларгоновой кислот. В результате, в период с 1996 по 2003 гг. в грунтовых водах Германии обнаружился диурон. Для снижения количества вносимых в почву гербицидов в Германии был разработана система Rotofix, предусматривающая ручное управление и включающая в себя роторный опрыскиватель, расположенный над землей на уровне 20 мм. Использование системы Rotofix позволяет снизить количество вносимого гербицида, например, глифосата, на 75-95% и полностью исключить возможность загрязнения грунтовых вод [Nettmanns et al., 2006].

В целом можно отметить, что снижение риска возможности загрязнения сопредельных сред гербицидами вследствие их применения на площадях несельскохозяйственного использования достигается за счет средств государственного регулирования, таких как запрет на применение гербицидов и расширение спектра альтернативных способов борьбы с сорной растительностью [Kristoffersen et al., 2007].

### Образование устойчивых биотипов сорняков

Гербициды представляют собой один из наиболее эффективных инструментов, используемых для контроля численности сорняков. Их использование значительно возросло в течение последних лет, особенно в странах с развитым сельским хозяйством. Однако в связи с их применением возникает ряд экологических проблем, одна из них – возникновение устойчивых к действию гербицидов популяций сорняков, которые раньше были чувствительны к гербицидам.

**Приобретенная устойчивость** определяется как наследственная способность биотипов растений (как культурных, так и сорных) выживать после применения гербицида, к которому начальная популяция была чувствительна. Следует отличать этот вид устойчивости от **природной устойчивости**, когда определенный вид не контролируется гербицидом вследствие природной невосприимчивости. Примером такой устойчивости является кукуруза, которая не подвергается действию триазинов, так как обладает способностью их разлагать.

Устойчивость к гербициду развивается при длительном или частом использовании гербицида путем селекции (но не мутации!) природного биотипа сорняка, имеющего наследственную способность быть толерантным к гербициду. Устойчивые растения не могут более контролироваться гербицидом даже в повышенных дозах. Так, вегетационные эксперименты показали, что для достижения равной эффективности хлорсульфуоном по отношению к устойчивому биотипу паслена черного гербицид было необходимо применить в дозе, превышающей нормальную в 133 раза!

Первые сообщения о появлении устойчивых сорняков датируются 1952-1957 гг., когда в Канаде появился биотип дикой моркови *Dacus carota* L., устойчивой к действию 2,4-Д. Спустя 10 лет появляются сообще-

ния о появлении в штате Вашингтон (США) устойчивого биотипа крестовника обыкновенного, потерявшего свою чувствительность к симазину. Более детальные исследования показали, что сорняк приобрел устойчивость не только к симазину, но и другим гербицидам триазинового ряда – т.н. перекрестная устойчивость. С тех пор сообщения об устойчивых сорняках появляются практически ежегодно. В ряде стран это приводит к отказу от использования определенных гербицидов. Так, в Венгрии отказались от применения триазинов (исключение составляют их смеси с другими гербицидами) в связи с тем, что 75% пахотной территории страны было засорено устойчивыми биотипами щиряцы.

Появление устойчивого биотипа может происходить достаточно быстро. В многолетних опытах с хлорсульфуоном было показано, что если изначально в популяции было всего 1 нечувствительное к гербициду растение на миллион (0,001%), то через 5 лет применения гербицида количество устойчивых к этому гербициду растений в популяции возросло до 60,5%. Таким образом, часто бывает достаточно всего нескольких лет, чтобы на поле развилась популяция устойчивых сорняков.

Несмотря на то, что количество устойчивых биотипов растений к гербицидам к настоящему времени достигло значительных размеров и непрерывно возрастает, ситуация еще не является катастрофической. К 2009 г. (по данным <http://www.weedscience.org>) обнаружено 323 устойчивых биотипа сорных растений, принадлежащих к 187 видам (112 двудольных и 75 однодольных).

### Факторы, влияющие на появление устойчивых биотипов сорняков

Среди факторов, определяющих селекцию биотипов, устойчивых к гербицидам, можно выделить следующие:

- давление отбора;
- устойчивость гербицида в почве;
- механизм действия гербицида;
- биологические особенности сорняка;
- использование гербицидов с одним механизмом действия;
- многократное применение гербицида в течение одного вегетационного сезона;
- использование гербицидов в течение нескольких сезонов подряд (более 2 лет);
- использование гербицидов без применения других способов контроля засоренности.

**Давление отбора.** В случае, если ген устойчивости присутствовал в популяции сорняков еще до первого применения гербицида, то чем больше давление отбора (т.е. непосредственная гибель после применения гербицида), тем больше вероятность возникновения устойчивой популяции.

Это объясняется тем, что в этом случае именно растения, обладающие устойчивостью к гербициду смогут дать потомство; при этом численность устойчивых растений в данной популяции сорняков будет преобладать над численностью чувствительных растений.

**Устойчивость гербицида в почве.** Гербициды с длительным действием оказывают селекционное давление в течение более длительного времени, чем гербициды, быстро теряющие свою активность. В случае, когда гербицид не является персистентным, благодаря банку сорняков в почве возможно уменьшение вероятности разрастания устойчивого биотипа. Следует отметить, однако, что даже для гербицидов, теряющих свою гербицидную активность в почве мгновенно, возможно возникновение устойчивых биотипов. Например, первый биотип сорняка, устойчивый к бипиридилам, был обнаружен в 1980 г, в 2002 г. таких биотипов насчитывалось уже 23.

**Механизм действия гербицида.** Наибольший риск возникновения устойчивых биотипов существует к гербицидам, подвляющим синтез аминокислот и жиров, на следующем месте находятся ингибиторы ФСII. К настоящему времени задокументировано 93 биотипа сорняков, устойчивых к различным АЛС-ингибиторам, 35 – к ингибиторам синтеза жиров, 65 – к ингибиторам фотосинтеза. При этом период применения ингибиторов АЛС и ацетил КоЭ карбоксилазы составляет около 20 лет, а ингибиторов фотосинтеза – более 30. В то же время количество биотипов, устойчивых к действию гормоноподобных гербицидов, применяющихся уже более 50 лет, не превышает 24.

В настоящее время была предложена следующая классификация гербицидов по риску возникновения устойчивых к ним биотипов сорняков [Dellow et al., 1996] по величине риска возникновения устойчивых биотипов сорняков:

*Группа высокого риска.* В эту группу входят:

- ингибиторы синтеза жиров (арилоксифеноксипропионаты, циклогександионы);
- ингибиторы синтеза аминокислот (сульфонилмочевины, имидазолиноны).

*Группа среднего риска* включает в себя:

- ингибиторы ФСII (триазины, триазины, нитрилы, пиридазины);
- ингибиторы формирования микротрубочек (динитроанилины, бензойная кислота)
- ингибиторы митоза (карбаматы, фосфорорганические)
- ингибиторы синтеза каротиноидов (триазолы, пиридазины)
- ингибиторы протопорфириноген оксидазы (дифенилэферы, оксадиазолы)

К группе низкого риска относятся:

- разобщители клеточного деления (феноксисоединения, бензойная кислота, пиридины)
- гербициды с несколькими механизмами действия (амиды, карбаматы, бензофураны, нитрилы)
- ингибиторы ФСI (бипиридины)
- ингибиторы ЕПШФ синтазы и глутамин синтазы (производные фосфоновой кислоты).

