

Общие вопросы по защите растений

УДК 632.954

М.М. Грушенко, Ю.А. Кудрявец, С.В. Сорока
Институт защиты растений

ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫХ ГЕРБИЦИДОВ. ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ПОДХОДЫ

Аннотация. Обладая значительной биологической активностью и будучи весьма высокотехнологичными (на уровне нанотехнологий) продуктами, сульфонилмочевины требуют такого же высокопрофессионального интегрированного подхода, как к их исследованию, так и к их применению, включающего постоянный мониторинг остатков д.в. (не только в конечной продукции, но, желательно, и в почве), их метаболитов и строгое соблюдение технологии применения, учитывающей особенности почвы, погодных условий, ботанических характеристик не только сорняков, но и культурных растений.

Ключевые слова: гербициды, сульфонилмочевины, последствие, интегрированные подходы.

Введение. Сегодня сельское хозяйство невозможно представить без использования пестицидов. Определяющую роль в получении стабильных и высоких урожаев играют, как правило, гербициды (30-40% сохраненного урожая). В последнее время для уничтожения сорняков в посевах зерновых, кукурузы, риса, льна, хлопка, арахиса, сои, свеклы и других важнейших продовольственных культур, которые выращиваются во всем мире, стали широко применять новую мощную высокоэффективную группу (36 д.в.) гербицидов системного действия четвертого поколения, действующим веществом (д.в.) которых являются производные сульфонилмочевины (СМ). Масштабы применения указанных пестицидов на сельскохозяйственных площадях РБ к 2009г. достигли, например, на посевах кукурузы 74% от общего количества всех применяемых гербицидов. В сельском хозяйстве республики гербициды из этой группы представлены 16 д.в. (20% от всех д.в. гербицидов!), на основе которых в настоящее время разрешено к применению 45 препаратов группы сульфонилмочевины (ПГС) [1].

Результаты исследований и их обсуждение. Широкая и заслуженная популярность СМ связана, в первую очередь, с их высокой

активностью и, как следствие, низкими нормами расхода (2-70 г д.в. на га), приводящими к 14-250 – кратному сокращению последних, по сравнению с традиционными. Так, например, если ранее на 60 млн. га земель в США, где применяются СМ, требовалось в целом вносить 100 млн. кг традиционных гербицидов, то сейчас необходимо вносить не более 1 млн. кг СМ [2]. Кроме того, ПГС обладают, наряду с уникальной селективностью, широким спектром действия и диапазоном сроков внесения (осенью, весной), достаточной активностью при температуре ниже 10°C. Наконец, препараты на основе СМ имеют, как правило, водорастворимую форму (проста и гигиенична в обращении) и могут с успехом применяться в современных интегрированных системах защиты.

Однако несмотря на низкие нормы расхода, в результате их повсеместного использования (более 30 т по д.в.), появились данные о вероятности их последствий на культуры севооборота, а также об образовании стойких и токсичных метаболитов, образующихся при абиотической и биотической деградации ПГС, так как периоды полу- и полного распада этих д.в. в почвах варьируют от 3 до 365 дней, т.е. больше продолжительности вегетационного периода. Сульфонилмочевины – слабые кислоты со значениями pK_a в пределах от 3.2 до 5.2, поэтому многие их важные не только для проведения анализа, но и для производства и экологии свойства изменяются в зависимости от pH (таблица 1, основанная на данных из [3] и собственных данных). Так, например, разница в растворимости в воде при переходе из кислых в щелочные условия достигает порой 5-ти порядков (трифторсульфурон-метил) [4].

