

К ПРОБЛЕМЕ ИЗУЧЕНИЯ СУДЬБЫ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ В ПОЧВЕ

В.Д.Чмиль, доктор биол. наук

ГП «Научный центр превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности имени академика Л.И.Медведя МЗ Украины», г.Киев

РЕЗЮМЕ. В статье рассматриваются факторы, влияющие на поведение и судьбу действующих веществ средств защиты растений (СЗР) в почве, которые в соответствии с международными требованиями должны определяться и учитываться при принятии решения про регистрацию СЗР для использования в отечественной сельскохозяйственной практике.

Ключевые слова: действующее вещество, способы защиты растений.

Изучение судьбы действующих веществ средств защиты растений (СЗР) в различных объектах окружающей среды после их применения в сельскохозяйственной практике важно для понимания их воздействия на человека и окружающую среду и принятия оптимальных решений для контроля за вредителями и сорняками. После применения СЗР они попадают в динамическую экосистему и начинают сразу перемещаться из одной части этой системы в другие части системы, деградируя на месте в результате воздействий биотического и абиотического характера или перемещаясь в другие части системы без изменения. Важно установить механизм этих процессов, принимая во внимание, что те действующие вещества СЗР, которые полностью деградировали, стали безвредными для человека и окружающей среды, а те, которые являются стойкими и передвигаются в другие системы без изменения, могут представлять определенную опасность для человека и окружающей среды [1].

Биосфера как среда обитания живых организмов состоит из атмосферы (воздуха), гидросферы (воды) и литосферы (почвы). Атмосфера – это газовая оболочка Земли, гидросфера представляет жидкую фазу выше 0 ° и почва является твердой смесью глины, ила, песка и органических веществ. Однако эти фазы редко гомогенны, и почва на самом деле состоит из воды, воздуха, минералов и живых организмов, а воздух содержит воду (в виде дождя) и взвешенные твердые частицы [2]. Такой гетерогенный состав отдельных элементов биосферы не может не сказываться на распределении различных ксенобиотиков, и в частности СЗР, которые попадают в экосистему, между ее элементами, определяя тем самым их поведение и судьбу в биосфере.

Среди элементов биосферы почва занимает ведущее место, так как она является основным резервуаром накопления действующих веществ СЗР. Именно от особенностей поведе-

ния действующих веществ в почве во многом зависит их дальнейшая судьба в воздухе, поверхностных и грунтовых водах [3-6]. Действующие вещества СЗР рассеиваются (исчезают) из почвы в результате испарения, выщелачивания, поверхностного стока, поглощения растениями и ассимиляцией беспозвоночными и мелкими млекопитающими. Они имеют тенденцию сохраняться в почвах значительно дольше, чем в растениях или животных в результате того, что их остатки сильно адсорбируются различными почвенными фракциями.

Основными факторами, которые определяют поведение действующего вещества СЗР в почве, являются химическая структура и свойства действующего вещества, структура и свойства почвы и климатические условия в месте применения СЗР. Судьба действующего вещества СЗР в почве зависит от сложного взаимодействия этих трех факторов [7]. Рассмотрим более детально каждый из них.

Факторы действующего вещества СЗР

Адсорбция. Адсорбция – это процесс связывания действующих веществ СЗР частицами почвы, который ответственен за накопление этих веществ в почве и который включает в себя (1) физическую адсорбцию, (2) химическую адсорбцию (ионный обмен или протонирование), (3) водородную связь, (4) комплексообразование (комплексы металлов). В любой почве могут существовать несколько механизмов или комбинаций этих механизмов [8].

Процесс адсорбции, который может быть химическим по своей природе (электростатические взаимодействия) или чисто физическим (силы Ван-дер-Ваальса), представляет собой явление, при котором молекулы сорбата, находящиеся в жидкости, достигают твердой поверхности и удерживаются на ней, устанавливая баланс распределения. Эта концепция применима и для действующих веществ

ДИСКУСІЇ

СЗР. В этом случае адсорбция является результатом электрического притяжения между заряженными частицами молекул действующих веществ СЗР (сорбата) и частицами почвы (адсорбента). Основным фактором, который определяет адсорбцию действующего вещества, являются физико-химические свойства действующего вещества (молекулярная структура, полярность и поляризуемость, распределение заряда, растворимость в воде). Из свойств почвы важно содержание глины и органического вещества (гумуса), содержание влаги, рН, гранулометрический состав. Действующие вещества СЗР сильно адсорбируются почвами с высоким содержанием глины или органического вещества; они не так сильно адсорбируются песчаными почвами [9, 10].

Большое количество действующих веществ СЗР, которые адсорбируются почвой, меньше испаряются и выщелачиваются из почвы и меньше усваиваются растениями. В связи с этим нормы применения СЗР на практике должны превышать нормы, указанные на их этикетках, для почв с высоким содержанием глины или органического вещества.

рН почвы или кислотно/щелочной баланс почвенного раствора влияет на реакционную способность действующего вещества СЗР и некоторые функции почвы, такие как микробный метаболизм. Адсорбция нейтральных молекул мало зависит от рН почвы, но это не верно для слабых кислот и оснований, где ионизированные и неионизированные соединения ведут себя по-разному. В свое время было показано [11], что основные S-триазиновые гербициды максимально адсорбируются почвой при значениях рН, которые равны их рКа значениям. Кислотные и анионные гербициды, такие как хлорфеноксисукусные кислоты (2,4-Д и 2,4,5-Т) и сложные эфиры, асулам и дикамба, могут взаимодействовать с органическим веществом почвы с помощью Н-связи при значениях рН ниже их рКа, а в неионизированной форме через их -COOH, -COOR и идентичные группы [12].

Химические взаимодействия между действующими веществами СЗР или их метаболитами с почвой часто приводят к образованию прочных связей (хемосорбции), что приводит к увеличению стойкости остатков в почве, хотя вызывает потерю их химической идентичности [13]. С токсикологической точки зрения связывание ксенобиотиков гумусом почвы приводит к уменьшению доступности соединения для взаимодействия с биотой, снижению токсичности соединения и иммобилизации действующего вещества, тем самым снижая его выщелачивание и транспортные свойства. Природа сил связывания и типы

механизмов, работающих в этих процессах, включают ионные, водородные и ковалентные связи, перенос заряда или электроно-донорно-акцепторные механизмы, силы Ван дер-Ваальса, обмен лигандов и гидрофобное связывание или распределение [14].

Для количественной оценки адсорбции почвой действующих веществ СЗР используется коэффициент распределения K_d в системе «почва-вода», который представляет отношение концентрации адсорбированного почвой действующего вещества C_s (мг/кг) к его концентрации в воде C_w (мг/л) в состоянии равновесия

$$K_d = C_s/C_w$$

В случае, когда концентрация действующего вещества в обеих фазах выражена в весовых единицах (вес/вес) K_d является безразмерной величиной. Несколько методов были предложены для измерения коэффициента распределения [15,16]. В ряде исследований было показано, что значения K_d напрямую связаны с концентрацией действующих веществ в почве [17-19].

Адсорбция нейтральных молекул почвой наиболее эффективно коррелирует с содержанием органического вещества или содержанием органического углерода в почве [20]. Для количественной оценки адсорбции действующего вещества в этом случае используется коэффициент распределения действующего вещества (ДВ) СЗР между органическим углеродом почвы и водой почвы K_{oc}

$$K_{oc} = \frac{\text{концентрация ДВ адсорбированного органическим углеродом (мг/г)}}{\text{концентрация ДВ в воде (мг/мл)}}$$

Установлена следующая зависимость между коэффициентами распределения K_d и K_{oc}

$$K_{oc} = (K_d \times 100) / \% \text{ органического углерода}$$

Для полярных молекул и почв с низким содержанием органического вещества и высоким содержанием глины было установлено аналогичное соотношение [21]:

$$K_{cc} = K_d / CC \cdot 100$$

где K_{cc} = коэффициент разделения содержания глины;
 CC = содержание глины (%).

