

Е. М. Кузнецова, В. Д. Чмиль, д.биол.н.

ГЛИФОСАТ: ПОВЕДЕНИЕ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И УРОВНИ ОСТАТКОВ

Институт экогигиены и токсикологии им. Л. И. Медведя г. Киев

Глифосат — фосфометилглицин — один из наиболее широко используемых в мире неселективных гербицидов системного действия. Препаративные формы на основе глифосата эффективны для уничтожения глубоко укореняющихся многолетних сорняков, однолетних и двухлетних широколистных сорняков, водных сорных растений. Глифосат применяется на посевах широкого спектра сельскохозяйственных культур, в садах и парках, в водном и лесном хозяйстве [1, 2].

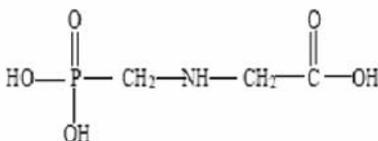
Глифосат может применяться на различных стадиях роста: до всходов и после всходов сельскохозяйственных культур (в качестве гербицида) и перед сбором урожая (в качестве десиканта).

Фирмы-производители гербицидных препаратов глифосата

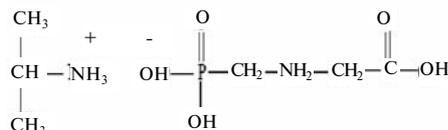
В список основных производителей гербицидных препаратов (формуляций) на основе глифосата входят такие известные фирмы как "Монсанто", "Дау Агро Сайэнс" и др.. [3].

Химическая природа глифосата

С химической точки зрения глифосат является слабой органической кислотой:



Для повышения растворимости в препаративных формах глифосат переводят в солевую форму: калиевую, этаноламинную, диметиламинную, аммонийную или изопропиламинную. Большинство гербицидных препаратов на основе глифосата в качестве действующего вещества содержат его изопропиламинную соль:



Применение препаратов на основе глифосата в Украине

В Украине ежегодное применение гербицидных препаратов на основе глифосата составляет 1-1,5 тыс. тонн (в США ежегодно применяется 17-22 тыс. тонн этого гербицида).

Нормы применения глифосата зависят от цели: в качестве довсходового гербицида или десиканта сельскохозяйственных культур перед сбором урожая. Например, в Нидерландах рекомендуемые нормы применения Раундапа (производства фирмы "Монсанто") составляют (0,3-2,9) кг д.в./га, Канаде — (1,1-1,7) кг д.в./га. В общем, нормы применения глифосата не превышают 5,8 кг д.в./га.

В агропромышленном комплексе Украины препаративные формы на основе глифосата применяются авиационным (для крупномасштабных обработок) и наземным методами с использованием различного специального оборудования (вентиляторные, штанговые опрыскиватели) с нормами расхода (1,08-3,6) кг д.в./га.

В Украине зарегистрировано [2] около 30 препаратов на основе глифосата для применения в качестве гербицида на более чем 20-ти сельскохозяйственных культурах и в качестве десиканта на 7 культурах:

- зерновые (пшеница, ячмень);
- овощи (морковь, картофель);
- зернобобовые (горох, соя);
- масличные (подсолнечник, рапс);
- бахчевые (арбуз, дыня);
- технические и кормовые культуры (кукуруза, лен, люцерна, клеще-

вина, свекла сахарная, хмель);

- сады, виноградники;
- многолетние и однолетние травы и цветы на семена.

Глифосат эффективен для уничтожения нежелательной растительности и на землях несельскохозяйственного назначения, парах, открытых коллекторно-дренажных и оросительных системах, дренажных каналах.

В связи с этим представляют интерес данные литературы, относящиеся к поведению глифосата в окружающей среде и уровнях его остатков в объектах окружающей среды, сельскохозяйственном и продовольственном сырье. Интересно сопоставить эти уровни с данными, полученными в ходе проведения государственных предрегистрационных полевых испытаний гербицидов на основе глифосата в Украине.

Механизм действия глифосата

Действие глифосата на растения заключается в ингибировании фермента 5-энолпирувил-шикимат-3-фосфат-синтазы (EPSPS), который необходим для образования ароматических аминокислот: тирозин, триптофан и фенилаланин [3], участвующих в синтезе протеина растений и в образовании многих вторичных растительных продуктов таких, как промоторы и ингибиторы роста, фенолы и лигнины [4,5].

EPSPS находится в хлоропластах большинства растений, но отсутствует у животных. С этим и связана избирательная токсичность глифосата. В связи с этим глифосат обладает относительно низкой токсичностью для млекопитающих, птиц и рыб [6,7]. ЛД₅₀ глифосата для крыс составляет 5600 мг/кг, для перепелов > 4640 мг/кг. Для луна-рыбы ЛК₅₀ глифосата составляет 120 мг/л.

Пути распределения и деградации глифосата в окружающей среде

Распределение глифосата.

Распределение глифосата в окружающей среде (рис. 1) после применения препаратов на его основе может происходить в результате [1,3]:

- процессов соиспарения с каплями рабочего раствора и обработанных поверхностей;
- образования комплексов в воде с ионами Ca²⁺ и Mg²⁺;
- адсорбции на донных отложениях и суспендированных частицах в воде и почве;
- усвоения растениями.

Пути деградации глифосата в объектах окружающей среды и растениях включают фотохимическое и химическое разложение и разрушение под действием микроорганизмов [8].

ность в воде при pH 3; 5; 6 и 9 при 35 °C [12].

Низкая подвижность глифосата в почве, обусловленная сильным связыванием его молекул частицами почвы, способствует минималь-

катионообменной емкости почвы, уменьшения pH и содержания фосфора [3, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Коэффициент Кос глифосата, который характеризует тенденцию адсорбироваться почвой, равен 24000 [24].

Основным фактором, который обуславливает количество глифосата, адсорбированного почвенными частицами, является уровень фосфата в почве, который приводит к связыванию молекул гербицида [25].

Глифосат конкурирует с неорганическим фосфатом за связывающие центры почвы и степень его связывания зависит от доступности незанятых связывающих центров. В адсорбированном состоянии глифосат практически не проявляет гербицидную активность [18, 19]. В связи с этим высаживать растения или высевать семена можно прямо на обработанные площади сразу после применения гербицида, так как глифосат не проявляет существенной дождевой активности даже, когда применяется с высокими нормами расхода [5].