**Биологические особенности сорняка.** Некоторые биологические особенности могут привести к замедлению скорости появления устойчивых биотипов. Например, в случае с сорняками, образующими значительное количество семян, даже несколько случайно выживших чувствительных к гербициду растений могут дать количество семян, достаточное для выживания популяции и «разбавление» популяции устойчивых к гербициду сорняков. Другим немаловажным фактором является конкурентоспособность устойчивого биотипа сорняков. Обычно конкурентоспособность устойчивого к гербициду биотипа ниже, чем у чувствительного. Это связано с тем, что когда ген, ответственный за устойчивость, замещает другой, ответственный за чувствительность, новое растение менее конкурентоспособно, так как обладает определенными недостатками по сравнению с исходным растением. Этот недостаток позволяет сохранить популяцию устойчивого биотипа на достаточно низком уровне, т.е. при отсутствии селективного отбора (внесение гербицида), количество чувствительных растений преобладает. Продолжительность жизни сорняка: риск появления устойчивых биотипов среди однолетних сорняков значительно выше, чем у многолетних). В настоящее время к сорнякам, для которых риск возникновения устойчивых биотипов наиболее высок, относятся:

- плевел жесткий *Lolium rigidum* Gaudin.,
- овсюг пустой *Avena fatua* L.,
- щирица запрокинутая *Amaranthus retroflexus* L.,
- марь белая *Chenopodium album* L.,
- щетинник зеленый *Setaria viridis* (L.) Beauv.,
- ежовник куриное просо *Echinochloa crus-galii* (L.) P. Beauv.

#### **Биохимические основы устойчивости к гербицидам**

Отличия во всех трех процессах, составляющих действие гербицида – поглощение, перемещение, метаболизм – могут являться причиной устойчивости растения к гербициду.

**Поглощение.** Форма и поверхность листьев злаковых сорняков принципиально отличается от таковой двудольных. Так, они часто плохо



смачиваются, что приводит к тому, что гербицид не поглощается растением. В результате повреждения растения гербицидом не происходит.

**Перемещение.** Описан случай, когда растения потеряли чувствительность к бипиридилу параквату благодаря затрудненному перемещению гербицида с поверхности листа к месту действия, т.к. гербицид адсорбировался в ксилеме (т.е. паракват не достигал места действия).

**Метаболизм.** Известен случай, когда устойчивость к растениям возникла благодаря наличию в растении системы быстрого разложения (канатник, или китайский джут *Abutilon theophrasti* Medic.). Ряд биотипов сорняков был устойчив к действию параквата, т.к. растения содержали повышенные количества энзимов, способных тушить свободные радикалы.

Однако в большинстве случаев причиной устойчивости является изменение в месте связывания гербицида. Например, в случае с триазинами, замена одной аминокислоты (серина на глицин) в белке D1, связываемым с триазином, предотвращает образование комплекса с триазином и является причиной устойчивости растений.

#### **Предотвращение образования устойчивых биотипов сорняков**

Образование устойчивых биотипов – серьезная экологическая проблема, возникающая при неправильном использовании гербицидов. Поэтому необходимо предпринимать ряд мер, способствующих снижению риска возникновения устойчивых биотипов сорняков. Этот комплекс мер включает в себя:

- Проведение исследований, направленных на обнаружение устойчивых биотипов.
- Использование гербицидов только в случае необходимости.
- Проведение ротации гербицидов, используя гербициды различного механизма действия.
- Использование смеси гербицидов различного механизма действия.
- Уничтожение выживших после химической прополки сорняков.
- Использование альтернативных способов борьбы с сорняками.

#### **Накопление остаточных количеств в почве**

Накопление гербицидных остатков в почве вследствие их персистентности – один из основных недостатков химического метода контроля засоренности. Наиболее ярко эта проблема была выражена для высокоустойчивых гербицидов, обладающих временами полураспада в почве более 180 сут. Несмотря на то, что в настоящее время гербициды с такой высокой почвенной устойчивостью (сим-триазины, мочевины) не применяются, даже для мало- и среднеустойчивых гербицидов (сульфонилмочевины, имидазолиноны) зафиксированы случаи фитотоксичности почвы по

отношению к культуре, высеваемой на следующий год после внесения гербицида.

Для предотвращения возможного загрязнения почв гербицидами в настоящее время рекомендуются следующие предупредительные меры:

1. Строгое соблюдение регламентов применения препаратов (норма расхода, сроки, технология внесения).
2. Совершенствование ассортимента гербицидов – применение менее опасных, с низкой степенью токсичности препаратов, замена персистентных гербицидов на быстро разлагающиеся в почве.
3. Чередование гербицидов различных по длительности токсического действия и механизмам действия на сорные растения.
4. Совершенствование технологии внесения (ленточное, точечное внесение и др.).
5. Правильное обустройство мест заправки, мойки и стоянок опрыскивателей; строгое соблюдение мер безопасности при транспортировке и хранении гербицидов.
6. Контроль над остаточными количествами гербицидов в почве и сельскохозяйственной продукции.
7. Применение интегрированных систем защиты растений, предусматривающих сочетание химических и агротехнических мер борьбы с сорняками.
8. Повышение квалификации специалистов по защите растений и охране окружающей среды от загрязнения.

Несоблюдение указанных мер (завышение норм расхода, использование неисправных опрыскивателей, учет погодных условий и рельефа местности и др.) при применении гербицидов может приводить к загрязнению почв. В результате, повреждение культурных растений, возделываемых на поле, где применялись гербициды, может происходить через один или более вегетационных периодов после непосредственного их внесения. Описанное явление обусловило возникновение проблемы детоксикации остаточных количеств гербицидов, которая по мере возрастания масштаба и ассортимента применяемых гербицидов приобретает все большую актуальность и важность. Решение данной проблемы требует интенсивного поиска эффективных и надежных способов детоксикации почвы, которые позволили бы устранить фитотоксичность гербицидных остатков. При этом результативность такого поиска будет во многом определяться уровнем знаний о процессах миграции, трансформации гербицидов в почвенной среде и их возможных способах поступления в растения.

## 18. СНИЖЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ОСТАТКОВ ГЕРБИЦИДОВ В ПОЧВЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГЕРБИЦИДАМИ ПОЧВ

Несоблюдение правильного регламента внесения гербицидов может приводить к загрязнению почв, что вызывает повреждение последующих культур севооборота на поле, где применялись гербициды. Поэтому в ряде случаев остро стоит проблема снижения отрицательного влияния остатков гербицидов в почве и восстановление загрязненных гербицидами почв. Указанная проблема может решаться как путем защиты культурных растений от отрицательного действия гербицидов, так и с помощью снижения концентрации свободного гербицида в пахотном слое.