Различные корреляционные зависимости были установлены между КОС и некоторыми

ДИСКУСІЇ

физико-химическими параметрами действующих веществ СЗР, из которых наиболее полезны линейные зависимости между K_{oc} и коэффициентом распределения октанол-вода (K_{ow}), с помощью которых могут быть вычислены значения K_{oc} для различных классов СЗР [22]

В литературе описаны скрининговые методы для оценки коэффициентов распределения K_{ow} и K_{oc} действующих веществ СЗР различной природы с использованием высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии [23].

Испарение. Испарение – это процесс превращения твердых или жидких действующих веществ СЗР в газообразное состояние, в результате которого действующие вещества могут перемещаться с воздушным потоком от места их применения. Перемещение паров действующих веществ СЗР в результате их испарения, называемое дрейфом паров, в случае применения гербицидов может вызвать повреждение соседних сельскохозяйственных культур. Снос паров отличается от сноса пыли или капель пестицидной формуляции тем, что он происходит после того, как пестицидная формуляция полностью осаждается на обработанных поверхностях. Испарение является самым важным маршрутом, по которому действующие вещества СЗР рассеиваются в окружающей среде [24,25].

Дефиниция EFSA термина «Рассеивание».

Это результат одного или более процессов потерь, приводящий к исчезновению вещества из матрицы окружающей среды, например почвы. Процессы потерь, способствующие рассеиванию, включают деградацию вещества в матрице почвы посредством биотических и / или абиотических процессов, фотоллиза на поверхности почвы, испарения, поглощения растениями и выщелачивания.

Способность к испарению действующих веществ СЗР непосредственно связана с давлением их паров и зависит от температуры, коллоидного состава, структуры, пористости и рН почвы, природы и концентрации действующего вещества (ДВ) и степени его адсорбции почвой. Действующие вещества с высоким давлением паров сравнительно легко испаряются с поверхности почвы и далее рассеиваются в окружающей среде быстрее, чем ДВ с низким давлением пара. Химический состав почвы существенно влияет на испарение действующих веществ в результате изменения сорбирующей способности почвы: чем выше сорбирующая способность почвы, тем медленнее ДВ испаряется из почвы. Наиболее легко ДВ СЗР испаряются из песчаных и влажных почв. Жаркая, сухая или ветренная погода и небольшой размер распыляемых капель СЗР увеличивают испарение. Внесение пестицидных формуляций непосредственно в почву помогает уменьшить испарение. ДВ СЗР, которые проявляют слабую (физическую) адсорбцию на почве, испаряются легче, чем те, которые проявляют сильную (химическую) адсорбцию, по причине их легкого замещения молекулами воды на поверхности почвы.

Потери ДВ СЗР из почвы в результате их испарения определяются величиной коэффициента распределения ДВ почва – воздух (K_{pw}), местонахождением ДВ в почве и климатическими условиями.

Испарение ДВ из воды может быть оценено с помощью коэффициента распределения вода-воздух (K_{vw}). В системе почва-вода-воздух адсорбция ДВ почвой из водной фазы снижает его концентрацию в почвенной воде и, следовательно, его концентрацию в воздухе. Распределение действующего вещества между воздухом и влажной почвой определяется величиной распределения воздух-вода, разде-

Таблица 1

Зависимости для расчета значений K_{oc} из K_{ow}

Уравнение	Q	r ²	Классы СЗР
$\log K_{oc} = 0,544 \log K_{ow} + 1,377$	45	0,74	Различные пестициды
$\log K_{oc} = 0,9371 \log K_{ow} - 0,006$	19	0,95	Триазины и динитроанилиновые гербициды
$\log K_{oc} = 0,94 \log K_{ow} + 0,02$	9	-	S-Триазины и динитроанилиновые гербициды
$\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$	13	0,91	Разнообразие инсектициды, гербициды, фунгициды
$\log K_{oc} = 0,524 \log K_{ow} + 0,855$	30	0,84	Замещенные фенолмочевины и алкил- N-фенилкарбаматы

Примечание: Q- количество соединений; r² – коэффициент корреляции

ДИСКУСІЇ

ленным на распределение почва-вода. Распределение ДВ воздух-почва, таким образом, зависит от его растворимости в воде, давления пара и адсорбции почвой, которые могут быть примерно описаны как функция температуры кипения и Ков [26]. Потери паров ДВ зависят от соотношения воздух - почва, его распределения в почве и от климатических условий. Остатки пестицидов на поверхности почвы испаряются примерно в 10 раз быстрее, чем те же самые количества, которые вносятся в почву [27]. Однако даже те остатки ДВ СЗР, которые были внесены в почву, могут исчезать вследствие испарения, и было высказано предположение, что скорость испарения стойких инсектицидов из почвы зависит от диффузии ДВ и массового потока воды к поверхности почвы. Влажность воздуха над поверхностью почвы влияет на скорость испарения воды и увеличивает потери воды, что в свою очередь ускоряет испарение ДВ СЗР, но только после того, как поверхность почвы будет истощена действующими веществами. Это можно сравнить с эффектом "фитиля" таким образом, что действующие вещества СЗР двигаются к поверхности почвы вместе с массовым потоком воды, которая движется к поверхности почвы, чтобы заменить ту воду, которая испарилась. При очень низкой относительной влажности ДВ СЗР может накапливаться на поверхности почвы, а затем очень быстро улетучиваться, когда поверхность почвы снова увлажняется и ДВ высвобождается. Таким образом остается очень мало сомнений в том, что летучесть является одним из основных факторов, влияющих на потери действующих веществ СЗР из почв.

Деградация. Дефиниция EFSA термина «Деградация».

Это процесс разрушения, при котором действующее вещество СЗР физически преобразуется из одного химического класса в другой. В конечном итоге этот процесс может привести к образованию неэкстрагируемых остатков и CO₂, но не обязательно во всех случаях

В отличие от адсорбции и испарения ДВ СЗР их деградация протекает с участием как абиотических, так и биотических процессов. Большинство ДВ СЗР в почве со временем разрушается или деградирует в результате абиотических процессов посредством гидролиза, действия солнечного света (фотодеградация) и окислительно-восстановительных реакций. А в результате биотических процессов с участием микроорганизмов — до минеральных соединений (CO₂, H₂O, HCL, SO₂ и др.) [28]. Абиотические процессы деградации могут преобладать в условиях аридных зон, где длительные сухие сезоны значительно снижают

активность микроорганизмов. Некоторые ДВ в результате деградации образуют промежуточные метаболиты, которые вследствие своего биологического действия также могут представлять интерес в аспекте защиты здоровья человека и окружающей среды. Процесс деградации действующих веществ СЗР в почве может протекать от нескольких часов до нескольких лет в зависимости от условий окружающей среды и химических свойств ДВ.