Период полураспада глифосата в почве в зависимости от типа почв, как было установлено специалистами US EPA, находится в диапазоне от 3 до 130 дней [26]. По другим данным период полураспада глифосата в почвах составляет от 20 до 100 дней [27, 28, 29]. Показано [30, 31], что разложение глифосата в почве описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Глифосат классифицируется как гербицид умеренно персистентный в почве, обладающий низкой подвижностью в почве и очень слабой тенденцией к выщелачиванию. Остатки глифосата из обработанных сорняков, поступающие в почву, не проникают в другие растения.

В почвах, в зависимости от условий окружающей среды, глифосат устойчив к химическому разрушению, действию солнечного света, обладает низкой тенденцией к выщелачиванию (удалению) из почвы, за исключением случаев, когда он находится в адсорбированном состоянии на коллоидных частицах почвы [10]. Относительная иммобильность глифосата в большинстве почв является следствием его сильной адсорбции на частицах почвы. Установлено [32], что менее 1 % гли-



Рис. Распределение глифосата в окружающей среде

Воздух. При применении препаратов на основе глифосата не происходит загрязнение атмосферного воздуха вследствие испарения действующего вещества с поверхности почвы, растений или воды в связи с низкой летучестью вещества (давление паров $1,31 \times 10^{-2}$ мПа при 25 °C) [9].

Низкая величина константы Генри глифосата ($< 2,1 \times 10^{-7}$ Па·м³·моль⁻¹) [9] указывает на возможность миграции глифосата из воздуха в воду и быструю адсорбцию глифосата на частицах почвы. Воздушный снос глифосата в случае порывов ветра или достаточно большой скорости ветра при применении гербицида будет вызывать повреждение или уничтожение нецелевых растений в результате попадания на их поверхность тумана, капель или брызг рабочего раствора препарата [10].

Вода. Глифосат обладает высокой растворимостью в воде (12 г/л при 25 °C) и очень низким коэффициентом распределения в системе н-октанол-вода ($\log P < -3,2$ при pH 2-5; 20 °C) [9, 10, 11].

Растворимость глифосата в воде составляет 10,5 г/л при pH 1,9; 20 °C; аммонийной соли — (144 ± 19) г/л при pH 3,2; изопропиламинной соли — 1050 г/л при pH 4,3; 25 °C [9].

Глифосат химически стабилен в воде. Эксперименты, проведенные Агентством по охране окружающей среды США (US EPA), показали, что глифосат сохраняет стабиль-

ному загрязнению этим гербицидом подземных вод [12].

Большая часть глифосата, которая обнаруживается в поверхностных водных источниках, является результатом смыва с поверхности обработанных растений, сноса при сельскохозяйственном или лесохозяйственном применении гербицида и умышленной или неумышленной прямой обработки препаратом водных источников для уничтожения водных сорняков [3].

Глифосат может транспортироваться на несколько километров вниз по течению водным потоком от места обработки [13] в виде твердых суспендированных частиц при прямом применении на водных источниках.

Снижение количеств попавшего в природные воды глифосата и его основного метаболита происходит, главным образом, за счет адсорбции вещества осадками и разложения микроорганизмами [14]. Скорость разложения глифосата в воде обычно меньше, чем в почве. Это объясняется тем, что в воде микроорганизмов значительно меньше, чем в большинстве типов почв [10].

Почва. Несмотря на то, что глифосат достаточно хорошо растворим в воде, он в отличие от большинства водорастворимых гербицидов обладает чрезвычайно высокой способностью связываться частицами почвы [15, 16, 17], причем эта способность возрастает по мере увеличения содержания в почве глины,

фосата, находящегося в почве, проникает в растения через корневую систему.

Биота (флора и фауна). Основной путь поступления глифосата в растения — это проникновение через листву. Так как глифосат сильно связывается частицами почвы, он не проникает в растения через корневую систему, хотя в зависимости от типа почвы и условий применения может происходить незначительное корневое поступление. Влага и поверхностно-активные вещества увеличивают абсорбцию глифосата листвой растений в результате увеличения скорости диффузии глифосата через плазматические мембраны [33,34]. Глифосат, абсорбированный листвой, легко перемещается в другие части растения, предотвращая их рост.

Высокая растворимость глифосата в воде, с одной стороны, и его низкая растворимость в жирах, с другой стороны, обуславливают низкое значение коэффициента его распределения в системе н-октанол/вода [9]. Ионная природа глифосата указывает на его низкую способность к биоаккумуляции в живых организмах и пищевых продуктах [10].

Остатки глифосата были обнаружены в рыбе, ракообразных и моллюсках, которые подвергались экспозиции в воде, содержащей гербицид. Однако, после того, как эти водные организмы были помещены в воду, свободную от глифосата, его остатки в них снизились на 50-90 % от начального уровня в течение 14-28 дней [35]. В исследованиях на крысах установлено, что 97,5 % введенной дозы глифосата выводилось с мочой и фекалиями [10]. Авторами [5] установлено, что остатки глифосата слабо удерживаются тканями и быстро выводятся из организма различных видов животных, включая птиц и рыб.

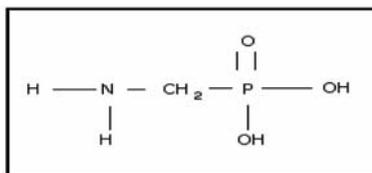
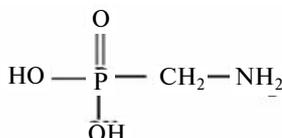
При изучении влияния глифосата на микробную биомассу [36] установлено его незначительное влияние на количество бактерий, грибов (плесеней) или актиномицетов (*actinomycetes*) в лесных почвах и лесной подстилке.

Дегградация глифосата в воде, почве и растениях. Выше отмечалось, что глифосат химически стабилен в воде. Первоначальные исследования позволяли думать, что

глифосат практически не подвергается воздействию солнечного света [37], но позже было установлено, что глифосат подвержен фоторазрушению [4,8]. Период полураспада глифосата в деионизированной воде при УФ-облучении составляет четыре дня.

Глифосат не подвергается гидролизу или окислению в полевых условиях [37,38,39].