Проведение защиты культурных растений может предусматривать следующий комплекс мероприятий:

1. Применение антидотов – химических соединений, способных обезвреживать попавшие в растения токсические вещества.
2. Инкрустация семян культурных растений комплексными полифункциональными препаратами (копранги), содержащих набор фунгицидов, инсектицидов, физиологически активных веществ и антидотов. Антидоты добавляются для предотвращения фитотоксического действия остатков гербицидов на семена и проростки культурных растений.
3. Правильный подбор культур севооборота, размещение на загрязненных участках культурных растений, устойчивых к данному гербициду.

Начиная с 1962 г., когда Гофманом было впервые установлено, что при обработке семян некоторыми веществами наблюдается повышение устойчивости пшеницы к гербициду барбан [Спиридонов и др., 2009], выявлено большое количество соединений с антидотной активностью, избирательно уменьшающих токсичность некоторых гербицидов для ряда культурных растений. Практическое применение в нашей стране в качестве антидотов нашли такие препараты как комплексный копранг, содержащий ангидрид 1,8-нафталин дикарбоновой кислоты и предназначенный для снижения токсичности таких гербицидов как глин, трефлан, пенитран, симазин.

Согласно Спиридонову и др. [2009], антидоты можно классифицировать на основе их химического строения (табл. 19).

Единого механизма действия антидотов не существует. Он определяется как химической природой антидота (т.е. его способностью вступать во взаимодействие с гербицидом), так и физическим состоянием растений, прямым или косвенным влиянием биотических и абиотических факторов на протекающие биохимические процессы. Например, показано, что наф-

талевый ангидрид может снижать активность гормоноподобных гербицидов за счет воздействия на другие растительные гормоны. С другой стороны, в присутствии нафталевого ангидрида в ряде случаев происходит восстановление биосинтеза липидов, подавленного тиокарбаматными гербицидами и, кроме того, может происходить усиление разложения ряда гербицидов в растениях [Спиридонов и др., 2009].

Таблица 19

Классификация и некоторые примеры гербицидных антидотов

Примеры антидотов	Примеры гербицидов
<i>Амиды</i>	
Препарат 28788 (диаллиламид дихлоруксусной кислоты)	Тиокарбаматы
N-дихлорацетил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин	Ацетанилиды
Дихлорацетиламинооксазолидины	Арилоксиалканкарбоновые кислоты Триазины Хлорацетанилиды
Дихлорацетамиды	Хлорсульфурон Имазетапир
N-дихлорацетилированные оксазины	Метазахлор
N-дихлорацетил-5,5-диметилизоксазолидин	Карбаматы
N-дихлорацетил-5-метилизоксазолидин	Тиокарбаматы
Фурилазол (RS)-2,2,-диметил-5-(2-фурил)-3-дихлорацетил-оксазолидин	Сульфонилмочевины Имидазолиноны Хлорацетанилиды
Дихлорацетилпиперидины	Карбаматы Хлорацетанилиды
AD-67 N-ацетил-5,5-пентаметиленоксазолидин	Тиокарбаматы Хлорацетанилиды
Бензилалкиламида дихлоруксусной кислоты	Хлорацетанилиды
<i>Производные карбоновых кислот и карбонильные соединения</i>	
3,5-бис-(трифторметил)фенокси карбоновая кислота и ее производные	Тиокарбаматы
Нафталевый ангидрид и его производные	Сульфонилмочевины
Нафталинкарбоновые кислоты	Сим-триазины

Таблица 19 (продолжение)

Примеры антидотов	Примеры гербицидов
<i>Производные гидроксилamina</i>	
	Оксимы
	Сим-триазины
	Тиокарбаматы
	Производные мочевины
	Арилоксиалканкарбоновые кислоты
	Эфиры оксимов
	Хлорацетанилиды
<i>Гетероциклические соединения</i>	
Замещенные оксазолы	Триазинов
	Тиокарбаматы
	Производные мочевины
	Хлорацетанилиды
Ацилированные производные тиазола	Тиокарбаматы
Производные оксазолидонов и тиазолидинов	Тиокарбаматы
Производные пиразола	2,4-Д
	Дикамба
	Просульфокarb
	Цианазин
Производные хинолина	Сульфонилмочевины
	Арилоксиалканкарбоновые кислоты
	Карбаматы
	Ацетанлиды
<i>Сульфокислоты</i>	
Сульфозэфиры	Тиокарбамат
Сульфамиды	Тиокарбаматы
	2,4-Д
	Атразин
	Сульфонилмочевины
<i>Другие</i>	
Производные гуанидина	Тиокарбаматы
Галоидалкилкарбониламино-1,3-диоксаны	Тиокарбаматы
	Хлорацетанилиды
2-аминопироды и бензоилпироны	Арилоксиалканкарбоновые кислоты
Брассинолиды	Триазины
	Хлорацетанилиды

Антидоты хлорацетамидных гербицидов активизируют в растениях биосинтез фермента глутатионтрансферазы, участвующего в разложении хлорацетамидных и тиокарбаматных гербицидов. Аналогичным механизмом действия обладают также и малеинамиды – антидоты тиокарбаматных гербицидов.

Основными способами применения антидотов являются:

- обработка семян;
- внесение в почву во время или перед посевом;
- дождевое опрыскивание посевов;
- опрыскивание культуры во время вегетации.

Следует отметить, что наиболее перспективным с экономической точки зрения является применение антидотов в смеси с гербицидами. Введение антидота в гербицидный препарат позволяет снизить токсичность гербицида по отношению к культурному растению при сохранении гербицидной активности на сорную растительность.

Наряду с антидотами для защиты растений от негативного воздействия стрессовых факторов окружающей среды, в том числе присутствия гербицидов, применяют вещества, стимулирующие адаптивные возможности растений – индукторы устойчивости. В настоящее время в списки разрешенных к применению на территории РФ включено более 60 наименований препаратов, обладающих иммуномодулирующим, антистрессовым и росторегулирующим действием [Спиридонов и др., 2009]. Ряд препаратов (бион, циркон, хитозан, иммуноцитифит и др.) уже нашли свое практическое применение. Исследования по поиску новых индукторов устойчивости продолжаются в нашей стране и за рубежом.

Для снижения концентрации свободного гербицида в пахотном слое рекомендуется проводить следующие мероприятия:

1. Внесение высоких доз органических удобрений, торфа и других органических материалов с высокой степенью поглотительной способности.
2. Применение активированных углей (АУ), цеолитов и препаратов на их основе.
3. Использование химических соединений, являющихся катализаторами или индукторами различных процессов разложения гербицидов.
4. Глубокая вспашка с оборотом пласта, снижающая концентрацию остатков гербицидов в пахотном слое.
5. Проведение промывных поливов на загрязненных участках; особое внимание в этом случае должно уделяться мерам, направленным на предотвращение загрязнения грунтовых вод.

Среди указанных способов по восстановлению загрязненных гербицидами почв путем снижения концентрации последних наиболее распространенными и доступными являются методы, основанные на внесении различных сорбентов. Многочисленными исследователями доказана эффективность использования с этой целью АУ, цеолитов, торфов, и сорбентов на их основе. Спиридонов с соавт. [2000] показали, что разработанные ими сорбенты-детоксиканты Агросорб-1Г (препарат на основе чистого промышленного АУ) и Агросорб ЦГ (препарат аналогичного типа с включением в его состав цеолита) в дозах 100-200 кг/га эффективно восстанавливали плодородие дерново-подзолистых почв, загрязненных остатками гербицидов различных классов (хлорсульфурон, имазетапир, дикамба, трифлуралин, ацетохлор).