Механизм действия СМ заключается в подавлении фермента, отвечающего за рост растений: нарушается биосинтез валина, лейцина и изолейцина, что приводит к блокированию деления клеток. Так как этот фермент (ацетолактатсинтаза) не присутствует в организме человека и животных, революционный характер этого механизма обеспечивает чрезвычайно низкую токсичность препаратов на основе СМ, о которой при работе с прежними гербицидами не приходилось даже мечтать. Как следует из таблицы, LD_{50} (орально) примерно равна или больше 5 г/кг массы крысы/мыши (кроме йодосульфурон-метил-натрия, для которого она составляет 2.7 г/кг). Для сравнения: этот показатель для обычной пищевой поваренной соли составляет 3 г/кг, т.е. СМ по этому показателю почти вдвое безопаснее NaCl! Из представленных в таблице данных

Таблица 1 – Физико-химические и эколого-гигиенические свойства сульфонилмочевин

Параметр, среда		Условия определения, единицы измерения	Гербисиды класса сульфонилмочевин (активный ингредиент)													
			Никосульфурон	Формосульфурон-метил	Тифенульфурон-метил	Метисульфурон-метил	Сульфометурон-метил	Триасульфурон	Хлоросульфурон	Римосульфурон	Амилосульфурон	Мезосульфурон-метил	Трибенулон-метил	Моделульфурон-метил (натрий)	Трифлоросульфурон-метил	Трифлуоросульфурон
Норма расхода/РБ	г/га	35-70/20-60	30-60/45	2-30/6-24	3-8/2-30	26-420/75-260	5-10/7-9	9-25/3-18	5-35/3-18	30-60/10-15	15/7.5	9-18/1-34	10/1.5-10	18-35/15-20	200/50	
	pKa	25°C	4.3-4.8	4.6	4.0-4.4	3.3-3.8	5.2	4.6	3.4-3.6	4.0	3.6	4.4	4.7-5.0	3.2	4.4	4.7
	logP	20°C, pH 7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-0.51	-0.59	-0.99	-1.46	-1.56	-0.48	0.78	1.59,-0.7	0.96	0.62
	K _{oc}	мл/г	21-35	78	28	35-40	85	144	34	47-51	36	92	31-48	45	58-69	-
Растворимость в воде, pH 5	г/л, 20-25°C	0.07	0.037	0.26	0.55	0.01	0.032	0.3	0.01	0.009	0.007	0.05	0.16	0.003	0.039	
	Температура плавления	°C	158	195	176	162	204	189	171	172	179	195	142	150	161	168
	Давление паров	мПа, 25°C	8.0×10 ⁻⁷	4.2×10 ⁻⁹	7.5×10 ⁻⁶	1.1×10 ⁻⁷	7.3×10 ⁻¹¹	2.1×10 ⁻³	3.1×10 ⁻⁶	8.9×10 ⁻⁴	13×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁵	5.3×10 ⁻⁵	6.7×10 ⁻⁶	6.0×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁷
	LD ₅₀	мг/кг	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5545	5000	5000	5000	5000	2678	5000	4700
DT ₅₀	DuPont [5]	14-49	-	3-20	4-71	7-150	-	10-185	5-23	-	-	2-23	-	3-7	-	
	тип.	дни	26	6	4	10	24	23	160	24	21	66	14	8	3	-
	лаб.		16	6	4	26	28	55	66	24	17	45	14	2	8	20-40
	поле		19	24-43	10	10	79	19	36	11	14-29	78	10	8	6	90
T _{os}	pH 7		30-365	128	180	стаб.	стаб.	1-3 года	стаб.	7	365	253	16	>365	32	70
	pH 9	дни, 20-25°C	30-365	132	90	стаб.	стаб.	стаб.	стаб.	4 часа	365	318	стаб.	>365	36	20
	pH 5		15	10, 4 (4)	5	22	18	23	23	5	34	4-7	1	31, 4 (4)	4	70

следует, что СМ, являясь твердыми веществами, обладая достаточно высокими температурами плавления (150-204°C), и чрезвычайно низкой летучестью (давление паров этих соединений изменяется в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-16} мм ртутного столба), практически никогда не выделяются в виде паров при хранении, приготовлении рабочих растворов и последующем внесении.