Дегградация глифосата в воде, водных осадках и почве обусловлена, главным образом, его разрушением микроорганизмами [37,40]. При этом основной путь разрушения глифосата заключается в расщеплении С-N-связи с образованием первоначального метаболита — аминометилфосфоновой кислоты (АМФК),



которая в свою очередь медленно разрушается под действием микроорганизмов до двуокси углерода и других простых неорганических соединений.

Другой путь разрушения глифосата через расщепление С-P-связи может также встречаться. Разрушение глифосата происходит более быстро в аэробных условиях, чем в анаэробных.

Было высказано предположение [25,37], что быстрее подвергаются разрушению микроорганизмами несвязанные молекулы глифосата, тогда как медленнее разрушаются молекулы глифосата, находящиеся в связанном (адсорбированном) состоянии частицами почвы.

Разрушение глифосата протекает медленнее в почвах с высокой адсорбционной способностью (емкостью). На скорость разрушения глифосата также влияют конкретные популяции микроорганизмов в каждом типе почв [4,41]. Это является еще одним доказательством абсолютной бесперспективности, ненужности и

нецелесообразности установления величины ПДК пестицида в почве безотносительно к типу почвы и выращиваемых на этой почве сельскохозяйственных культур [42].

Основной, менее токсичный метаболит глифосата — АМФК — медленнее подвергается разрушению микроорганизмами, чем исходное соединение [4,18,26]. Это может быть следствием более сильной адсорбции АМФК частицами почвы по сравнению с глифосатом и/или меньшей проницаемостью АМФК для стенок клеток и мембран почвенных микроорганизмов [10].

Другие, второстепенные (незначительные), метаболиты глифосата также идентифицированы (N-метил-АМФК, метилфосфоновая кислота и N-метилглифосат). Обнаружено, что глифосат в почве разрушается и при очень низких температурах и не влияет отрицательно на фиксацию азота, нитрификационную или денитрификационную активность [43].

При применении глифосата в городском хозяйстве, например в США, возможно попадание глифосата и его метаболита АМФК в водные источники. При этом обнаруживается как основное исходное вещество (17,5 %), так и его основной метаболит (67,5 %) [44].

При изучении литературных источников, посвященных исследованиям, связанным с оценкой метаболизма глифосата в растениях, мы столкнулись с утверждениями типа: "глифосат не подвергается метаболизму в растениях" [33,34]; "глифосат не подвергается метаболизму в некоторых, но не во всех растениях" [4].

Более детальная проработка литературы по этому вопросу позволила сделать вывод, что эти утверждения ошибочны по следующим причинам. Выше уже отмечалось, что глифосат безвреден для большинства растущих на почве растений потому, что он быстро адсорбируется частицами почвы. При этом в адсорбированном состоянии он не проявляет гербицидной активности. И даже, когда глифосат находится в свободном (не в адсорбированном) состоянии, он практически не всасывается корнями растений [18]. Напрашивается очевидный вывод из вышеизложенных фактов: глифосат не подвергается метаболизму в растениях не потому, что в растении-

ях отсутствуют природные вещества (энзимы и др.), необходимые для его разрушения, а потому, что в этих растениях нет остатков глифосата (по условиям его применения), который бы мог образовывать соответствующие метаболиты.

При дальнейшем изучении литературы мы обнаружили, что к такому выводу еще в 1986 году пришло Совместное Заседание ФАО/ВОЗ по Остаткам Пестицидов (JMPPR) [45]. Обобщая многочисленные исследования по изучению метаболизма глифосата в сельскохозяйственных культурах (овощи, фрукты, орехи и кормовые сельскохозяйственные культуры), Заседание пришло к выводу, что при почвенном применении глифосат слабо абсорбировался или не абсорбировался вовсе всеми исследованными сельскохозяйственными культурами. И только благодаря этому не наблюдалось превращение глифосата в растениях в его основной метаболит — АМФК.

Исследования, проведенные при выращивании сельскохозяйственных культур на основе гидропоники, когда глифосат поступал в вегетирующие растения прямо (минуя почву) с потоком воды, позволили прояснить вопрос, связанный с метаболизмом глифосата в растениях. Оказалось, что в этих условиях в растениях кукурузы, пшеницы, хлопка и в соевых бобах происходит разрушения глифосата до АМФК с дальнейшим разрушением метаболита в растительных тканях [46].

Изучение метаболизма в генетически модифицированных растениях (устойчивых к действию глифосата) показало, что в этих растениях метаболизм глифосата протекает так же, как и в чувствительных к глифосату растениях. Глифосат разрушается до АМФК, которая затем или неселективно связывается природными растительными соединениями с дальнейшим разрушением до одноуглеродных фрагментов, которые включаются в состав натуральных продуктов, или образует конъюгаты с природными органическими кислотами, метаболиты которых обнаруживаются на уровне следов. Метаболиты глифосата одинаковы в устойчивых и чувствительных к глифосату сельскохозяйственных культурах, но их распределение зависит от скорости и длительности превращения глифосата в АМФК.

Уровни остатков глифосата в окружающей среде и воздействие на человека

Источником информации о содержании остатков глифосата в различных матрицах являются данные полевых предрегистрационных испытаний препаративных форм глифосата в Украине. Определение остатков глифосата в объектах окружающей среды, сельскохозяйственном и продовольственном сырье и продуктах их переработки представляет сложную, длительную и дорогостоящую задачу.

Методы анализа. Остатки глифосата и АМФК могут быть определены в виде различных производных после очистки водных экстрактов, содержащих эти анализы, методом катионо- и анионообменной хроматографии, реакции дериватизации, меняющейся в зависимости от хроматографического метода, который используется для последующего разделения (ГХ, ВЭЖХ) и системы детектирования (фосфорный пламенно-фотометрический детектор, флуоресцентный детектор, УФ-, МС- и МС/МС-детекторы).

Пределы количественного определения глифосата в воде, растениях и почве составляют (0,02-3,2) мкг/л, (0,01-0,3) мкг/кг и (0,05-1,0) мкг/кг соответственно.

Удовлетворительные величины возврата для глифосата и АМФК при пределе определения 0,05 мкг/кг достигнуты при анализе различных растительных матриц [46].