В трехлетних опытах кафедры земледелия МГУ [Пильщикова и др., 1991] на дерново-подзолистой почве на вариантах, где для имитации загрязнения почвы был внесен симазин в дозе 1 кг/га, часть растений белокочанной капусты полностью погибла, уцелевшие растения имели угнетенный вид и мелкие кочаны. Урожай на этих вариантах колебался в пределах 140-154 ц/га, в то время как на контроле урожай достигал 386-441 ц/га. Внесение АУ в дозе 100-200 кг/га полностью снимало токсическое действие симазина и приводило к повышению урожая капусты до 398-446 ц/га. При этом концентрация симазина в почве была примерно одинакова на вариантах без АУ и с его внесением, т.е. уровень токсичности симазина уменьшался за счет его сорбции АУ, а не разложения гербицида.

В лабораторных и полевых опытах [Старостина, Лебедева, 1994] было изучена возможность использования природных цеолитов для детоксикации почв, загрязненных атразином, симaziном и пропазином. Установлено, что цеолит обладает высокой сорбционной способностью: 83-93% от общего количества сорбированных триазинов закрепляется цеолитом и становится недоступным для растений. Внесение 10-20 т цеолита на дерново-подзолистой почве обеспечивало защиту чувствительных культурных растений при достаточно высоком содержании триазинов в почве (1 кг/га). Использование цеолита для детоксикации почв ограничено необходимостью внесения высоких доз и дороговизной перевозок. Однако на полях вблизи цеолитных месторождений, а также на небольших особо ценных участках (сады, питомники) использование цеолита для восстановления плодородия загрязненных почв вполне возможно.

Была исследована возможность использования различных торфов для восстановления почв, загрязненных атразином и хлорсульфуроном [Филиппова и др., 1997]. Торф вносили в дозах от 10 до 80 т/га. Было показано, что при концентрациях гербицидов, вызывающих снижение биомассы тест-культуры не более чем на 20%, внесение торфа в дозе 40 т/га приво-

дит к полному снятию токсического эффекта гербицидов. Для атразина было установлено, что даже при его экстремально высоких концентрациях (снижение биомассы растений в варианте с внесением гербицида составляло 80% по сравнению с контролем), его токсическое действие может быть полностью нивелировано путем внесения торфа в дозе 80 т/га. На основании проведенных экспериментов были выявлены свойства торфов, определяющие их детоксицирующую способность по отношению к изученным гербицидам. Было показано, что для детоксикации почв, загрязненных атразином и хлорсульфуроном, предпочтительнее использовать торфа высокой степени разложения (более 50%) с низким содержанием зольных элементов (менее 10%). При этом инактивация атразина более интенсивно происходит при внесении кислых торфов, что объясняется, по-видимому, оптимизацией условий для связывания и разложения атразина при снижении уровня pH в почве. При проведении детоксикации почв, загрязненных хлорсульфуроном, следует использовать более влажные торфа с целью улучшения условий для физической адсорбции хлорсульфурана поверхностью торфа.

Возможность использования препарата активированных гумусовых кислот (АГК) – продажного препарата гумусовых кислот угля («Спецбиотех», Москва) исследовали на примере гербицидов атразина и диурона на трех дерново-подзолистых почвах, различающихся главным образом содержанием органического вещества и pH [Холодов, 1998; Куликова, 1999]. Результаты экспериментов показали, что дозы препарата 100-150 мг/кг почвы приводили к практически полному снятию токсического эффекта атразина и диурона на всех почвах. Исключение составила дерново-подзолистая пахотная почва, характеризующаяся щелочной реакцией почвенного раствора. В условиях этой почвы наблюдали лишь незначительное снижение уровня токсичности диурона. По-видимому, это связано с тем, что степень связывания диурона с гумусовыми кислотами существенно снижается при повышении pH среды. Необходимо также отметить, что наименьшая эффективность препарата АГК как детоксиканта атразина отмечалась на дерново-подзолистой почве с максимальным содержанием органического вещества. Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что внесение препарата АГК способствует снижению уровня токсичности атразина и диурона, однако величина наблюдаемого эффекта детоксикации может в существенной степени зависеть от почвенных условий, прежде всего, от исходного содержания органического вещества и pH почвы.

В связи с тем, что вопрос о дальнейших превращениях обратимо связанных токсикантов в природе до сих пор остается нерешенным, чрезвычайно перспективным являются методы, направленные на усиление процесса разрушения гербицидов или их ковалентное связывание с органиче-

ским веществом почв с потерей химической индивидуальности и полной инактивацией. Существуют данные, что различные ксенобиотики, имеющие в своем составе ароматические соединения, могут включаться в структуру гумуса по механизму окислительного связывания [Bollag, Mayers, 1992] – одному из наиболее важных процессов гумусообразования [Кононова, 1963; Орлов, 1990]. Этот процесс катализируется ферментами-оксидоредуктазами пероксидазой и полифенолоксидазой [Гулько, Хазиев, 1992]. Таким образом, внося в почву вещества, являющиеся субстратами для оксидоредуктаз, можно ускорить процесс вовлечения ряда гербицидов в окислительное связывание. Это предположение было подтверждено исследованной возможностью использования пирокатехина, являющегося субстратом одновременно для пероксидазы и полифенолоксидазы [Berry, Boyd, 1985], для детоксикации дерново-подзолистой почвы, загрязненной диуроном [Холодов и др., 1998]. Результаты экспериментов показали, что внесение пирокатехина в дозе 1,65 мг/г почвы, снимает токсическое действие диурина в дозе 0,2 кг/га. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что данный способ детоксикации является перспективным и нуждается в дальнейшей разработке.

Наряду с внесением субстратов оксидоредуктаз, другим перспективным направлением разработки способов восстановления загрязненных гербицидами почв является использование самих ферментов или их продуцентов. Основными продуцентами оксидоредуктаз в природе являются базидиальные грибы, синтезирующие множество внеклеточных ферментов, принимающих участие в процессе модификации и разрушения как природных устойчивых полимеров (лигнин, целлюлоза), так и ксенобиотиков, в том числе, гербицидов. Наиболее важными из синтезируемых базидиальными грибами ферментов являются две гемсодержащие пероксидазы: лигниназа (диарилпропаноксигеназа, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-зависимая оксигеназа, лигнинпероксидаза, ЛП, КФ 1.11.1.14) и марганецпероксидаза (MnП, КФ 1.11.1.13), которые катализируют одноэлектронное окисление различных ароматических субстратов, и одна «голубая» медьсодержащая оксидаза – лакказа (КФ 1.10.3.2, п-дифенол:кислород-оксидоредуктаза) [Головлева, Леонтьевский, 1990].