Стойкость (персистентность). Действующие вещества с чрезвычайно длительным временем деградации в почве считаются стойкими. Стойкость может быть определена как способность ДВ сохранять свою молекулярную целостность и химические, физические и функциональные характеристики в среде, через которую пестицид транспортируется и распределяется в ней после высвобождения в окружающую среду. Иными словами, стойкие ДВ рассеиваются в окружающей среде, не претерпевая каких-либо изменений. На стойкость ДВ СЗР в почве большое влияние оказывает химическая стабильность вещества (стойкость к гидролизу и окислению кислородом воздуха) и активность различных почвенных микроорганизмов. Многие органические соединения сохраняются в течение длительного времени в почвах, подпочвах, водоносных горизонтах, поверхностных водах и водных осадках. Многие СЗР, в основном, гербициды, обладают этим свойством. Это такие классы гербицидов как триазины, урацилы, фенилмочевины, имидазолины, изоксазолидины и некоторые регуляторы роста растений, принадлежащих к семейству пиридина.

С агрономической точки зрения желательным свойством действующего вещества СЗР является его стойкость на протяжении достаточно длительного времени для контроля вредителей в течение всего цикла выращивания с/х культуры [28]. Однако с точки зрения охраны окружающей среды ДВ, молекулы которых устойчивы в природных условиях, являются нежелательными по многим причинам. Некоторые из них по своей природе токсичны и влияют вредно на человека, домашних и диких животных, рыб и других водных организмов или микроорганизмов и на последующие сельскохозяйственные культуры. Некоторые стойкие ДВ не являются токсичными в концентрациях, найденных в окружающей среде, но они могут достигать опасных уровней в результате биоаккумуляции в естественных пищевых цепях. Таким образом, важно иметь достаточно полное представление о процессе, в результате которого происходит деградация действующего вещества для того, чтобы определить, будет ли оно накапливаться

ДИСКУСІЇ

в почве или организмах, поступать в грунтовые воды или сохраняться в них.

Период полураспада. Традиционно в отечественной литературе величина деградации действующего вещества СЗР в почве характеризуется „периодом полураспада” $DT50$, т.е. общим термином для описания времени, необходимого для исчезновения 50% от исходного количества действующего вещества

$$DT50 = \ln 2 / K,$$

где K – константа скорости распада.

ДВ СЗР могут быть разделены на три категории в зависимости от их периода полураспада: нестойкие с периодом полураспада в почве менее 30 дней, умеренно стойкие с периодом полураспада от 30 до 100 дней и стойкие с периодом полураспада более 100 дней. В Руководящем документе Европейского агентства по безопасности продуктов питания (EFSA) «ЕАБПП Руководящий документ по оценке лабораторных и полевых исследований рассеивания для получения значений $DegT50$ действующих веществ средств защиты растений и продуктов трансформации этих действующих веществ в почве» [29] обращается внимание на неадекватность использования общего термина «период полураспада $DT50$ » для описания судьбы действующих веществ СЗР в почве. Общий термин «период полураспада» не позволяет оценить в результате чего произошло уменьшение количества ДВ в почве: из-за его деградации (трансформации) посредством биотических и абиотических процессов или рассеивания, обусловленного процессами испарения с поверхности почвы, поглощения растениями и выщелачивания.

В связи с этим предлагается использовать следующие термины:

$DegT50$ и $DegT90$ ($DegT50$ и $DegT90$) – время, необходимое для исчезновения 50% (90%) вещества из отсека (compartment) окружающей среды исключительно в результате процессов деградации.

$DegT50_{\text{матрица}}$ и $DegT90_{\text{матрица}}$ – для аэробных лабораторных исследований и заказных полевых исследований рассеивания с незначительным влиянием поверхностных процессов эти термины относятся к необходимому времени, предполагая кинетику первого порядка, для исчезновения 50% (90%) вещества из почвенной матрицы исключительно в результате процессов деградации.

$DT50$ – общий термин для описания времени, необходимого для исчезновения 50% вещества.

В идеале, каждый процесс потерь связан-

ный с временем исчезновения остатков действующего вещества из почвы должен быть уточнен, например, $DegT50$ ($DegT90$) – время, необходимое для деградации 50% (90%) действующего вещества в пределах матрицы почвы, $DisT50$ ($DisT90$) – время, необходимое для процессов рассеивания 50% (90%) действующего вещества из почвы.

Фотохимическая деградация (фотолиз). Фотохимическая деградация – это разрушение ДВ СЗР под действием ультрафиолетового или видимого излучения солнечного света. Большинство действующих веществ СЗР демонстрирует УФ-ВИД полосы поглощения при относительно коротких УФ длинах волн. Так как солнечный свет, который достигает поверхности земли, содержит очень небольшое количество коротких УФ длин волн вклад прямой фотодеградации с помощью солнечного света с длинами волн < 300 нм в общую деградацию ДВ будет очень ограничен. В литературе описаны исследования по вкладу косвенных процессов фотодеградации в процесс деградации действующих веществ СЗР, когда энергия солнечного света поглощается другими соединениями, присутствующими в почве (ZnO , Fe_2O_3 , MnO_2), и затем передается молекулам ДВ, вызывая их разложение [30–33].

Эффективность прохождения прямых и косвенных процессов фотолиза ДВ зависит от их глубины нахождения в почве. Было установлено, что глубина прямого фотолиза на поверхности почвы ограничена областью 0,2–0,3 мм, тогда как для косвенного фотолиза эта величина достигает 0,7 мм [2].

Основными факторами, влияющими на процесс фотолиза, являются химическая природа и строение ДВ СЗР, его физическое состояние, интенсивность, продолжительность воздействия и длина волны солнечного света, pH почвы и аэрация, степень адсорбции ДВ почвенными коллоидами и наличие фотосенсибилизаторов, катализаторов и окислителей [34]. ДВ СЗР, находящиеся на листе овощей и фруктов, более подвержены фотолизу, чем те, которые вносятся в почву. Они разрушаются быстрее внутри теплиц, покрытых пластиком, чем внутри теплиц, покрытых стеклом так, как стекло отфильтровывает большую часть ультрафиолетового излучения, которое способствует разрушению ДВ. Наиболее эффективен фотолиз в регионах с высокой солнечной активностью.

Химическая деградация. Химическая деградация – это разрушение некоторых действующих веществ СЗР (фосфорорганические инсектициды, сульфонилмочевинные гербициды и др.) в почве посредством химических реакций. Скорость и тип происходящих химических

ДИСКУСІЇ

реакций зависят от степени связывания ДВ в почве, температуры почвы, уровней pH почвенного раствора (например, фосфорорганические инсектициды разрушаются быстрее в щелочных почвах) и содержания влаги в почве [1].

Одна из самых распространенных химических реакций – гидролиз, который является обменной реакцией между действующим веществом и водой, в результате чего часть молекулы ДВ заменяется ОН-группами. Гидролиз – важный процесс, который в большинстве случаев ведет к деградации ДВ с образованием их гидроксиланалогов, многие из которых не обладают фитотоксичными свойствами. Гуминовые кислоты и глинистые минералы в абиотических процессах гидролиза ДВ являются катализаторами, увеличивая их скорость разложения.

Значительная роль в деградации ДВ СЗР принадлежит окислительно-восстановительным реакциям, катализируемым ионами тяжелых металлов, с образованием различных органических радикалов, которые затем вступают в разнообразные реакции.

Биодеградация. Биодеградация – это процесс разрушения ДВ СЗР в почве в результате деятельности живых организмов почвы, главным образом таких как бактерии, грибы (плесени), актиномицеты и простейшие [28]. Процесс биодеградации в почве зависит от ряда факторов, которые включают присутствие кислорода (аэробные/анаэробные механизмы) и питательных веществ, наличие популяции необходимых микроорганизмов и их адаптации. Биодеградация, как правило, приводит к большому разнообразию продуктов метаболизма ДВ СЗР. Некоторые микро-

организмы способны использовать определенные пестициды как единственный источник углерода и азота, например, *Pseudomonas* (2,4-D и паракват), *Nocardia* (далапон и пропанил) или *Aspergillus* (трифлурамин и пиклорам) [35].