Для определения глифосата в сельскохозяйственном, продовольственном сырье и пищевых продуктах мы использовали метод последовательных реакций. Метод основан на получении производного глифосата с реактивом, содержа-

щим орто-фталальдегид-меркапто-этанол, после очистки полученных экстрактов анализируемых проб (анионит Дауэкс 1-Х8, активированный уголь БАУ) и хроматографии очищенных экстрактов в условиях ВЭЖХ на колонке с Partisil SAX (сильный анионит Cl⁻ — форме) и флуориметрическим детектированием.

Пределы количественного определения глифосата в сельскохозяйственном и продовольственном сырье, пищевых продуктах методом ионообменной ВЭЖХ составляют от 0,04 мкг/кг до 0,10 мкг/кг, величины возврата добавленных количеств аналитов к анализируемым матрицам — от 70 % до 90 % [47].

Воздух. Данные о концентрациях глифосата в воздухе возможно получить только после оценки воздействия на рабочих, применявших гербицид в полевых условиях. Концентрация глифосата в воздухе во время обработок лесов большей частью была ниже 1,3 мкг/м³ (при этом максимально измеряемая концентрация составила 15,7 мкг/м³) [12]. Наивысшая оцененная экспозиция (кожная и ингаляционная) у рабочих, которые применяли препараты на основе глифосата, была на уровне 8000 мкг/час. С учетом неполноты абсорбции эта величина составила ~ 40 мкг/кг веса тела в день (8-ми часовый рабочий день для 60-кг взрослого человека) [1].

В табл. 1 представлены данные собственных исследований по содержанию глифосата в воздухе рабочей зоны в ходе государственных предрегистрационных испытаний препаратов на основе глифосата в сравнении с данными, полученными в Канаде при авиаобработке лесов [12].

Как следует из данных табл. 1,

Таблица 1

Уровни остатков глифосата в воздухе рабочей зоны

Культура	Обработка	Норма применения, кг д.в./га	Концентрация глифосата, мкг/м ³
Украина			
Подсолнечник	Авиационная	0,72 - 1,08	0,41 - 3,5
Соя	Авиационная	1,08	1,4
Ячмень яровой	Штанговая	3,61	2,6
Осенняя послеуборочная обработка	Авиационная	1,08 - 1,26	3,3 - 6,5
	Штанговая	1,45 - 3,84	0,09 - 48,0
Несельхозгодия	Штанговая	1,8 - 3,6	0,67 - 46,0
Канада			
Лесные угодия	Авиационная	—	1,3 - 15,7

большинство этих величин одного порядка. Концентрация глифосата в воздухе при различных способах обработки не превышает установленные национальные нормативы (предельно допустимая концентрация (ПДК) глифосата в воздухе рабочей зоны составляет 1,0 мг/м³; ориентировочно безопасный уровень влияния (ОБУВ) в атмосферном воздухе — 0,01 мг/м³).

Природные воды. Глифосат не подвергается в воде фотохимической деградаци [10]. Период его полураспада в воде более 35-ти дней [48]. По другим данным период полураспада глифосата в воде колеблется от 12 часов до 7 недель [13].

В табл. 2 приведены данные о содержании глифосата и АМФК в поверхностных и подземных водах некоторых стран Европы и Северной Америки после наземного и авиационного применения препаративных форм на основе глифосата. Исходя из особенностей физико-химических свойств, глифосат и АМФК можно обнаружить только в поверхностных водах после прямого применения гербицида или при почвенной эрозии, что может привести к загрязнению источников питьевого водоснабжения.

Концентрация глифосата на

приблизительно через 3 недели [49]. При прямом применении на озерах и прудах с нормой расхода препарата 1 кг/га начальная концентрация глифосата составляла 1100 мкг/л с последующим снижением до 149 мкг/л через два дня и до 55 мкг/л через 5 дней [50].

В Украине данные о содержании глифосата и АМФК в поверхностных водах отсутствуют. Предельно допустимая концентрация глифосата в воде водоемов составляет 0,02 мг/л.

Питьевая вода. Глифосат и АМФК не обнаруживаются в источниках питьевого водоснабжения. Основной причиной этого является низкая подвижность глифосата в почве, которая и обуславливает минимальную возможность загрязнения питьевой воды из подземных водоносных горизонтов. Единственная возможность загрязнения питьевой воды глифосатом может быть связана с наличием гербицида в поверхностных водах.

В литературе не описаны случаи загрязнения питьевой воды глифосатом. Конечно, нельзя не принимать во внимание и то обстоятельство, что отрицательные результаты по определению глифосата в питьевой воде могут быть обусловлены небольшим числом проведенных

Таблица 2

Уровни остатков глифосата в природных водах

Страна	Анализируемая матрица	Концентрация, мкг/л		Литра
		глифосат	АМФК	
Нидерланды	Поверхностные воды	0,5 - 1,0	6,0	[1]
Канада	Озера, пруды и реки*	> 5153	—	[13]
	Водоемы без начительной растительности*	~ 3,0	—	[13]
	Поверхностные воды	200,0 - 300,0 100,0 - 150,0	—	[33]
	Озера, пруды	1100,0 149,0 55,0	—	[33]
США	Пруды Реки*	90,0 - 1700,0 35,0 - 1237,0	2,0 - 35,0 < 1,0 - 10,0	[1]
Дания	Подземные воды	< 0,1	< 0,1	[48]

* - прямое авиационное применение

уровне (200-300) мкг/л в стоячей воде сразу после непосредственной обработки падает до (100-150) мкг/л

мониторинговых исследований и техническими недостатками используемых аналитических методов,

связанными с недостаточной чувствительностью обнаружения глифосата и АМФК.

Обычные установки для обработки питьевой воды не удаляют глифосат из воды. Однако удаление глифосата из воды может быть достигнуто в результате его осаждения после добавления солей железа [1]. Озон, который используется как альтернатива хлору при обработке воды, эффективно удаляет глифосат в результате протекания гидроксил-радикального (НО·) цепного процесса, который происходит в большинстве озонированных вод [51,52,53].

В Украине не известны случаи загрязнения питьевых вод глифосатом.

Почва и другие объекты окружающей среды. В табл. 3 и 4 приведены данные о содержании глифосата и его основного метаболита АМФК в почве и других объектах окружающей среды.

Как следует из данных таблицы 3, величины содержания глифосата в почве в Украине и некоторых странах Европы и Америки в большинстве случаев являются величинами одного порядка.