К настоящему моменту установлен высокий деградационный потенциал по отношению к пестицидам таких базидиальных грибов как *Lentinula edodes*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus pulmonarius*, *Trametes versicolor* и ряда других, что делает эти микроорганизмы весьма перспективными для использования в технологиях биорекультивации. Кроме базидиальных грибов, способность интенсивно разлагать широкий круг ксенобиотиков показана также для аскомицетов родов *Aspergillus*, *Penicillium* и *Trichoderma*. Например, в работе [Colla et al., 2008] продемонстрирована возможность восстановления с использованием этих грибов почв, загрязненных триазиновыми гербицидами.

Таким образом, используя существующие методы восстановления почв можно снизить или полностью устранить негативное действие гербицидов для последующих культур севооборота и предотвратить поступление токсикантов в сельскохозяйственную продукцию. Однако очевидно, что оптимальным решением проблемы загрязнения почв гербицидами является их грамотное применение, позволяющее избежать отрицательных последствий для окружающей среды. С этой точки зрения наиболее перспективным является их точечное применение, предусматривающее дифференцированное внесение с учетом уровня засоренности конкретного участка посевов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Агропромышленный комплекс России в 2007 г. 2008. Основные показатели АПК по РФ. М.
- Бадюгин И.С., Каратай Ш.С., Константинова Т.К. 2006. Экстремальная токсикология. М.: ГЭОТАР-Медиа.
- Боговик И.В. 1949. К вопросу о биологическом методе борьбы с щетинником сизым. Ученые записки Львовского государственного университета, серия биологическая, XVI(5):67-75. (на украинском языке).
- Бондаренко Н.В. 1988. Биометод в интегрированной защите растений от вредителей и болезней. Сельскохозяйственная биология, 3:112-116.
- Витязев В.Г., Макаров И.Б. 1991. Общее земледелие: М.: МГУ, 288 с.
- Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. 1999. Методические указания МУ 2.1.7.730-99. 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Минздрав России, Москва.
- Головлева Л.А., Леонтьевский А.А. 1990. Биодegradация лигнина. В кн.: Успехи микробиологии. М.: Наука. Т. 24, с. 128-156.
- ГОСТ 16265-89. 1990. Земледелие. Термины и определения. Государственный стандарт СССР по управлению качеством продукции и стандартам. М.: Издательство стандартов.
- Гулько А.Е., Хазиев Ф.Х. 1992. Фенолоксидазы почв: продуцирование, иммобилизация, активность. Почвоведение. 11:55-67.
- Дмитриев Е.А. 1983. Закономерности пространственной неоднородности состава и свойств почв: Автореф. дис... докт. биол. наук. Москва, 1983. 51с.
- Захаренко В.А. 1990. Гербициды. М.: Агропромиздат, 240 с.
- Захаренко В.А. 2000. Состояние и задачи научного обеспечения гербологии в XXI веке. В сб.: «Состояние и развитие гербологии на пороге XXI столетия». Второе Международное научно-производственное совещание, Голицино, ВНИИФ, 17-20 июля 2000 г., с. 300-321.

- Иммуноферментный анализ. 1988. Под ред. Т. Нго и Г. Ленхоффа. М.: Мир. 446 с.
- Келдербенк А. 1993. Распространение и роль связанных почвой остатков пестицидов. В сб. «Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикологии». М.: Мир. С. 84-117.
- Киселев А.Н. 1971. Сорные растения и меры борьбы с ними. М.: Колос, 109 с.
- Комаровский В. 2007. Сорняк: друг или враг? Журнал «Директор». Апрель 2007.
- Кононова М.М. 1963. Органическое вещество почвы. М.: Изд-во МГУ. 55 с.
- Корсмо Э. 1933. Сорные растения современного земледелия. Биологические и практические исследования. М., 411 с.
- Крафтс А., Робинс У. 1964. Химическая борьба с сорняками. М.: Колос. 456 с.
- Куликова Н.А. 1999. Связывающая способность и детоксицирующие свойства гумусовых кислот по отношению к атразину: Автореф. дис... канд. биол. наук. Москва, 26 с.
- Лебедева Г.Ф., Агапов В.И., Благовещенский Ю.Н., Самсонова В.П. 1990. Гербициды и почва (экологические аспекты применения гербицидов). М.: Изд. МГУ, 208 с.
- Лебедева Г.Ф., Шустрова З.А. 1971. Поведение триазинов в почве. В: «МГУ – сельскому хозяйству». М., с. 160-163.
- Лунев М.И. 1992. Пестициды и охрана агрофитоценозов. М.: Колос. 268 с.
- Методические указания по использованию метода биоиндикации для оценки остаточных количеств гербицидов в почве и их фитотоксичности. 1988. М.: Госагропром РСФСР.
- Овчинникова М.Ф. 1987. Химия гербицидов в почве. Учебное пособие. М.: Изд. МГУ, 109 с.
- Орлов В.И., Аратский А.А. 1997. Жидкостная хроматография. Теоретические основы. Дзержинск: НТК «Синтеко». 41 с.
- Орлов Д.С. 1990. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ. 325 с.
- Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве. Утв. Минздравом СССР 19.11.1991. № 6229-91. (недействующий).
- Пильщикова Н.А., Лебедева Г.Ф., Агапов В.И. 1991. Использование активированного угля для защиты чувствительных культур от действия гербицидов. Вест. Моск. ун-та, сер. Почвоведение. 1:73-77.
- Практикум по агрохимии. 1989. Под ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во Моск. Ун-та. 304 с.

- Радов А.С., Пустовой И.В., Корольков А.В. 1965. Практикум по агрохимии. М.: Колос. 375 с.
- Рекомендации по применению имидазолиновых гербицидов на посевах зернобобовых культур в России. 2003. Научно-техническая информация ВНИИФ. ЗАО БАСФ, Россия. 95с.
- Селиванова Л.В. 2008. Система обеспечения безопасного оборота пестицидов в Российской Федерации. М.: ООО Изд-во Агрорус, 84 с.
- Слободянюк В.М., Крыцына В.И. 2005. Применение пестицидов. Год 2003-й. Защита и карантин растений. 6:12.
- Сметник А.А., Спиридонов Ю.Я., Шеин Е.В. 2005. Миграция пестицидов в почве. М.:РАСХН-ВНИИФ, 336 с.
- Соколов М.С., Галиулин Р.В. 1987. Микробиологическое самоочищение почвы от пестицидов. Обзорная информация ВНИИГЭИАК. М., 52 с.
- Спиридонов Ю.Я., Ларина Г.Е., Шестаков В.Г. 2004. Методическое руководство по изучению гербицидов, применяемых в растениеводстве. Голицыно, РАСХН-ВНИИФ, 243 с.
- Спиридонов Ю.Я., Хохлов П.С., Шестаков В.Г. 2009. Антидоты гербицидов. Агрохимия, 2009, 5, 81-91.
- Спиридонов Ю.Я., Шестаков В.Г., Спиридонова Г.С., Мухин В.М. 2000. Эффективный и экологически безопасный способ восстановления плодородия почв, загрязненных остатками пестицидов и другими поллютантами. Мат. второго Всерос. научно-производ. совещания «Состояние и развитие гербологии на пороге XXI столетия». Голицыно, с. 266-273.
- Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2009 год (полностью соответствует «Государственному каталогу пестицидов и агрохимикатов разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2009 год»). 2009. Ежегодник. Вып. 13. М.: ООО «Издательство Агрорус».
- Старостина И.А., Лебедева Г.Ф. 1994. Перспективы использования цеолитов для защиты чувствительных культур от токсического действия триазинов. Вест. Моск. ун-та, сер. Почвоведение. 1:37-40.
- Тинсли И. 1982. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 281 с.
- Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов. 1980. М.: Минздрав СССР.
- Физиология растений: учебник для студ. вузов. 2007. М.: Издательский центр «Академия». 640 с.
- Филиппова О.И., Перминова И.И., Лебедева Г.Ф. 1997. Взаимосвязь химического состава торфа и его детоксицирующих свойств по отно-