К настоящему времени в литературе накоплен достаточный экспериментальный материал, иллюстрирующий что процессы деградации с участием почвенных микроорганизмов, вероятно, являются наиболее важными путями, определяющими разрушение ДВ СЗР в почве. Однако в литературе высказывается мнение, что в связи с тем, что на практике процессы химической и биологической деградации ДВ СЗР взаимосвязаны, трудно провести различие между ними [2]. Для этого понадобилось бы устранение микроорганизмов из почвы с помощью радиационных или стерилизационных методов, которые неизбежно окажут влияние на изменение других каталитических систем, влияющих на деградацию ДВ. В связи с этим при изучении судьбы ДВ СЗР в почве процессы химической и биологической деградации рассматриваются совместно как биохимическая деградация.

Биотические реакции, контролирующие деградацию ДВ СЗР, протекают быстрее, чем абиотические. Важная роль микроорганизмов в трансформации ДВ заключается в способности вызывать их детоксикацию. Она приводит к превращению различных токсикантов в неактивные субстанции в результате прохождения различных типов химических реакций. В табл. 2 приведены наиболее общие биохимические превращения ДВ и типы химических реакций, которые лежат в их основе, в водно-почвенной экосистеме [2].

Таблица 2

Наиболее общие биохимические превращения действующих веществ СЗР и типы химических реакций в водно-почвенных

Окисление	$RCH_3 \rightarrow RCH_2OH$
Окислительное деалкилирование	$ROCH_3 \rightarrow ROH + HCHO$
Декарбоксилирование	$RCOOH \rightarrow RH + CO_2$
Ароматическое гидрокселирование	$Ar \rightarrow ArOH$
Разрыв кольца	$Ar(OH)_2 \rightarrow CHOHCNHCNCOOH$
β -Окисление	$CH_3CH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3COOH + CH_3COOH$
Эпоксидирование	$RC = CR \rightarrow RC-CR$
Окисление соединений с S	$R_2S \rightarrow R_2SO$
Окисление аминокислот	$RNH_2 \rightarrow RNO_2$
Гидролитическое дегалогенирование	$RCHClCH_3 \rightarrow RCHONCH_3 + Cl^-$
Восстановительное дегалогенирование	$RCCL_2R \rightarrow RCHClR + Cl^-$
Дегидрогалогенирование	$RCH_2CHClCH_3 \rightarrow RCH = CHCH_3$
Нитровосстановление	$RNO_2 \rightarrow RNH_2$

ДИСКУСІЇ

Одной из особенностей ДВ СЗР в почве является возможность образования токсикантов [2]. Некоторые действующие вещества, которые сами по себе не представляют собой опасности, могут превращаться в соединения вредные для человека, животных, растений и микроорганизмов. Процесс образования токсичных соединений из безвредных предшественников известен как активация. Этот процесс может проходить в результате одной реакции и представлять последовательность кометаболических процессов. В результате активации может происходить биосинтез канцерогенов, мутагенов, тератогенов, нейротоксинов, фитотоксинов, инсектицидных и фунгицидных агентов [28]. В основе активации лежат такие механизмы как образование нитрозоаминов, дегалогенирование, эпоксирирование, превращение фосфоротионатов в фосфаты, окисление тиоэфиров, гидролиз сложных эфиров и другие.

Подвижность. Изучение подвижности ДВ СЗР в почве позволяет получить данные о их перемещении, а также их основных метаболитов в почве и о возможности загрязнения грунтовых и поверхностных вод этими веществами в результате их выщелачивания, поверхностного стока или эрозии почвы. Подвижность химических веществ в почве зависит от их растворимости в воде, степени адсорбции почвой (K_{oc}) или коэффициента замедления R [36, 37]. Обязательно необходимо проводить лабораторные и полевые исследования подвижности и потенциала выщелачивания ДВ СЗР и их основных метаболитов с обязательным учетом типов почв тех регионов, где предполагается использование СЗР. Только тогда принимается решение о регистрации СЗР.

Выщелачивание. Выщелачивание — это движение ДВ СЗР через почву в результате их десорбции из частиц почвы с потоком воды в вертикальном или горизонтальном направлениях. ДВ с высокой растворимостью в воде, низкой адсорбционной способностью частицами почвы и длительной стойкостью или периодом полураспада обладают высоким потенциалом выщелачивания. Таким образом, степень адсорбции ДВ почвой, его растворимость в воде и стойкость в почве используются для оценки способности ДВ к выщелачиванию.

Для предсказания подвижности ДВ в почве используется коэффициент распределения K_{oc} (фактор задержки R), который, как указывалось выше, является оценкой их способности адсорбироваться органическим веществом (органическим углеродом) почвенных частиц. Действующие вещества с высокими значения-

ми K_{oc} (более 1000) очень сильно адсорбируются почвой и вследствие этого обладают меньшей подвижностью, если не происходит эрозия почвы, тогда как ДВ с низкими значениями K_{oc} (300-500) обладают большей подвижностью, т.е. ДВ с низкими значениями K_{oc} вероятнее всего будут выщелачиваться в грунтовые воды. В табл. 3 приведена классификация подвижности ДВ СЗР (вместо больших значений величин K_{oc} использованы логарифмические значения) [38].

Таблица 3

Классификация подвижности действующих веществ СЗР в почве

Log K_{oc}	Классификация
<1	Высоко подвижно
1-2	Подвижно
2-3	Умеренно подвижно
3-4	Слегка подвижно
4-5	Едва подвижно
>5	Неподвижно

Предложен простой метод для оценки способности к выщелачиванию ДВ различных СЗР в грунтовые (подземные) воды с помощью GUS (groundwater ubiquity score)-значения [39], которое рассчитывается на основе K_{oc} по следующей формуле

$$GUS = \log_{10} (DT50)_{почва} \times [(4 - \log_{10} (K_{oc}))]$$

В табл. 4 приведено относительное ранжирование потенциала выщелачивания действующих веществ СЗР от их GUS-значений [40].

Таблица 4

Ранжирование потенциала выщелачивания действующих веществ СЗР

GUS-значение	Потенциал выщелачивания
< 0,1	Чрезвычайно низкий
0,1 – 1,0	Очень низкий
1,0 – 2,0	Низкий
2,0 - 3,0	Умеренный
3,0 – 4,0	Высокий
> 4,0	Очень высокий

В США и Великобритании созданы базы данных на основе GUS —значений для оценки загрязнения подземных вод фунгицидами, гербицидами и инсектицидами.

Растворимость ДВ в воде является важным фактором, который во многом определяет их способность к выщелачиванию и показывает насколько легко ДВ может быть смыто с

ДИСКУСІЇ

поверхности выращиваемых культур и почвы, проникать в почву или перемещаться с потоком воды. ДВ с растворимостью менее 1 мг/л, как правило, остаются на поверхности почвы. Они не выщелачиваются, но могут перемещаться с частицами почвы поверхностного стока, если происходит эрозия почвы. ДВ с растворимостью более 30 мг/л обладают способностью к выщелачиванию [38].

Таблица 5
Классификация растворимости действующих веществ СЗР в воде

Растворимость, мг/л (20°C)	Классификация
<0,10	Не растворимо
0,1-1	Мало растворимо
1-10	Умеренно растворимо
10-100	Легко растворимо
>100	Высоко растворимо

Стойкость ДВ в почве увеличивает вероятность его выщелачивания в грунтовые воды. В общем, чем длиннее период полураспада, тем больше потенциал для его подвижности. ДВ с периодом полураспада более 21 дня может сохраняться достаточно долго для того, чтобы произошло выщелачивание или перемещение с поверхностным стоком, прежде чем оно разрушится. В табл. 6 приведена классификация биохимической деградации ДВ СЗР в почве [38].