Многочисленные данные собственных исследований показали, что содержание глифосата, найденное в почве при проведении государственных предрегистрационных испытаний препаратов на его основе, не превышает установленный гигиенический норматив (ПДК глифосата в почве равен 0,5 мг/кг).

Пищевые продукты. В литературе отсутствует информация по прямым измерениям глифосата в пищевых продуктах на основе мониторинговых исследований. Вся информация относится только к результатам полевых испытаний препаративных форм на основе глифосата.

При использовании глифосата в качестве гербицида до посева зерновых культур его остатки и АМФК не обнаруживались на уровне предела обнаружения (LOD), который равен 0,05 мг/кг в зерне хлебных злаков при сборе урожая [11]. При применении глифосата в качестве десиканта в соответствии с хорошей сельскохозяйственной практикой (GAP) на хлебных злаках и бобовых до сбора урожая глифосат обнаружен в зерне хлебных злаков и бобах в диапазоне от 0,2 мг/кг до 4,8 мг/кг [12].

Таблица 3

Уровни остатков глифосата в почве

Обрабатываемая культура	Обработка	Содержание глифосата в почве, мг/кг
Канада		
Сельскохозяйственные культуры		0,15 - 40,0
Финляндия		
Сельскохозяйственные культуры		3,8 - 17,0
США		
Сельскохозяйственные культуры		0,07 - 1,40
Украина		
Подсолнечник	Авиационная	0,02 - 0,05
	Ранцевая	0,05
Соя	Авиационная	0,48
	Ранцевая	0,01 - 0,84
Горох	Ранцевая	0,06 - 0,09
	Штанговая	0,004
Кукуруза (ГМО)	Штанговая	0,042
Свекла сахарная (ГМО)	Штанговая	0,023
Ячмень	Штанговая	0,007 - 0,032
	Ранцевая	0,007 - 0,010
Пшеница	Штанговая	0,001 - 0,2
Рапс	Ранцевая	0,06
Сады и виноградники	Штанговая	0,0033 - 0,01
Осенняя послеуборочная обработка, пары	Авиационная	0,02 - 0,3
	Штанговая	0,0042 - 0,43
	Ранцевая	0,24
Несельхозгодия	Штанговая	0,006 - 0,11
	Ранцевая	0,01
Многолетние травы (на семена)	Штанговая	0,04

Таблица 4

Уровни остатков глифосата в объектах окружающей среды [1]

Анализируемая матрица (страна)	Содержание, мг/кг (мг/л)	
	Глифосат	АМФК
Поверхностные воды (США)	менее 0,001 - 1,7	менее 0,001 - 0,035
Сухая почва (Канада)	0,00007 - 0,04	0,1 - 9,0
Сухие осадки (США)	0,00005 - 0,019	менее 0,05 - 1,8
Зеленые листья (США)	650,0 - 1300,0	1,7 - 9,0
Дикие ягоды (Канада)	1,6 - 19,0	0,02 - 0,1
Олений мох (Финляндия)	45,0	2,1

Промышленная переработка зерна пшеницы в муку позволяет уменьшить уровень остатков глифосата с 1,6 мг/кг до 0,16 мг/кг [35]. По другим данным остатки глифосата в муке обнаружены на уровне 10-20 % от его содержания в пшенице, тогда как уровни глифосата в отрубях были в 2-4 раза выше, чем в зерне [1]. Глифосат не разрушается во время выпечки хлеба, но уровень его остатков в хлебе уменьшается вследствие технологического разбавления.

Собственные исследования показали, что после десикации на 14 сутки остатки глифосата распределились следующим образом: зерно пшеницы — 0,18 мг/кг; отруби — 0,12 мг/кг; мука — 0,07 мг/кг. Полученные результаты согласуются с литературными данными, приведенными выше.

Остатки глифосата обнаруживаются в зерне пшеницы и ячменя, продуктах их переработки (включая пиво), чечевице, соевых бобах и зерне гороха в большинстве случаев на уровне или ниже предела обнаружения (0,05 мг/кг). Уровни остатков глифосата в солоде и пиве, полученных из обработанного глифосатом ячменя, составляли 25 % и 4 % соответственно от уровня остатков в зерне [1]. Некоторое количество глифосата "теряется" во время промывки зерна, но основное снижение остатков может быть следствием технологического разбавления. Остаточные количества глифосата в крупе овса, произведенной из обработанного десикантом овса, составляли 50 % первоначального количества глифосата.

Только в некоторых случаях в зерне обнаруживается метаболит глифосата — АМФК в количествах, которые составляют меньше 2 % от общего содержания глифосата.

Глифосат, попадающий с кормами в организм животных, быстро выводится без разрушения. В экспериментах по скармливанию различным животным кормов, содержащих глифосат на уровне 100 мг/кг, остатки действующего вещества найдены в мясе свиней, домашней птицы и крупного рогатого скота на уровне < 0,05 мг/кг. В печени этих животных обнаружено 0,12 мг глифосата/кг, тогда как остатки глифосата в молоке крупного рогатого скота не обнаруживались [35].

Таблица 5

Уровни остатков глифосата и АМФК в различных сельскохозяйственных культурах, полученные в результате полевых испытаний препаратов на основе глифосата [46]