Анализ данных, полученных нами в лаборатории динамики пестицидов, позволяет сделать однозначный вывод о том, что, поскольку СМ в РБ вносятся в чрезвычайно малых количествах (1-60 г/га по д.в.), они быстро разлагаются/дезактивируются культурными растениями и, следовательно, не накапливаются в продовольствии, почве, растениях, их остаточные количества почти или вообще не обнаруживаются в продовольственных и кормовых культурах. Так, за период с 1998 по 2010 год, нами были проанализированы на содержание остаточных количеств методом ВЭЖХ такие важнейшие для республики сельскохозяйственные культуры, каковыми являются пшеница, кукуруза, ячмень, овес, свекла, лен, тритикале, рожь и картофель, подвергнутые обработке 60 различными препаратами, содержащими 14 СМ. Анализировались наиболее распространенные матрицы: зерно/корнеплоды/семена, зеленая масса (ботва), солома и масло. В результате только в 2-х из 400 проанализированных образцов в зерне кукурузы (в 2004 году) были обнаружены остатки д.в. (йодсульфурон-метил) причем в количествах на порядок ниже МДУ. Сроки ожидания колебались от 28 до 314 суток, хотя преобладающим было время от 68 до 88 суток и только в пяти случаях речь шла о сроках в 297-314 суток (озимые культуры), т.е. эти сроки вполне сопоставимы с DT_{50} .

Сорбционно-десорбционное взаимодействие пестицидов с почвой – один из важнейших факторов, определяющих процессы подвижности д.в. в среде, доступности препарата, как растениям, так и микроорганизмам и, в конечном итоге – их детоксикации. В то же время сорбция может затруднять некоторые процессы трансформации пестицидов (например, разложение), что почти неизбежно приводит к накоплению остатков препарата в почве. Известно, что высокие значения $K_{oc} > 130$ характерны для д.в., достаточно прочно сорбируемых почвенно-поглощающим комплексом. Их остатки могут быть малодоступны для микробиологической деструкции, поэтому, долго сохраняясь в почве и/или донных отложениях (более 1 года), они могут накапливаться, загрязняя окружающую среду [6].

Установлено, что гербициды этой группы находятся в почве в виде свободной (вымывается водой), слабосвязанной (вымывается буфером) и прочносвязанной (неподвижной) формы [7]. Сульфонилмочевины обычно имеют относительно низкие (лабораторные данные) коэффициенты сорбции органического углерода ($K_{oc} < 150 \text{ мл/г}$). Согласно приведенным выше данным, 9 соединений относятся к подвижным (K_{oc} : 21-69), а 3 (K_{oc} : 78-92) – умеренно подвижным. Как оказалось, лишь триасульфурон имеет коэффициент K_{oc} равный 144 мл/г, но это свойство не представляет реальной угрозы для экологии из-за низких норм его применения (7-9 г/га), кроме того, он достаточно быстро распадается, как в почве, так и в водной особенно в кислой среде.

Интересно отметить и важный для практики факт: наиболее существенный вклад в адсорбцию препаратов вносит рН почвы, а не количество гумуса. Например, исследование влияния рН почвы на адсорбцию сульфометурон-метила показало, что при изменении значений рН от 3 до 10 адсорбция гербицида резко падает, т.е. наблюдается отрицательная корреляция между адсорбцией этого д.в. и значениями рН почвенного раствора. Коэффициенты корреляции для разных типов почв варьируют в пределах от 0.87 до 0.99. [7]. Это объясняется тем, что СМ, как слабые кислоты, лучше сорбируются в виде нейтральных молекул, а, по мере увеличения диссоциации, адсорбция соединений почвами снижается.

На сорбцию СМ влияет также влажность почвы: при изменении влажности почвы от воздушно-сухой до 90% от полной влагоемкости адсорбция сульфометурон-метила уменьшается в 2-3 раза [7].

Таким образом, адсорбция СМ почвами существенно снижается при увеличении рН, влажности почвы и уменьшении содержания органического вещества в почве [8]. Известно также, что повышение количества связанной формы препарата в почве значительно снижает скорость его деградации при высоких значениях рН и не оказывает существенного влияния на разложение в кислой среде.