- шению к хлорсульфону. Вест. Моск. ун-та, серия Почвоведение. 4:37-41.
- Хижняк П.А., Бегляров Г.А., Стативкин В.Г., Никифоров А.М. 1971. Химическая и биологическая защита растений, М.: Колос, 215 с.
- Холодов В.А., Куликова Н.А., Лебедева Г.Ф., Перминова И.В. 1998. Детоксикация загрязненных диуроном почв. Докл. всерос. научной конф. «Микробиология почв и земледелие». Санкт-Петербург. с. 110.
- Чканников Д.И., Соколов М.С..1973. Гербицидное действие 2,4-Д и других галоидфеноксикислот. М.: Издательство «Наука», 213 с.
- Шейн Е.В. 2005. Курс физики почв: учебник. М.: Изд-во МГУ, 432 с.
- Berry L.F., Boyd S.A. 1985. Decontamination of soil through enhanced formation of bound residues. *Environ. Sci. Technol.* 19:1132-1133.
- Blackman G.E. 1950. Selective toxicity and the development of selective weed killers. *Jour. Roy. Soc. Arts*, 98:500-517.
- Bollag J.-M., Mayers C. 1992. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. *Sci. Total Environ.* 117/118:357-366.
- Bolly H.L. 1908. Weed control by means of chemical sprays. *N. Dak. Agr. Exp. Sta. Bull.*, 80:541-574.
- Capriel P., Haisch A., Khan S.U. 1985. Distribution and nature of bound (non-extractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after herbicide application. *J. Agric. Food Chem.* 33:567-569.
- Charudattan R. 2001. Biological control of weeds by means of plant pathogens: Significance for integrated weed management in modern agro-ecology. *BioControl*, 46:229-260.
- Cochran W.G. 1977. *Sampling Techniques*. John Wiley & Sons Inc, 428 p.
- Colla L.M., Primaz A.L., de Lima M., Bertolin T.E., Costa J.A.V. 2008. Isolation and screening of fungi to bioremediation from triazine herbicide contaminated soil. *Ciencia e agrotecnologia*, 32(3):809-813.
- Day M.D., Naser S. 2000. Factors influencing the biological control of *Lantana camara* in Australia and South Africa. *Proceedings of the X International Symposium on Biological Control of Weeds*, 4-14 July 1999, Montana State University, Bozeman, Montana, USA., pp. 897-908.
- Dec J., Bollag J.-M. 2001. Use of enzymes in bioremediation. In: *Pesticide Bio-transformation in Plants and Microorganisms: Similarities and Divergences*. ACS Symposium Series 777, J.C. Hall, R.E. Hoagland and R.M. Zablotowicz, eds., American Chemical Society, Washington, DC. p. 182-193.
- Dellow J.J., Incerti M., Britton R., and Bishop A. 1996. Herbicide Resistance extension strategy for the South Eastern wheat belt of New South Wales, Australia. *Proc. Second International Weed Control Congress, Copenhagen*. 1: 487-492.

Отредактировал и опубликовал на сайте : PRESSI (HERSON)

- Deryabina M.A., Yakovleva Y.N., Popova V.A., Eremin S.A. 2005. Determination of the herbicide acetochlor by fluorescence polarization immunoassay. *Journal of analytical chemistry*. 60(1):80-85.
- Dzantiev B.B., Byzova N.A., Zherdev A.V., Hennion M.C. 2005. Rapid polyelectrolyte-based membrane immunoassay for the herbicide butachlor. *Journal of immunoassay & immunochemistry*. 26(3):231-244.
- Engvall E., Perlmann P. 1971. Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA), Quantitative assay of immunoglobulin G. *Immunochem.* 8:871-874.
- Hager A.G., Refsell D. 2008. Herbicide persistence and how to test for residues in soils. In: *Illinois agricultural pest management handbook*. p. 279-286.
- Hager A.G., Refsell D. 2008. Herbicide persistence and how to test for residues in soils, In: *2008 Illinois Agricultural Pest Management Handbook. Serving Agriculture and the Environment*, College of Agricultural, Consumer and Environmental Sciences. Chapter 14, pp. 279-286, University of Illinois at Urbana-Champaign, University of Illinois Board of Trustees. 294 p.
- Hammer C.L., Tukey H.B. 1944. The herbicidal action of 2,4-D and 2,4,5-T on bindweed. *Science*, 100:154-155.
- Hasan S. 1976. Les uredinees et la lutte biologique contre les mauvaises herbes. *Rev. Zool. agric. Pathol. veget.*, 75(2):42-55.
- Helling, C.S., Turner B.C. 1968. Pesticide mobility: determination by soil thin layer chromatography. *Science*, 162:562.
- Hermanns H., Meyer E., Reichel F., Bartels U. 2006. Erprobung verschiedener Verfahren zur Wildkrautbeseitigung in der Sportschule der Bundeswehr Warendorf (available at:<http://www.wasser-und-pflanzenschutz.de/index.php?id=25>).
- Kennedy A.C., Boerboom C.M. 1995. Soil bacteria to control jointed goatgrass in integrated cropping systems. *Sustainable Agriculture*, University of California, 7:2.
- Khan S.U. 1978. The interaction of organic matter with pesticides. In: *Soil organic matter*, Elsevier North Holland, p. 137-167.
- Khan S.U. 1982. Distribution and characteristics of bond residues of prometryn in an organic soil. *J. Agr. Food Chem.* 30(1):175-179.
- Kristoffersen P., Rask A.M., Grundy A.C., Franzen I., Kempenaar C., Raisio J., Schroeder H., Spijker J., Verschwele A., Zarina L. 2007. A review of pesticide policies and regulations for urban amenity areas in seven European countries. *Weed Research*. 48:201-214.
- Mannio J., Siimes K., Gustafsson J. 2007. Environmental monitoring of pesticides in Finland. In: *Establishing a Nordic Pesticide Monitoring Network*. TemaNord, p. 41-49.
- McCall J.P., Laskowski R.L., Dishburger H.J. 1981. Measurement of sorption coefficients of organic chemicals and their use in environmental fate