Матрица	Страна	Норма расхода, кг д.в./га	Обнаружено глифосата (АМФК), мг/кг
Пшеница	Великобритания	(0,54 - 1,4) ¹	0,1 - 1,0 6,3 - 47,0 (солома)
	Украина	1,08 ^{1,*}	0,15 - 2,7 0,44 - 2,0 (солома)
Ячмень	Великобритания	0,54 - 1,4	1,4 - 11,0
	Украина	(1,08 - 3,6) ^{1,*}	0,06 - 0,9 0,62 - 27,1 (солома)
Рожь	Великобритания	(0,54 - 1,4) ¹	1,6 - 2,2
Овес (зерно)	Канада	(0,18 - 4,3) ^{1,2}	0,70 - 4,6
	Великобритания	0,54 - 1,4	0,9 - 14,0
Овес (солома)	Канада	0,9 ¹	3,5 - 33,0
	Великобритания	(0,54 - 1,4) ¹	12,0 - 64,0
Сорго (зерно)	США	(0,43 - 4,2) ^{1,2}	1,1 - 13,0
Сорго (солома и фураж)	США	1,7 ¹	2,9 - 33,0
Горох	Великобритания	1,4	0,13 - 2,1 (7-14) < 0,05 (АМФК)
	Канада	0,9 2	0,5 - 8,9
	Украина	(0,96 - 1,08) ^{1,*}	0,35 - 3,7 (11-15)
Соя	Украина	1,08 ^{1,*}	0,025 - 0,14
Фасоль сухая	Великобритания	1,4 ¹	0,11 - 1,8
	США	(0,43 - 4,2) ²	0,05 - 1,6 < 0,05 (АМФК)
Чечевица	Канада	0,9 ¹	0,05 - 3,0 < 0,05 (АМФК)
Кукуруза	США	(0,43 - 4,2) ^{1,2}	0,05 - 3,0
	Украина	1,08 (ГМО) [*]	0,18 (початки) 0,26 (стебли)
Подсолнечник	Венгрия	(0,54 - 4,3) ^{1,2}	0,85 - 5,6
	Украина	(0,96 - 1,08) ^{1,*}	0,1 - 0,24
Рапс	Венгрия	(0,18 - 4,3) ^{1,2}	0,61 - 3,6
	Великобритания	(1,1 - 1,4) ¹	0,16 - 2,7 (14-21) 30,0 (солома, 14)
	Украина	(0,96 - 1,4) ^{1,*}	0,41 - 1,3 17,9 (солома)
Лен	Великобритания	(1,1 - 1,4) ¹	2,0 - 4,6
	Украина	0,96 ^{1,*}	0,81 4,4 (солома)
Маслины	Италия	4,3 ¹	0,39 - 0,66
	Испания	2,5 (прямое опрыскивание)	0,12 - 0,17
Сахарный тростник	США	(0,49 - 0,84) ¹	0,07 - 0,97
Семена горчицы	Великобритания	(1,1 - 1,4) ¹	0,25 - 2,6
Бобы кофе	США	(0,43 - 4,3) ^{1,2}	0,05 - 0,58
Чай	Япония	(0,9 - 2,3) ¹	0,12 - 0,42
Люцерна	Канада	(0,9 - 1,8) ¹	57,0 - 78,0
	США	(0,43 - 4,3) ^{1,2}	54,0 - 154,0

¹ — десикация; ² — довсходовая обработка;

* — данные собственных исследований

Скармливание домашним животным и птице кормов, содержащих остатки глифосата в результате применения низкиданта, привело только к низким уровням загрязнения глифосатом мяса, молока и яиц.

В рыбе, которая находилась в течение 14 дней в воде, содержащей 10 мг глифосата/л, обнаружено 0,2-0,7 мг глифосата/кг. После выдерживания этой рыбы в воде, не содержащей глифосат, его остатки в рыбе уменьшались.

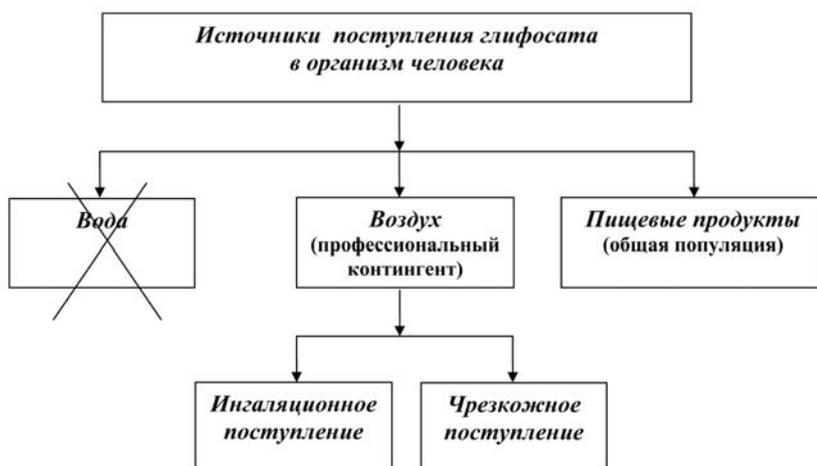
Сельскохозяйственные культуры.

В табл. 5 приведены уровни остатков глифосата и его основного метаболита АМФК в различных сельскохозяйственных культурах, полученные в ходе полевых испытаний глифосата в странах Европы, Азии, Северной и Южной Америки и Украины. Сравнение этих данных показывает, что в большинстве случаев остатки глифосата в сельскохозяйственных культурах в Украине и других странах являются величинами одного и того же порядка.

Оценка возможных путей поступления глифосата в организм человека

Проведенный анализ данных литературы показывает, что использование глифосата в качестве гербицида в сельскохозяйственной практике может привести к наличию остатков глифосата в воздухе, питьевой воде, сельскохозяйственных культурах и тканях животных, предназначенных для потребления человеком. Возможные пути поступления глифосата в организм человека: для профессионального контингента — ингаляционное и чрезкожное, для остальной популяции — с водой и пищей. Вследствие сильной сорбции глифосата различными типами почв, другими объектами окружающей среды (донные отложения, водная растительность) и его микробиологического разрушения в воде, основным источником воздействия глифосата на человека являются пищевые продукты.

Совместное Заседание ФАО/ВОЗ по Остаткам Пестицидов (JMPR) в 2004 году пришло к заключению, что основным метаболитом глифосата — АМФК токсикологически не более значим, чем глифосат при оценке потребления с пищевыми продуктами (dietary intake) и для оценки риска. В установленном ФАО/ВОЗ значении ADI на уровне 0,1 мг/кг веса [46] человека учтены



уровни содержания глифосата как суммы исходной молекулы и метаболита (в пересчете на глифосат).

Таким образом, основное внимание при осуществлении санитарно-эпидемиологического контроля за применением глифосата в сельском хозяйстве Украины должно уделяться определению остатков глифосата и его метаболита АМФК в продовольственном сырье и пищевых продуктах. Для объективной оценки и контроля содержания глифосата в продовольственном сырье и пищевых продуктах необходимо разработать методику определения АМФК в этих матрицах.