Одним из обязательных требований ко всем пестицидам является наличие у них относительно низкой устойчивости в окружающей среде. Наиболее общие естественные пути разрушения СМ включают гидролитическое преобразование, био- и фотохимическую трансформацию. Равновесие между этими процессами зависит от химической структуры соединения, свойств почвы (особенно рН), условий окружающей среды и времени нахождения в почве.

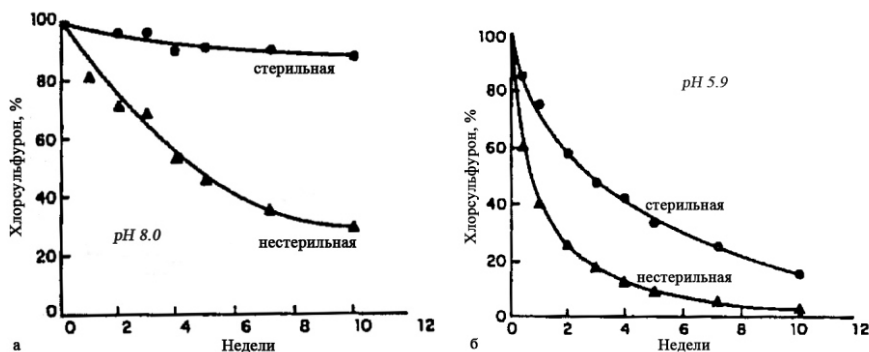


Рисунок 1 - Динамика разложения хлорсульфурона в стерильной и нестерильной почве с различной кислотностью

Весьма наглядные и полностью исчерпывающие в этом отношении результаты представлены на рисунке 1 [9].

Левый график (а) демонстрирует, как деградации хлорсульфурона в щелочной почве (рН 8.0), по сравнению с несущественным разложением в стерильной почве, поспособствовали микроорганизмы почвы. Правый график (б), наоборот, демонстрирует, с одной стороны, незначительность и постоянство (в данном случае) вклада микробиологической составляющей в разложение хлорсульфурона в кислой почве (рН 5.9), но, с другой стороны, - насколько значителен вклад химических процессов в это разложение.

Итак, во-первых, стерилизация почвы приводит к снижению скорости ее очищения от остатков ПГС. Во-вторых, в щелочных почвах основным путем деградации СМ является микробиологическое разложение, а в кислых – химический гидролиз.

Почвенные микроорганизмы обеспечивают 10% трансформации хлорсульфурона в кислой дерново-подзолистой почве (рН 5.4) и более 70% – в известкованной (рН 7.4) - вывод автора другой публикации [10].

Полный анализ представленных данных позволяет констатировать, что, в то время как многие традиционные гербициды разрушаются в почве только микроорганизмами, СМ разлагаются, как под воздействием микроорганизмов, так и в результате химического гидролиза. Поэтому период полураспада большинства ПГС в почве равен DT_{50} традиционных гербицидов, а порой и значительно короче этого периода. Более того,

Таблица 2 - Сравнительная персистентность гербицидов в почве при контролируемых термостатируемых условиях (T=25°C, влажность 60% ПВ)

Гербицид	Тип почвы	Разложение гербицида			
		DT ₅₀ , сут		DT ₉₀ , сут	
		2004г. [11]	2009г. [12]	2004г. [11]	2009г. [12]
Метсульфурон-метил	дерново-подзолистая	11	11	36	36
	чернозем выщелоченный	62	30	208	138
	каштановая	83	31	277	207
Римсульфурон	дерново-подзолистая	13	7	62	48
	чернозем выщелоченный	8	8	28	56
	каштановая	10	10	34	68
Хлорсульфурон	дерново-подзолистая	-	-	-	-
	чернозем выщелоченный	28	28	92	182
	каштановая	27	27	92	202

благодаря двум формам разложения, СМ менее восприимчивы к неблагоприятным изменениям в почве.

Однако даже лабораторные данные оказываются порой весьма противоречивыми (таблица 2).

Такую существенную разницу в результатах (1.5-2.5 раза), полученных одними и теми же авторами, трудно объяснить чем-либо, кроме несовершенства применяемых методик исследования или нестандартности образцов почвы, а скорее и тем и другим, ибо в публикациях речь о ГСО/ОСО не идет.