- analysis. In: Test protocols for environmental fate and movement of toxicants. Proceedings of a symposium. Association of Official Analytical Chemists. 94th Annual Meeting, October 21-22, 1980. Washington, DC. p 89-109.
- McNally M.A.P., Wheeler J.R. 1988. Supercritical fluid extraction coupled with Supercritical fluid chromatography for the separation of sulfonylurea herbicides and their metabolites from complex matrices. *J. of Chromatography*. 435:63-71.
- Miller P., Westra P. 1998. Colorado State University Herbicide Fact Sheet no.0.562: Herbicide Behavior in Soils. CSU, Fort Collins.
- Nishi K., Ishiuchi M., Morimune K., Ohkawa H. 2005. Molecular and immunochemical characteristics of monoclonal and recombinant antibodies selective for the triazine herbicide simetryn and application to environmental analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*. 53(13):5096-5104.
- Prather T.S., DiTomaso, J.M., Holt, J.S. 2000. History, mechanisms, and strategies for prevention and management of herbicide resistant weeds. *Proceedings of the California Weed Science Society*, 52:155-163.
- Rabate E. 1926. The use of sulfuric acid against weed and certain crop parasites. *Int. Rev. Sci. and Pract. Agr.*, (Rome), 4:535-545.
- Satapanajaru T., Comfort S.D., Shea P.J. 2003. Enhancing metolachlor destruction rates with aluminum and iron salts during zerovalent iron treatment. *J. Environ. Qual.* 32:1726-1734.
- Templeman W.G., Sexton W.A. 1945. Effect of some arylcarbamic esters and related compounds upon cereals and other plant species. *Nature*, 156:630.
- Van Eerd L.L., Hoagland R.E., Zablotowicz R.M., Hall J.Ch. 2003. Pesticide metabolism in plants and microorganisms. *Weed Science*, 51:472-495.
- van Genuchten M.T., Šimonek J. 2004. Integrated modeling of vadose-zone flow and transport processes. In: *Unsaturated-zone Modeling - Progress, Challenges and Applications*. Edited by R A Feddes, G H de Rooij, J C van Dam, Springer, p. 37-69.
- Van Weemen B.K., Schuur A.H.W.M. 1971. Immunoassay using antigen-enzyme conjugate, *FEBS Letters*. 15:232-236.
- Weber W.J., Gould J.P. 1966. Sorption of organic pesticides from aqueous solutions. *Advances in Chemistry*, series 60, ACSP, p. 280-304.
- Weed Management Guide. Lantana – Lantana camara*. 2003. CRC Weed Management, Australia, 6 p.
- Yarita T. 2008. Development of environmental analysis methods using supercritical fluid extraction and supercritical fluid chromatography. *Chromatography*. 29(1):19-23.
- Zhao J., Yi G.X., He S.P., Wang B.M., Yu C.X., Li G., Zhai Z.X., Li Z.H., Li Q.X. 2006. Development of a monoclonal antibody-based enzyme-linked

- immunosorbent assay for the herbicide chlorimuron-ethyl. *Journal of agricultural and food chemistry*. 54(14):4948-4953.
- Zidack N.K., Jacobsen B.J., Quimby P.C. Jr. 2000. Biological control of houndstongue (*Cynoglossum officinale*) with the plant pathogen *Pseudomonas syringae* pv. *tagetis* synergized with pelargonic acid. *Proceedings of the X International Symposium on Biological Control of weeds*, Neal Spencer Ed., p. 250.
- Zimmermann H., Bloem S., Klein H. 2004. Biology, history, threat, surveillance and control of the cactus moth, *Cactoblastis cactorum*. IAEA, Vienna, 2004, IAEA/FAO-BSC/CM, 40 p.



**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>Список основных сокращений</b> .....	<b>3</b>
<b>Введение</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Понятие «сорная растительность»</b> .....	<b>5</b>
<b>2. Вред, причиняемый сорняками</b> .....	<b>6</b>
<b>3. Контроль засоренности посевов</b> .....	<b>8</b>
<b>4. Биологический метод борьбы с сорняками</b> .....	<b>10</b>
Применение насекомых в качестве биологических агентов .....	11
Применение грибов, бактерий, нематод и рыб в качестве биологических агентов .....	15
Перспективы биологического метода .....	16
<b>5. История развития химического метода борьбы с сорняками</b> .....	<b>18</b>
<b>6. Масштабы применения гербицидов</b> .....	<b>21</b>
<b>7. Примеры эффективного применения гербицидов</b> .....	<b>23</b>
<b>8. Классификация гербицидов</b> .....	<b>25</b>
<b>9. Предельно допустимые концентрации (ПДК)</b> .....	<b>30</b>
<b>10. Препаративные формы гербицидов</b> .....	<b>31</b>
<b>11. Техника применения гербицидов</b> .....	<b>33</b>
Обоснование применения, выбор и технология внесения гербицидов .....	33
Обоснование выбора гербицида .....	34
Нормы расхода гербицидов .....	35
Способы внесения гербицидов .....	36
<b>12. Техника безопасности при применении гербицидов</b> .....	<b>37</b>
<b>13. Механизмы действия гербицидов</b> .....	<b>38</b>
Гербициды, разрушающие мембрану .....	41
Ингибиторы синтеза аминокислот .....	42
Гормоноподобные гербициды .....	44
Ингибиторы синтеза жиров .....	45
Ингибиторы фотосинтеза .....	46
Ингибиторы синтеза пигментов .....	48
Ингибиторы меристематического митоза (ингибиторы проростков) ...	50
<b>14. Поведение гербицидов в почве</b> .....	<b>51</b>
Адсорбция .....	52
Количественная характеристика адсорбции .....	53
Механизмы связывания гербицидов почвой .....	56

Факторы, влияющие на связывания гербицидов почвой .....	58
Связанные остатки .....	60
Разложение .....	61
Определение скорости разложения гербицидов .....	61
Пути разложения гербицидов в почве .....	62
Факторы, влияющие на скорость разложения гербицидов в почве .....	68
Перемещение .....	69
Типы миграции гербицидов .....	70
Изучение миграции гербицидов .....	72
Факторы, влияющие на миграцию гербицидов в почве .....	76
Моделирование миграции гербицидов в почве .....	78
<b>15. Характеристика гербицидов по классам соединений</b> .....	<b>82</b>
Кетоны .....	83
Производные карбоновых кислот .....	84
Сульфонилмочевины .....	84
Карбаматы .....	87
Арилоксифеноксипропионаты .....	88
Феноксикарбоновые кислоты .....	89
Амиды .....	91
Производные бензойной кислоты .....	92
Нитрилы .....	94
Бромоксинил .....	94
Простые эфиры .....	95
Дифенилэфиры .....	95
Амины .....	95
Динитроанилины .....	96
Гетероциклические соединения с 1 гетероатомом в цикле .....	97
Производные бензофурана .....	97
Производные пиридинкарбоновых кислот .....	98
Производные бипиридила .....	99
Производные хиолинкарбоновых кислот .....	100
Гетероциклические соединения с 2 гетероатомами в цикле .....	100
Производные имидазолинонов .....	100
Производные изоксазолидинонов .....	102
Производные пиридазинонов .....	102
Гетероциклические соединения с 3 и более гетероатомами в цикле ...	103
Производные триазилинонов .....	103
Производные триазинонов .....	104
Производные триазинов .....	105
Производные тиадиазинов .....	107
Фосфорсодержащие гербициды .....	107