Таблица 6
Классификация биохимической деградации действующих веществ средств СЗР в почве

DT ₅₀	Классификация
<20	Легко деградируемые
20-60	Достаточно деградируемые
60-180	Мало деградируемые
>180	Очень мало деградируемые

Способность к выщелачиванию зависит от свойств ДВ и почвы, орошения почвы и выпадения осадков. В общем случае увеличение выщелачивания всегда будет происходить когда:

- ДВ растворимо в воде;
- СЗР применяется на песчаных почвах;
- выпадение осадков или орошение происходит вскоре после применения СЗР;
- формуляция СЗР применяется способом распыления;
- ДВ слабо адсорбируется почвой.

Поверхностный сток. Поверхностный сток применительно к поведению СЗР в почве означает движение ДВ СЗР с водой по покатой поверхности почвы. ДВ движутся в воде либо в виде раствора или с частицами, которые образовались в результате эрозии почвы [2]. Поверхностный сток может также возникать тогда, когда вода поступает на поле быстрее, чем она может поглощаться почвой. В результате поверхностного стока с площадей, обработанных СЗР, может происходить загрязнение прудов, озер, ручьев, колодцев и грунтовых вод.

Количество ДВ в поверхностном стоке зависит от [41]:

- наклона обработанного участка поля;
- текстуры почвы;
- влажности почвы;
- количества и сроков дождевых осадков или орошения;
- типа используемого СЗР.

Выщелачивание ДВ с поверхностным стоком может быть уменьшено при:

- использовании минимума техники для обработки почвы с целью уменьшения эрозии почвы;
- профилировании поверхности почвы для уменьшения склона;
- обкапывании границ обрабатываемого участка для сдерживания стока;
- оставлении на границах обрабатываемого участка растительности и растительного покрова для сдерживания стока.

Потери ДВ из-за поверхностных стоков являются наибольшими, когда сильные дожди идут сразу после применения СЗР.

Биоаккумуляция. Коэффициент распределения октанол-вода K_{ow}.

Почвы сельскохозяйственного назначения содержат различные организмы, которые на протяжении своего жизненного цикла способны наряду с разрушением ДВ СЗР поглощать и накапливать некоторые из них. Накопление ДВ зависит от вида почвенных организмов и физико-химических свойств ДВ и почвы. Было показано, что образование связанных остатков в почве для некоторых гербицидов, таких как изо-протурон, дикамба и атразин, замедляется вследствие их поглощения червями [42].

Для оценки вероятности поглощения ДВ почвенными организмами используется значение коэффициента распределения ДВ между октанолом и водой K_{ow}. ДВ с высокими значениями K_{ow} будут накапливаться в живых организмах тогда, как низкие значения K_{ow} уменьшают возможность биоаккумуляции [18, 19].

Факторы почвы. Факторы почвы, которые влияют на поведение ДВ СЗР в почве вклю-

ДИСКУСІЇ

чают тип (состав) почвы, химические свойства почвы и биологическую (микробную) активность почвы. Состав почвы, который определяется содержанием минеральных (песок, глина) и органических (ил, гумус) веществ, является физическим фактором. Важным химическим свойством почвы, которое может влиять на поведение ДВ, является концентрация водородных ионов (рН). И, наконец, микробный фактор почвы включает различные типы почвенных микроорганизмов, присутствующих в почве [8].

Типы и структура почвы. *Структура почвы.* Почвы классифицируются в соответствии с количеством присутствующих в них песка, глины и органических веществ (Эдвардс). Как правило, чем меньше частицы, из которых состоит почва, тем дольше действующие вещества СЗР сохраняются в ней. Это связано с тем, что с уменьшением размера почвенных частиц происходит увеличение доступной площади адсорбционной поверхности почвы для связывания ДВ [1] и последующего уменьшения их потерь вследствие выщелачивания и испарения. Структура почвы также влияет на выщелачивание пестицидов, так как размер пор и распределение размера пор в значительной степени влияет на движение воды через почву. Связывание ДВ почвенными частицами, например в случае с гербицидами, приводит к снижению их поглощения сорными растениями и к снижению в результате этого гербицидной активности. Адсорбция мелкими частицами почвы может также снизить и поглощение системных инсектицидов растениями [43].

Содержание глины. Глиной называют мельчайшие частицы почвы (0,002 мм), а почвы, в которых содержание глинистых частиц превышает 40%, называются глинистыми почвами [1]. Глинистые почвы характеризуются гораздо большей внутренней реакционной поверхностью по сравнению с другими почвами, что создает благоприятные условия для адсорбции ДВ СЗР. Накоплено много данных по поводу сильной корреляции между содержанием глины в почвах и их способностью связывать и удерживать ДВ СЗР [44-46]. Однако, как отмечают некоторые авторы, не все так однозначно, поскольку многие глины связаны с органическим веществом почвы, образуя почвенные коллоиды [1]. Следующие факторы могут влиять на величину адсорбции ДВ СЗР на почвенных коллоидах: физико-химическая конфигурация коллоида, физико-химическая конфигурация ДВ, константа диссоциации ДВ, растворимость действующего вещества в воде, размер молекулы ДВ, концентрация ионов водорода в почве, темпера-

тура, электрический потенциал поверхности глины, содержание влаги в почве и тип формуляции СЗР [8].

Содержание органического вещества. Органическое вещество наряду с глиной – вторая наиболее важная составная часть почвы, которая влияет на поведение и судьбу ДВ СЗР в почвах [1]. Содержание органического вещества в почве колеблется в пределах от менее 1% до более, чем 50%. Как и в случае с глиной, в литературе накоплено достаточное количество данных, показывающих, что органическому веществу почвы принадлежит чрезвычайно важная роль в адсорбции ДВ СЗР почвой, о чем свидетельствуют многочисленные сильные корреляции между стойкостью ДВ в почвах и количеством органического вещества в них [1,44-48]. Также были получены экспериментальные доказательства того, что поглощение ДВ СЗР растениями находится в обратной зависимости от количества органического вещества в почве [1,43]. Обычно почвы с содержанием органического вещества более 3% демонстрируют наибольший потенциал для связывания или удерживания ДВ, тем самым уменьшая их вероятность выщелачивания.

Большинство органического вещества почвы представляют гуминовые соединения, которые характеризуются очень высокой катионообменной способностью. Гуминовые соединения также содержат такие функциональные группы, как карбоксильную, аминогруппу и фенольный гидроксил, которые являются участками для образования водородных связей с молекулами действующих веществ. Вместе эти характеристики обеспечивают значительную способность к адсорбции ДВ и увеличению их стойкости.

Концентрация ионов водорода в почве (рН). Концентрация ионов водорода сложно влияет на поведение ДВ СЗР в почве, воздействуя на стабильность глинистых минералов, их ионообменную емкость и скорость прохождения биохимической деградации [1]. К настоящему времени накоплено достаточно данных, которые четко указывают, что влияние рН различно для различных действующих веществ и почв и зависит от природы механизма адсорбции. Так, скорость химической деградации гербицидов из группы триазина и сульфонилмочевины замедляется при увеличении рН почвы, особенно при рН выше 7,0. Кроме того, в почвах с высоким рН меньшие количества этих гербицидов связаны с частицами почвы, что делает более доступными для их поглощения растениями. В отличие от этого, низкое рН почвы увеличивает стойкость имидазолиновых гербицидов имазаквина и

ДИСКУСІЇ

имазетапира. При рН почвы ниже 6.0, имазаквин и имазетапир сильнее связываются или поглощаются (абсорбируются) частицами почвы. Адсорбция этих гербицидов по-видимому, снижает их доступность для почвенных микроорганизмов — основных механизмов деградации.