Необходимо внести ясность и в некоторые понятия, касающиеся не всегда корректного сравнения физико-химических методов анализа (ВЭЖХ) с методом биоиндикации (БИМ) с помощью тест-растений. Во-первых, предел обнаружения или детектирования (LOD) оценивается на основе линейности сигнала детектора и составляет, как правило, величину, на порядок отличающуюся от предела количественного определения (LOQ). В связи с этим рассмотрим данные, приведенные в таблице 3.

Очевидна предвзятость приведенных исследователями данных: явно принижается роль физико-химического анализа в сравнении с методом биоиндикации. На самом деле, все указанные представители сульфонилмочевин (как почти и все остальные 32) детектируются ВЭЖХ

Таблица 3 - Сравнительный анализ предела детектирования сульфонилмочевинных гербицидов в почве разными методами

Действующие вещества	Нижний предел	
	детектирования (БИМ), мкг/кг	детектирования (ВЭЖХ), мкг/кг
Метсульфурон-метил	0.08 [12], 1-50 [6]	2.4 [12], 4.0 [6]
Римсульфурон	0.8 [12]	1.0 [12]
Сульфометурон-метил	0.3 [12], 0.05-0.1-0.8 [6]	1.0 [12]
Хлорсульфурон	0.1 [12], 0.3-0.7-1.5 [6]	1.2 [12], 2.0 [6], 2.2 [13]

на уровне 0.1-0.2 мкг/кг и менее. Чтобы в этом убедиться, достаточно зайти, например, на сайт www.hill-labs.co.nz (R J Hill Laboratories Ltd). Вероятно, в графе, касающейся ВЭЖХ, речь идет о количественном определении, но не детектировании. В таком случае сравнение данных, представляющих разные понятия нельзя назвать корректным, потому что в случае с БИМ речь идет именно о пределе обнаружения (детектирования).

Во-вторых, как калибровка, так и само биотестирование проводится с использованием д.в. и препаратов, чистоту и состав которых определяют, как правило, именно методом ВЭЖХ. Анализ образцов обработанной почвы с использованием ВЭЖХ позволяет также выделить или обнаружить влияние метаболитов и/или примесей д.в./препаратов на возможное последствие, что биоиндикатору недоступно в принципе.

Трудно согласиться и со следующим утверждением [13]: “При этом под термином “отрицательное последствие” следует понимать не последствие от изначальной дозы их (СМ) применения, а прямой эффект от сохранившихся в почве остатков действующих веществ на культуры севооборота, высеваемые через год или больше после гербицидной обработки”. Количество сохранившихся в почве остатков д.в. связано (в том числе и, конечно, в первую очередь) с изначальной дозой их применения – это безусловный факт. Более того, общеизвестно, что “изначальная доза” может резко изменить динамику разложения, существенно меняя, в том числе, ДТ.

И теперь уже многое становится окончательно понятным: использование в лабораторных опытах стандартных образцов гербицидов с относительно невысоким содержанием д.в. (вероятно, не более 95-98%), так же как и использование в полевых и некоторых лабораторных опытах непатентованных препаратов на основе СМ,

произведенных без соответствующего контроля со стороны фирм-создателей продуктов, приводит к получению противоречивых или даже сомнительных результатов.

Более того, очевидно, что качество непатентованных СМ (как и технических д.в.) будет значительно колебаться в зависимости от производителя, таким же колебаниям будет подвержена и избирательность гербицида при обработке культуры, его эффективность, способность наноситься путем опрыскивания и экологичность, включая фитотоксичность.

И как подтверждение сказанному выше: “Биологические методы не могут заменить химические и физико-химические методы определения остатков гербицида в различных средах из-за неспецифичности и чаще всего относительно невысокой точности определения. На результаты анализа, полученные этими методами, сильно влияют даже незначительные количества примесей различных химических веществ. Как правило, результаты получаются завышенными, поскольку примеси могут провоцировать токсический эффект. Поэтому биологические методы определения остатков пестицидов применяют для предварительной оценки, которая в дальнейшем обязательно должна быть подтверждена данными инструментального метода анализа” [6]. Вот с этим утверждением не согласиться невозможно.