Производные фосфоновой кислоты.....	108
Фторсодержащие.....	108
<b>16. Определение гербицидов.....</b>	<b>110</b>
Пробоотбор и пробоподготовка.....	110
Экстракция.....	113
Очистка.....	115
Методы определения гербицидов.....	115
Хроматографические методы разделения гербицидов.....	115
Иммуноферментные методы определения гербицидов.....	121
Использование методов биотестирования для количественного определения гербицидов.....	123
<b>17. Экологические проблемы, возникающие при использовании гербицидов.....</b>	<b>125</b>
Загрязнение сельскохозяйственной продукции гербицидами.....	125
Загрязнение сопредельных сред гербицидами.....	126
Образование устойчивых биотипов сорняков.....	128
Факторы, влияющие на появление устойчивых биотипов сорняков.....	129
Биохимические основы устойчивости к гербицидам.....	131
Предотвращение образования устойчивых биотипов сорняков..	132
Накопление остаточных количеств в почве.....	132
<b>18. Снижение отрицательного влияния остатков гербицидов в почве и восстановление загрязненных гербицидами почв.....</b>	<b>134</b>
Список использованной литературы.....	141

## Другие книги нашего издательства:



URSS

### Биология

- Галимов Э. М. Феномен жизни. Происхождение и принципы эволюции.  
 Галимов Э. М. (ред.) Проблемы зарождения и эволюции биосферы.  
 Казначеев В. П. Учение В. И. Вернадского о биосфере и ноосфере.  
 Афанасьев В. Г. Мир живого: Системность, эволюция и управление.  
 Мечников И. И. Очерк вопроса о происхождении видов.  
 Мечникова О. Н. Жизнь Ильи Ильича Мечникова.  
 Павлов И. П. Физиология больших полушарий головного мозга.  
 Павлов И. П. Лекции о работе главных пищеварительных желез.  
 Корсаков С. С. Расстройство психической деятельности при алкогольном параличе.  
 Данилевский А. Я. Исследования над спинным и головным мозгом лягушки  
 и частью высших животных.  
 Мюллер Ф. За Дарвина.  
 Шлегель Г. Г. История микробиологии. Пер. с нем.  
 Заварзин Г. А. Три жизни великого микробиолога.  
 Назаров В. И. Эволюция не по Дарвину: Смена эволюционной модели.  
 Тыщенко В. П. Введение в теорию эволюции: Курс лекций.  
 Яшин А. А. Живая материя. Кн. 1-3.  
 Яшин А. А. Феноменология ноосферы: Предтеча ноосферы. Кн. 1, 2.  
 Фридман М. В., Фридман В. С. Логика для биологов.  
 Заренков Н. А. Семантическая теория биологической жизни.  
 Заренков Н. А. Биосимметрия.  
 Гнатик Е. Н. Генетика человека: Былое и грядущее.  
 Гнатик Е. Н. Генетическая инженерия человека: Вызовы, проблемы, риски.  
 Попов В. В. Геномика с молекулярно-генетическими основами.  
 Смит Дж. Математические идеи в биологии.  
 Джермен М. Количественная биология в задачах и примерах.  
 Блюменфельд Л. А. Решаемые и нерешаемые проблемы биологической физики.  
 Косенко Е. А., Каминский Ю. Г. Клеточные механизмы токсичности аммиака.  
 Урманцев Ю. А. Симметрия природы и природа симметрии.  
 Малиновский А. А. Тектология. Теория систем. Теоретическая биология.  
 Хайтун С. Д. Феномен человека на фоне универсальной эволюции.  
 Хайтун С. Д. От эргодической гипотезы к фрактальной картине мира.  
 Бейтсон Г. Разум и природа: неизбежное единство. Пер. с англ.  
 Бейтсон Г. Шаги в направлении экологии разума. Кн. 1-3. Пер. с англ.

### Тел./факс:

(499) 135-42-46,  
(499) 135-42-16,

### E-mail:

URSS@URSS.ru

<http://URSS.ru>

### Наши книги можно приобрести в магазинах:

- «Библио-Глобус» (м. Лубянка, ул. Мясницкая, 6. Тел. (495) 625-2457)  
 «Московский дом книги» (м. Арбатская, ул. Новый Арбат, 8. Тел. (495) 203-8242)  
 «Молодая гвардия» (м. Полянка, ул. Б. Полянка, 28. Тел. (495) 238-5001, 780-3370)  
 «Дом научно-технической книги» (Ленинский пр-т, 40. Тел. (495) 137-6019)  
 «Дом книги на Ладовской» (м. Бауманская, ул. Ладовская, 8, стр. 1. Тел. 267-0302)  
 «Глобус» (м. Университет, 1-й корпус МГУ, комн. 141. Тел. (495) 939-4713)  
 «У Нептун» (РГГУ) (м. Новослободская, ул. Чапаева, 15. Тел. (499) 973-4301)  
 «СПб. дом книги» (Невский пр., 28. Тел. (812) 448-2355)

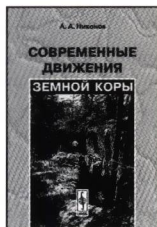
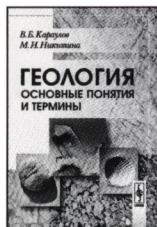
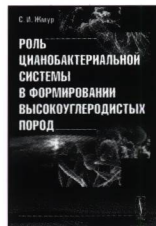
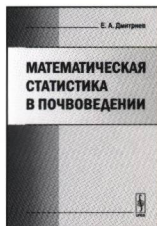
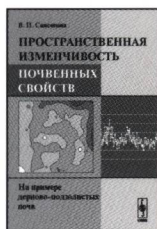
# Наталья Александровна КУЛИКОВА

Доктор биологических наук, старший научный сотрудник кафедры общего земледелия факультета почвоведения МГУ им. М. В. Ломоносова и лаборатории молекулярных основ биодegradации Института биохимии им. А. Н. Баха РАН. Автор более 50 научных публикаций. Область научных интересов: поведение гербицидов в почве и их взаимодействие с почвенными компонентами, взаимодействие гуминовых веществ с растениями, бактериями и грибами.

# Галина Федоровна ЛЕБЕДЕВА

Кандидат биологических наук, доцент кафедры общего земледелия факультета почвоведения МГУ им. М. В. Ломоносова. Заслуженный преподаватель Московского университета. Автор более 100 публикаций. Область научных интересов: эффективность, длительность сохранения, адсорбция и миграция гербицидов в почве, их влияние на свойства почвы, роль органического вещества почвы в детоксикации остатков гербицидов.

## Наше издательство предлагает следующие книги:



НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Тел./факс: 7 (499) 135-42-16  
Тел./факс: 7 (499) 135-42-46



E-mail: [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru)  
Каталог изданий в Интернете: <http://URSS.ru>

Любые отзывы о настоящем издании, а также обнаруженные опечатки присылайте по адресу [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru). Ваши замечания и предложения будут учтены и отражены на web-странице этой книги в нашем интернет-магазине <http://URSS.ru>