ЛІТЕРАТУРА

1. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 159: Glyphosate. WHO, Geneva, 1994. — 113 p.
2. Доповнення до переліку пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, Київ, 2009. — 304 с.
3. Glyphosate Weed Control Methods Handbook. The Nature Conservancy / [Tu M., Hurd C., Robinson R., Randall J.M.], 2001. — P. 701 — 710.
4. Carlisle S.M. Glyphosate in the environment / S.M. Carlisle, J.T. Trevors // Water Air Soil Pollut. — 1988. — Vol. 39. — P.409 — 420.
5. Franz J.K. Glyphosate: A Unique Global Herbicide / J.K. Franz, M.K.Mao, J. A. Sikorski // American Chemical Society. — 1997. — Chap. 4. — P. 65 — 97.
6. Evans D.D. Effects of high dietary concentrations of glyphosate on a species of bird, marsupial and rodent indigenous to Australia / D.D. Evans, M.J. Batty // Environmental toxicology and chemistry. — 1986. — Vol. 5. — P. 399 — 401.
7. Glyphosate // The e-Pesticide Manual. — Version 3.0. — 2003-04. — 13th Edition. Ed.: C.D.S. Tomlin. BCPC.
8. Lund-Hoie K. Photodegradation of the herbicide glyphosate in water / K. Lund-Hoie, H.O. Friestad // Bull. Environ. Contam. Toxicol. — 1986. — Vol. 36. — P.723 — 729.
9. The e-Pesticide Manual. Version 5.0. — 2009-2010.
10. Bronstad J.O. Behaviour of glyphosate in the aquatic environment / J.O. Bronstad, H.O. Friestad // The herbicide glyphosate. Grossbard E. and Atkinson D. (eds.). — Butterworths : London, U.K. — 1985. — P. 206.
11. Schuette J. Environmental Fate of Glyphosate / J. Schuette // Environmental Monitoring & Pest Management Department of Pesticide Regulation. — Sacramento, CA 95824-5624. — 1998. — P. 1 — 13.
12. Glyphosate and AMPA in Drinking-water. — Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO. — 2005. — 10 p.
13. Canadian water quality guidelines. — Ottawa, Ontario, Environmental Canada : Canadian Council of Ministers of the Environment. — 1989.
14. Kirkwood R.C. Advance in Pesticide Science / R.C. Kirkwood d. H. Geissbuchler Pergamon Press. : Oxford. — 1979. — P. 420 — 429.
15. Soil thin-layer chromatography and pesticide mobility through soil microstructures: New technical approach. / [P. Ravanel, M.H. Liegeois, D. Chevallier and M. Tissut.] // Journal of chromatography A. — 1999. — Vol. 864. — Issue 1. — P. 145 — 154.
16. A. Piccolo. Adsorption of glyphosate by Humic Substances / A. Piccolo, G. Celano, P. Conte // Journal of Agricultural and Food Chemistry. — 1996. — Vol. 44 (8). — P. 2442 — 2446.
17. Ying Yu. Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils / Yu. Ying, Zhou Qi-Xing // Chemosphere. — 2005. — Vol. 58. — Issue 6. — P. 811 — 816.
18. Hance R.J. Adsorption of glyphosate by soil / R.J. Hance // Pestic.Sci. — 1976. — Vol. 7. — P. 363 — 366.
19. Glass R.L. Phosphate adsorption by soil and clay minerals / R.L. Glass // Journal of Agricultural Food Chemistry. — 1987. — Vol. 35(4). — P. 497 — 500.
20. A.L. Gimsing. Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides / A.L. Gimsing, O.K. Borggaard // Clay Minerals. — 2002. — Vol. 37. — No 3. — P. 509 — 515.
21. A.L. Gimsing. Effect of Phosphate on the Adsorption of Glyphosate on Soils, Clay Minerals and Oxides / A.L. Gimsing, O.K. Borggaard // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. — 2002. — Vol. 82. — Issue 8&9. — P. 545 — 552.
22. M. Kogan. Adsorption of glyphosate in Chilean soils and its relationship with unoccupied phosphate binding sites / M. Kogan, A. Metz, R. Ortega // Pesquisa Agropecuaria Brasileira. — 2003. — Vol. 38. — No 4. — P. 513 — 519.
23. М.Г. Жариков. Изучение влияния глифосатсодержащих гербицидов на агроценоз / М.Г. Жариков, Ю.Я. Спиридонов // Агротехника. — 2008. — № 8. — С. 81 — 89.
24. Glyphosate. Herbicide Fact Sheet : U.S. Department of Energy Bonneville Power Administration. — March 2000. — 11 p.
25. Nomura N. S. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaiian sugarcane soils / N.S. Nomura, H.W. Hilton // Weed Research. — 1977. — Vol. 17. — P. 113 — 121.
26. Pesticide Fact Handbook : U.S. EPA. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey, 1990. — Vol. 2. — P. 301 — 312.
27. Tortensson L. Behaviour of glyphosate in soils and its degradations / Tortensson L. // The herbicide glyphosate / [Grossbard E. and Atkinson D. (eds.)]. Butterworths : London, U.K, 1985. — 137 p.
28. Willis G.H. Pesticides in agricultural runoff and their effects on downstream water quality / G.H. Willis, L.L. McDowell // Environ. Toxicol. Chem. — 1983. — Vol. 1. — P. 267.
29. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain / [F. Veiga, J.M. Zapata, M.L.