Содержание неорганических ионов. Разновидность неорганических ионов, присутствующих в почве, тесно связана с типом почвы и ее структурой, а структура глинистых минералов зависит от неорганических ионов, таких как алюминий, железо, магний, литий, хром, цинк и кремний, содержание которых может влиять на степень адсорбции [1]. Некоторые неорганические ионы, например железо и алюминий и магний могут действовать каталитически и ускорять деградацию действующих веществ СЗР.

Почвенные микроорганизмы. Роль почвенных микроорганизмов в деградации ДВ СЗР частично была рассмотрена выше. К этому можно добавить, что важность микроорганизмов в разрушении ДВ в почвах была установлена путем сравнения скорости деградации ДВ в стерилизованной почве и нестерилизованной [43, 47, 49] и в результате изучения кинетики деградации [50]. Наблюдались случаи, когда отдельный микроорганизм специфически разрушает определенное ДВ СЗР. В большинстве случаев деградация неспецифична. Широкий диапазон микроорганизмов, включая большинство общих видов бактерий, обитающих в почве, три основных вида актиномицетов и многих грибов, способны разрушать данное действующее вещество. Микроорганизмы требуют определенных условий окружающей среды и применения любого СЗР для их оптимального роста. Факторы, влияющие на активность микроорганизмов, это — влага, температура, рН, кислород и снабжение минеральными питательными веществами. Как правило, теплая, хорошо аэрируемая, удобренная почва с почти нейтральным рН наиболее благоприятна для роста микроорганизмов и соответственно — для разрушения ДВ СЗР.

Климатические факторы. Климатические факторы, влияющие на поведение ДВ СЗР в почве: температура, осадки, солнечный свет и ветер. Дифференцировать влияние каждого из них на судьбу ДВ в почве чрезвычайно сложно, ибо они не только влияют на большинство свойств ДВ и почвы, но и взаимодействуют друг с другом [1].

Температура. Известно, что при повышении температуры ДВ СЗР быстрее теряют свою эффективность [51]. Это может быть обусловлено уменьшением количества ДВ в

почве либо в результате его испарения из почвы, поскольку более высокие температуры увеличивают скорость, с которой ДВ испаряются из почвы, либо в результате ускорения процесса их деградации.

Активность микроорганизмов в почве зависит от температуры: в очень холодных почвах их деятельность практически прекращается. С повышением температуры почвы увеличивается растворимость ДВ в почвенной воде, что в свою очередь уменьшает их количество адсорбированной почвой и увеличивает их способность к выщелачиванию.

Повышение температуры, как правило, вызывает увеличение воздействия солнечного света, что приводит к ускорению процесса деградации ДВ и влияет на другие климатические факторы, такие как осадки и ветер.

Осадки. Влияние осадков в виде дождя, града или снега на почву может быть либо прямым, вследствие механического осаждения осадков на поверхности почвы и их последующего влияния на выщелачивание ДВ СЗР из почвы, или косвенным, из-за их влияния на влажность почвы и воздуха. Поглощение ДВ растениями значительно больше из влажной почвы, чем из сухой. Повышенная влажность почвы в результате выпадения осадков вызывает быстрый рост растений и транслокацию ДВ в растения, которые также приводят к исчезновению ДВ из почвы.

Влага почвы положительно влияет на метаболическую активность микроорганизмов почвы [1]. Многие микроорганизмы в сухих почвах находятся в стадии покоя и становятся неактивными, что замедляет деградацию ДВ СЗР. В затопленных почвах микробная активность является, в основном, анаэробной, что способствует деградации ДВ.

Достаточно полярная молекула воды может конкурировать с ДВ СЗР за адсорбционные участки почвенных коллоидов и других фракций почвы. В сухих почвах ДВ сильнее адсорбируются, тогда как во влажных почвах значительные количества их находятся в свободном состоянии в фазе водного раствора и, таким образом, могут более легко рассеиваться или деградировать.

Влажность воздуха очень сильно влияет на испарение ДВ СЗР из почвы: чем больше влажность воздуха, тем меньше происходит их испарение. Влажность воздуха также влияет на диффузию ДВ в почве вследствие того, что когда воздух над поверхностью почвы сухой, то происходит диффузия воды вместе с растворенными в ней ДВ через почву по направлению к поверхности, а когда воздух очень влажный и сухая почва, происходит диффу-

ДИСКУСІЇ

зия с поверхности почвы в более глубокие слои почвы [1, 52].

Солнечный свет. В настоящее время в литературе имеется очень много данных по поводу воздействия солнечного света, в частности его ультрафиолетовой составляющей на деградацию ДВ СЗР на поверхности почвы, которые свидетельствуют о том, что даже такие стойкие СЗР как ДДТ деградируют под воздействием УФ излучения, не говоря уже о таких нестойких соединениях как пиреринины, которые очень чувствительны к ультрафиолетовому разложению.

Ветер. Движение воздуха в виде ветра может довольно значительно повлиять на исчезновение ДВ СЗР с поверхности почвы, главным образом, в результате его воздействия на испарение ДВ с поверхности почвы [1]. Существует возможность потерь ДВ СЗР с участков их применения и в результате их движения с частицами эрозированной почвы в потоке ветра. Растительный покров на поверхности почвы значительно препятствует потерям СЗР с ветром.

х х х

Одно только перечисление рассмотренных выше факторов, влияющих на поведение и судьбу действующих веществ СЗР в почве, показывает, как трудно вычленить относительную важность каждого из них [1]. Тем не менее, фактор первостепенной важности – это физико-химическая структура ДВ, которая определяет его летучесть и растворимость. Причем в почве летучесть более значима, чем растворимость. Далее сравнимыми факторами являются адсорбция ДВ глиной и органическими фракциями почвы, осадки, температура и активность микроорганизмов. К менее важным факторам относится рН почвы и способ применения СЗР.

Хотя все факторы, перечисленные выше, влияют в разной степени на рассеивание ДВ СЗР в почве, концентрация действующего вещества C рассматривается в качестве единственной переменной при изучении зависимости рассеивания ДВ от времени [53,54]

$$C = C_0 e^{-kt}$$

где C_0 — начальная концентрация ДВ;
 k — константа скорости рассеивания ДВ, день⁻¹;
 t — время, дни.

В литературе описаны способы расчета прогнозируемых концентраций ДВ СЗР в результате их применения в сельскохозяйственной

практике в воздухе, поверхностных и подземных водах и почве [55-57]. В частности в почве прогнозируемая начальная концентрация (ПНК) действующего вещества (мг д.в./кг почвы) рассчитывается по следующей формуле [58]

$$ПНК_{почва} = D \times (1 - f_{int}) / (100 \times d \times \rho)$$

где D — норма применения СЗР, г/га
 f_{int} — перехват д.в. обрабатываемой с/х культурой, доля
 d — глубина, см
 ρ — сухая объемная плотность почвы, г/см³

Сухая объемная плотность почвы обычно составляет 1,5 г/см³; предполагается, что при разбрызгивании в полевых условиях СЗР проникает в почву на глубину до 5 см ($d=5$ см). Для СЗР, которые вносятся в почву, ПНК устанавливается для верхних 20 см почвы.

Для учета величин перехвата ДВ СЗР (%) различными с/х культурами опубликованы соответствующие таблицы [58, 59].