Таким образом, БИМ, при условии его корректного применения, может только дополнять строго обязательные (в случае обнаружения именно проблем с фитотоксичностью) результаты ВЭЖХ и ГЖХ анализа почвенных и растительных образцов, и ни как иначе.

При обсуждении вопросов, связанных с возможным последствием, совершенно неоправданно не рассматриваются и вопросы метаболизма д.в. (не только в почве и воде, но и в растении), а ведь именно эти процессы и могут быть причиной последствия. Примеры таких процессов, возможно не столь широко известные, приведены на рисунке 2.

Обладают ли тифенсульфурон и мезосульфурон в кислотной форме фитотоксичными свойствами по отношению к культурным растениям нам неизвестно (это и нужно проверять в лабораторных опытах), но то, что период полураспада в почве первого увеличивается против эфирной формы в 45 (!) раз, а второго - на 53 дня, является установленным фактом. Что касается вопроса образования метсульфурон-метила из йодсульфурон-метил натрия и трибенурон-метила, то здесь, как

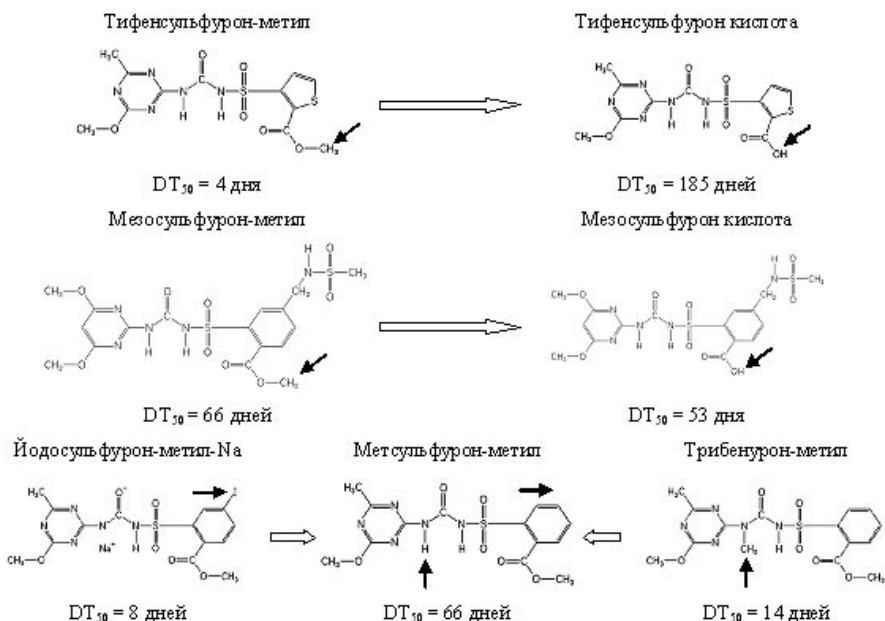


Рисунок 2 - Метаболизм некоторых сульфонилмочевин в почве

говорится, комментарии излишни. Трудно назвать случайным и применение антидотов в составе препаратов, включающих в себя именно йодсульфурон-метил натрия. Вероятно, ответы есть (должны быть) только в подробном досье фирм-производителей.

Сульфонилмочевины обладают минимальным потенциалом накопления в грунтовых водах благодаря сочетанию целого ряда факторов: низкой норме внесения, низкой токсичности, послевсходовому внесению и разложению в почве под действием химических и/или биологических процессов.

Исследования показывают, что от 0.2 до 2 процентов вносимого гербицида может быть смыто поверхностными водами. Поскольку традиционные гербициды применяются в количествах намного превышающих таковые для СМ, концентрация некоторых гербицидов с высокой нормой внесения, обнаруженная в стоке только поверхностных вод, может быть равна общей концентрации СМ, внесенных на поле.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, гербициды этой группы в основном менее восприимчивы к водному химическому гидролизу в нейтральных или слабоосновных условиях и неустойчивы - кислых и сильнощелочных.