- Fernandez Marcos, E. Alvarez] // The Science of The Total Environment. — 2001. — Vol. 271. — Issue 1-3. — P. 135 — 144.
30. U.-B. Cheah. Degradation of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils / U.-B. Cheah, R.C. Kirkwood, K.-Y. Lum. — J. Agric. Food Chem.. — 1998. — Vol. 46 (3). — P. 1217 — 1223.
 31. Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil / [L. Simonsen, I.S. Fomsgaard, B. Svensmark, N.H. Spliid] // Journal of Environmental Science and Health. — Part B. — 2008. — Vol. — 43. — Issue 5. — P. 365 — 375.
 32. Environmental fates and impacts of major forest use pesticides / [Ghassemi M., Fargo L., Painter P., Quinlivan S., Scofield R., Takata A.] // U.S. EPA. Office of Pesticides and Toxic Substances. Washington D.C. — 1981. — P. A-149 — 168.
 33. Uptake, translocation, metabolism, and selectivity of glyphosate in Canada Thistle and Leafy Spurge / [O. Gottrup, P.A. O'Sullivan, R.J. Schraa, W.H. Vanden Born] // Weed Research. — 1976. — Vol. 16. — P. 197 — 201.
 34. Wyrill J.B. Adsorption, translocation, and metabolism of 2,4-D and glyphosate in Common Milkweed and Hemp Dogbane / J.B. Wyrill, O.C. Burnside // Weed Science. — 1976. — Vol. 23. — P. 557 — 566.
 35. Pesticide residues in food — 1986. Evaluations — 1986 / Part I-Residues. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (FAO Plant Production and Protection. — Paper 78).
 36. Stratton G.L. Glyphosate effects on microbial biomass in a Coniferous Forest soil / G.L. Stratton, K.E. Stewart // Environ. Tox. and Water Quality: An Inter. J. — 1992. — Vol. 7. — P. 223 — 236.
 37. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water / [M.L. Rueppel, B.B. Brightwell, J. Schaefer, J.T. Marvel] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. — 1977. — Vol. 25. — P. 517 — 528.
 38. Degradational behaviour of the pesticides glyphosate and diflufenzuron in water / [F.A. Anton et al.] // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. — 1993. — Vol. 51. — P. 881 — 888.
 39. Zaranyika M.F. Degradation of glyphosate in the aquatic environment: An enzymatic kinetic model that takes into account microbial degradation of both free and colloidal (or sediment) particle adsorbed glyphosate / M.F. Zaranyika, M.G. Nydandoro // Journal of Agricultural Food Chemistry. — 1993. — Vol. 41. — P. 838 — 842.
 40. M.F. Zaranyika. Degradation of glyphosate in the aquatic environment: An enzymic kinetic model that takes into account microbial degradation of both free and colloidal (or sediment) particle adsorbed glyphosate / M.F. Zaranyika, M.G. Nyandoro. — J. Agric. Food Chem. — 1993. — 41 (5). — P. 838 — 842.
 41. Malik J. A mini-review of "The herbicide glyphosate" / J. Malik, G. Barr, G. Kishore // BioFactors. — 1989. — Vol. 2(1). — P.17 — 25.
 42. Проданчук Н.Г. К обоснованности использования концепции ПДК вредных химических веществ при осуществлении государственного санитарно-эпидемиологического надзора за качеством окружающей среды и пищевых продуктов / Н.Г. Проданчук, В.Д. Чмиль // Современные проблемы токсикологии. — 2006. — №4. — С. 4 — 12.
 43. Fate of glyphosate and its influence on nitrogen-cycling in two Finnish agricultural soils / [M.M. Muller, C. Rosenberg, H. Siltanen, T. Wartiovaara] // Bull. Environ. Contam. Toxicol. — 1981. — Vol. 27. — P. 724 — 730.
 44. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the Unite / [D.W. Kolpin, E.M. Thurman, E.A. Lee, M.T. Meyer, E.T. Furlong, S.T. Glassmeyer]. — Sci Total Environ. — 2006. — Vol. 354. — P. 191 — 197.
 45. Pesticide residues in food. FAO. 4.17. Glyphosate (T. R.). — 1997. — 11 p.
 46. Pesticide residues in food. FAO. — 2005. — 342 p.
 47. Кузнецова Е.М. Методы определения глифосата в сельскохозяйственном и продовольственном сырье и продуктах питания / Е.М. Кузнецова, А.П. Гринько, В.Д. Чмиль // Проблемы харчування. — 2008. — № 3-4 (19). — С. 55 — 68.
 48. Kollman W. Interim report of the pesticide chemistry database. Environmental hazards Assessment Program. Department of Pesticide Regulation / W. Kollman, R. Segava — 1995.
 49. The Danish pesticide leaching assessment programme: monitoring results 1999-2003/ [J. Kjaer et al.]. — Copenhagen : Geological Survey of Denmark and Greenland. — 2003.
 50. Monsanto Canada. Information to support the establishment of a maximum acceptable concentration of glyphosate in drinking water, provided to Dr.P.Toft. Bureau of Chemical Hazards, Environmental Health Directorate, Health and Welfare Canada. — 1985.
 51. Beck A.E. Glyphosate residues in surface water following 1985 Manfor Ltd. field trials / A.E. Beck — Water Standards and Studies Report No.87-4. — Manitoba Environment and Workplace Safety and Health. — 1987.
 52. Yao C.C.D. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants / C.C.D. Yao, W.R. Haag // Water Res. — 1991. — Vol. 25. — P. 761 — 773.
 53. Haag W.R. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants / W.R. Haag, C.C.D. Yao // Environ. Sci. Technol. — 1992. — Vol. 26. — P. 1005 — 1013.

О.М. Кузнецова, В.Д. Чмиль

ГЛІФОСАТ: ПОВЕДІНКА В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ ТА РІВНІ ЗАЛИШКІВ

Аналіз даних, отриманих під час проведення державних випробувань препаративних форм на основі глифосату, показує, що використання цього гербициду в сільськогосподарській практиці може привести до наявності залишків глифосату в повітрі, питній воді, сільськогосподарських культурах і тканинах тварин, призначених для споживання людиною.

Основні можливі шляхи впливу глифосату на організм людини: для професійного контингенту - інгаляційна, шкірна дія, вода та їжа - для решти популяції.

Внаслідок сильної сорбції глифосату різними типами ґрунтів та іншими об'єктами навколишнього середовища (донні відкладення, водна рослинність) і його мікробіологічного руйнування у воді основним джерелом впливу глифосату на організм людини є харчові продукти.

Ключові слова: глифосат, вода, ґрунт, повітря, харчові продукти, об'єкти навколишнього середовища.

E.M. Kuznetsova, V.D. Chmil

GLYPHOSATE: ENVIRONMENTAL FATE AND LEVELS OF RESIDUES

Conducted state of the field pre-registration tests of formulation glyphosate in Ukraine of as and herbicide and desiccant may result in the presence of residues in air, drinking-water, crops and animal tissues destined for human consumption.

Main routes of exposure to glyphosate are expected to be inhalation and dermal exposure in the occupational setting and consumption of water and food for the general population.

Because of its sorption to particulate matter and its microbial degradation in the aquatic environment, the major source of exposure to glyphosate is expected to be food.

Key words: glyphosate, water, soil, air, foodstuffs, environment.

Надійшла до редакції: 23.02.10