Для СЗР, которые применяются несколько раз в течение сезона в равных нормах, прогнозируемая концентрация (ПК, мг д.в./кг почвы) ДВ в почве сразу после последнего применения рассчитывается следующим образом [58]

$$ПК_{почва} (\text{последнее применение}) = ПНК_{почва} \times (1 - e^{-nki}) / (1 - e^{-ki})$$

где n — число применений;
 $k = \ln 2 / DT50$ (день⁻¹);

I — интервал между двумя последовательными применениями, дни; $DT50$ — период полураспада в почве, дни.

В государствах-членах Европейского Союза в соответствии с Постановлением Комиссии (ЕС) №1107/2009 для принятия решения о размещении СЗР на рынке [60] предусмотрено рассмотрение параметров, полученных в лабораторных и полевых условиях, характеризующих поведение и судьбу ДВ СЗР в разных типах почв, т.е. его персистентность и способность попадать (испаряться) в воздух и проникать в поверхностные и грунтовые воды ($DT50/90$, $Deg50/90$, Kd , Koc). Необходимо, чтобы отечественные исследования во время полевых испытаний СЗР приближались к требованиям ЕС. Важно, чтобы их результаты, действительно, способствовали объективной оценке опасности и степени загрязнения почвы, воздуха, поверхностных и грунтовых вод. Применение СЗР в Украине, как одной из ведущих европейских сельскохозяйственных стран, требует организации в

ДИСКУСІЇ

кратчайшие сроки лабораторных и полевых исследований, связанных с изучением поведения и судьбы ДВ СЗР в почве, основываясь и в

соответствии с Постановлениями и Директивами ЕС.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Edwards C.A.* Factor that affect the persistence of pesticides in plant and soils/ IUPAC Pesticide Chemistry -3 (Helsinki 1974), London Butterworths, IUPAC, 1975. – P. 39–56.
2. *Navarro S.* Review. An overview on the environmental behaviour residues in soils / S. Navarro, N. Vela, G. Navarro // Spanish Journal of Agricultural Research. – 2007. – V. 5(3). – P. 357–375.
3. *Beulke S.* Influence of kinetic sorption and diffusion of pesticide movement through aggregated soils / S. Beulke, C.D. Brown, C.J. Fryer, W. Van Beinum // Chemosphere. – 2004. – V. 57. – P. 481–490.
4. *Frank M.P.* Effect of soil moisture and sample depth on pesticide photolysis / M.P. Frank, P. Graebing, J.S. Chib // J Agric Food Chem. – 2002. – V. 50. – P. 2607–2614.
5. *Graebing P.* Soil photolysis of herbicides in a moisture- and temperature-controlled environment / P. Graebing, M.P. Frank, J.S. Chib // J Agric Food Chem. – 2003. – V. 51. – P. 4331–4337.
6. *Reichman R.* A combined soil-atmosphere model for evaluating the fate of surface-applied pesticides. 2. The effect of varying environmental conditions / R. Reichman, Y. Mahrer, R. Wallach // Environ Sci Technol. – 2000. – V. 34. – P. 1321–1330.
7. *Arnold D.J.* Fate of pesticides in soil: predictive and practical aspects/ Environmental Fate of Pesticides. / D.J. Arnold, G.G. Briggs [Edited by D.H. Hutson and T.R. Roberts]. 1990 John Wiley & Sons Ltd. – P.101–122.
8. *Bailey G.W.* Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils / G.W. Bailey, J.L. White // Res. Rev. – 1970. – V. 32. – P.29–92
9. *Senesi N.* Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances / N. Senesi // Sci Total Environ. – 1992. – V. 123-124. – P.63–76.
10. *Pignatello J.J.* Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles / J.J. Pignatello, B. Xing // Environ Sci Technol. – 1996. – V. 30. – P.1–11.
11. *Weber J.B.* Adsorption of s-triazines by soil organic matter / J.B. Weber, S.B. Weed, T.M. Ward // Weed Sci. – 1969. – V. 17. – P.417–421.
12. *Senesi N.* Binding of chlorophenoxy-alkanoic herbicides from aqueous solution by soil humic acids / N. Senesi, C. Testini, D. Metta / International Conference on Environmental Contamination, London, UK. – 1984. – P. 91–115.
13. *Dec J.* Determination of covalent and non-covalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil / J. Dec, J. Bollag // Soil Sci. – 1997. – V. 162. – P. 858–874.
14. *Gevaio B.* 2000b. Bound pesticide residues in soils: a review / B. Gevaio, K.T. Semple, K.C. Jones // Environ Pollut. – 2000. – V. 108. – P.3–14.
15. *Karickhoff S.W.* Paraquat sorption as a function of particle size in natural sediments / S.W. Karickhoff, D.S. Brown // J Environ Qual. – 1978. – V. 7. – P. 246–252.
16. *Veith G.D.* Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish / G.D. Veith, D.L. Defoe B.V. Bergsted // J Fish Res Board Can. – 1979. – V. 36. – P.1040–1048.
17. *O'Connor D.J.* The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient / D.J. O'Connor, J.P. Connolly // Water Res. – 1980. – V. 14. – P.1517–1523.
18. *Voice T.C.* 1983. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants / T.C. Voice, C.P. Rice, W.J. Weber Jr // Environ Sci Technol. – 1983. – V. 17. – P. 513–518.
19. *Gschwend P.M.* 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants / P.M. Gschwend, S. Wu // Environ Sci Technol. – 1985. – V. 19. – P. 90–96.
20. *Karickhoff S.W.* Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments / S.W. Karickhoff, D.S. Brown, T.A. Scott // Water Res. – 1979. – V. 13. – P. 421–428.
21. *Hermosin M.* 1994. Role of soil clay fraction in pesticide adsorption. Defining a K_{clay}/ In: Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects (Copin A., Housins G., Pussemier L., Salembier J.F., eds) / M.C. Hermosin, J. Cornejo // European Study Serv, Rixensart, Belgium. – 1994. – P. 206–207.
22. Handbook of chemical property estimation method, chapt.4 / [W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt (ed)]/ – 1990 McGraw-Hill, New-York
23. *Hodson J., Williams N.A.* The estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) for soil by HPLC // Chemosphere. – 1988. – V. 17. – P.167
24. *Schroll R.* Volatilization and mineralization of ¹⁴C-labelled pesticides on lysimeter surfaces / R. Schroll, U. Dorfler, I. Scheunert // Chemosphere. – 1999. – V. 39. – P. 595–602.
25. *Neumans E.* 2000. A study of volatilization of pesticides from soil under laboratory conditions / E. Neumans, E.D. Clarke, R. Copin // Meded Fac Landbouwkd Toegepaste Biol Wet (Univ Gent). – 2000. – V. 65. – P.979–989.
26. *Briggs G.G.* Relationships between chemical structure and the behaviour and fate of pesticides / G.G. Briggs // Proc. British Crop Protection Conference- Pests and Diseases. – 1981. – № III. – P. 701–710.
27. *Lichenstein E.P.* / E.P. Lichenstein, G.R. Myrdal, K.R. Schulz // J. Econ. Ent. – 1964. – V. 57. – P. 133.
28. Alexander M. / Biodegradation and bioremediation / M. Alexander. – 1994. – Academic Press, NY, USA. – 302 p.
29. EFSA Guidance Document for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT₅₀ values of active substances of plant protection products and transformation products of these active substances in soil // EFSA Journal. – 2014. – V. № 12 (5):3662. – P.1–37
30. *Konstantinou I.K.* Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions / I.K. Konstantinou, A.K. Zarkadis, T.A. Albanis // J Environ Qual. – 2001. – V. № 30. – P.121–130.
31. *Conceicao M.* Kinetics of photodegradation of the fungicide fenarimol in natural waters and in various salt solutions: salinity effects and mechanistic considerations / M. Conceicao, D.A. Mateus, A.M. Da Silva, H.D. Burrows // Water Res. – 2000. – V. 34. – P.1119–1126.
32. *Frank M.P.* Effect of soil moisture and sample depth on pesticide photolysis / M.P. Frank, P. Graebing, J.S. Chib // J Agric Food Chem. – 2002. – V. 50. – P. 2607–2614.
33. *Graebing P.* Soil photolysis of herbicides in a moisture- and temperature-controlled environment / P. Graebing, M.P. Frank, J.S. Chib // J Agric Food Chem. – 2003. – V. 51. – P.4331–4337.
34. *Панин М.С.* Химическая экология / М.С. Панин // Семипалатинск. – 2002. – 852 с.
35. *Higgins I.J.* The chemistry and microbiology of pollution / I.J. Higgins, R.G. Burns – 1975. – Academic Press, NY, USA. – 248p.
36. Alessandro Delle Site. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent, Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants/ A. Delle Site. A Review// J. Phys. Chem. Ref. Data – 2001. – V. №30, No.1. – P. 187–440.
37. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals Test No. 121: Estimation of the Adsorption Coefficient (K_{oc}) on Soil and on

ДИСКУСІЇ

- Sewage Sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Adopted 22nd January 2001). – P.11.
38. Assessing Soil Contamination : A Reference Manual. FAO. – 2007. – 209 p.
 39. *Gustafson D.I.* Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability / D.I. Gustafson // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 1989. – V. 8. – P.339–357.
 40. *Kerle E.A.* Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection / E.A. Kerle, J.J. Jenkins, P.A. Vogue / *EM 8561* -1996. – Oregon State University. – 8 p.
 41. *McBride D.K.* Managing pesticides to prevent groundwater contamination. North Dakota State University Extension Service Publication E-979. – 1989. – 7 p.
 42. Bioavailability of nonextractable (bound) pesticide residues to earthworms / Gevao B., Mordaunt C., Semple H.T. [et al.] // *Environ Sci Technol*. – 2000. – V. 35. P. 501–507.
 43. *Getzin L.W.* The effect of soils upon the efficiency of systemic insecticides with special reference to Thimet / Getzin L.W. // *Diss.Abstr.* – 1958. – V. 19. – P.625.
 44. *Edwards C.A.* Bioassay of aldrin and lindane in soil / C.A. Edwards, S.D. Beck, E.P. Lichtenstein // *J.Econ.Ent.* – 1957. – V. 50. – P.622–626
 45. *Konrad J.G.* Soil degradation of diazinon, phosphorothioate insecticide / J.G. Konrad, D.E. Armstrong, G. Chesters // *Agron.J.* – 1967. – V. 59. – P.591–594
 46. *Abdellatif M.A.* Effect of soil clay and organic matter content upon systemic efficacy of two carbamate insecticides / M.A. Abdellatif, H.P. Hermanson, H.T. Reynolds // *J.Econ.Ent.* – 1967. – V. 60. – P.1445–1450
 47. *Lichtenstein E.P.* Epoxidation of aldrin and heptachlor in soils as influenced by autoclaving moisture, and soil types / E.P. Lichtenstein, K.R. Schulz // *J.Econ.Ent.* – 1960 – V. 53. – P.192–197
 48. *Yaron B.* Aldrin Adsorption by Soils and Clays / B. Yaron, A.R. Swaboda, G.W. Thomas // *J.Agric.Food Chem.* – 1967. – V. 15. – P. 671–675.
 49. *Lichtenstein E.P.* (1968) Use of carbon to reduce the uptake of insecticides as soil residues by crop plants. Effects of carbon on insecticide absorption and toxicity in soils / E.P. Lichtenstein, T.W. Fuhrenmann, K.R. Schulz // *J.Agric.Food Chem.* – 1968. – V. 16. – P. 348–355.
 50. *Alexander M.* Microbial degradation and biological effects of pesticides in soil in Soil biology: reviews of research/ M. Alexander. – 1969. – Unesco, Liege (Belgium). – P.209–236.
 51. *Ebeling W.* Analysis of the basic processes involved in the deposition, degradation, persistence and effectiveness of pesticides/ W. Ebeling // *Res.Rev.* – 1963. – V. №3. – P.35.
 52. *Gerolt P.* Investigation into the Problem of Insecticide Sorption by Soils / P. Gerolt // *WHO Bull.* – 1961. – V. 24. – P.577–591.
 53. *Timme G.* Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behaviour of pesticide residues / G. Timme, H. Frehse // *Pflanzenschutz-Nachr Bayer.* – 1980. – V. 33. – P.47–60.
 54. *Timme G.* Statistical interpretation and graphic representation on the degradational behaviour of pesticide residues. II. / G. Timme, H. Frehse, V. Laska // *Pflanzenschutz-Nachr Bayer.* – 1986. – V. 39. – P.187–201.
 55. *Brown C.D.* Prediction of pesticide concentrations found in rivers in the UK / C.D. Brown, P.H. Bellamy, I.G. Dubus // *Perst.Manag.Sci.* – 2002. – V. 58. – P. 363–373.
 56. *Ferrari F., Trevisan E., Capri E.* Predicting and measuring environmental concentration of pesticides in air after soil application / F. Ferrari, E. Trevisan, E. Capri // *J.Environ.Qual.* – 2003. – V.32. – P.1623–1633.
 57. *Miao Z., Padovani C., Riparbelli C.* Predicting environmental concentration of pesticides in paddy field and surrounding surface water bodies/ Z. Miao, C. Padovani, C. Riparbelli // *Paddy Water Environ.* – 2003. – V.1. – P.121–132.
 58. Evaluation Manual for the Authorisation of plant protection products and biocides according to Regulation (EC) No 1107/2009 EU part Plant protection products Chapter 6 Fate and behaviour in the environment: behaviour in soil; persistence, version 2,0; January 2014. – P.27
 59. FOCUS (2011). Generic Guidance for Tier I FOCUS Ground Water Assessments.
 60. Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117 EEC and 91/414 EEC // *Official Journal of the European Communities*. – 2009. – L 309. p.1–50.
 61. *Гончарук Е.И.* Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство / Е.И. Гончарук, Г.И. Сидоренко – М.: Медицина, 1986. – 320 с.

ДО ПРОБЛЕМИ ВИВЧЕННЯ ДОЛІ ДІЮЧИХ РЕЧОВИН ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ РОСЛИН У ҐРУНТІ

В.Д. Чміль

РЕЗЮМЕ. У статті розглядаються фактори, що впливають на поведінку і долю діючих речовин засобів захисту рослин (ЗЗР) у ґрунті, які відповідно до міжнародних вимог повинні визначатися і враховуватися при прийнятті рішення про реєстрацію ЗЗР для використання у вітчизняній сільськогосподарській практиці.

Ключові слова: діючі речовини, засоби захисту рослин.

ON THE PROBLEM TO STUDY OF THE ACTIVE SUBSTANCE LIFECYCLE OF PLANT PROTECTION PRODUCTS IN SOIL

V.Chmil

SUMMARY. The article outlines the factors that influence on the behavior and lifecycle of the active substances of plant protection products (PPPs) in the soil, which according to the international standards should be determined and taken into account when deciding on the registration of PPPs for use in domestic agricultural practice.

Key words: active substance, plant protection products.

Надійшла до редакції 15.03.2016 р.