Анализ полученных в ходе экспериментов термодинамических данных позволил сделать вывод о том, что гидролиз сульфонилмочевин – неспонтанный, эндотермический процесс. В результате гидролиза образуются более устойчивые, по сравнению с исходными соединениями, метаболиты [7].

Существенные в этом отношении результаты были получены нами при изучении гидролиза СМ в буферных растворах. Например, половина количества введенного римсульфурана разложилась при pH 11 уже к 25-ой минуте, пройдя через стадию образования, как минимум, трех промежуточных продуктов, в то время как в нейтральной среде он был устойчив в течение, по крайней мере, 90 минут (рисунок 3).

Такие СМ, как метсульфурон-метил, просульфурон, римсульфурон, сульфометурон-метил, триасульфурон и хлорсульфурон в производственных дозах в течение вегетационного сезона слабо мигрируют по почвенному профилю, не проникая глубже 15 см [12], что (в

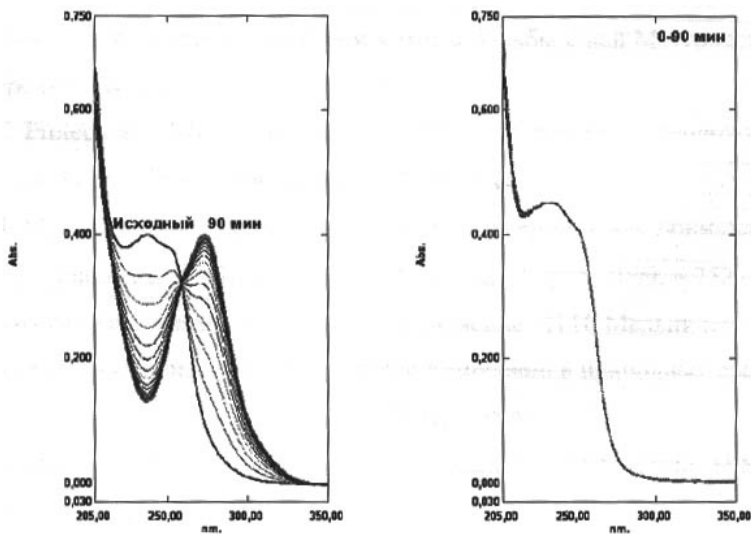


Рисунок 3 – Динамика изменения УФ-спектра римсульфурана при pH 11 и 7 в течение 90 мин

свете представленных данных) должно способствовать их скорейшему разложению.

Таким образом, анализ многочисленных экспериментальных и литературных данных (рКа, LogP, Кос, DT₅₀, T_{0.5}, и т.д.), полученных как в лабораторных так и в полевых условиях, свидетельствует об их значительном разбросе, порой даже противоречивости и не находит своего полного объяснения только различиями в почвенно-климатических условиях опытов. Очевидно, это является следствием, во-первых, разнотипности применяемых при определении этих параметров подходов, во-вторых, количественный анализ СМ также проводится с использованием огромного разнообразия методов и методик.

Закключение. Поскольку решение проблем, связанных с получением обсуждаемых в данной публикации показателей и изучением вопросов метаболизма, весьма важно для практических целей, предлагается радикальное решение: интегрированный подход – разработка ВЭЖХ мультиметода определения сульфонилмочевин в различных объектах окружающей среды (что позволит, например, обнаружить в урожае зерна метсульфурон при использовании йодосульфурона или трибенурона) и использование нетривиальных подходов (например, снятие данных в динамике на спектрофотометре) при определении этих показателей. Это позволит получать результаты сразу по всем соединениям одновременно и в одинаковых условиях (при обязательном использовании в исследованиях ГСО/ОСО). Кроме того, это позволит сэкономить значительные средства и время.

Литература

1. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь / Сост. Р.А. Новицкий, А.В. Майсеенко, Т.И. Гололоб [и др.]. - Минск: РУП "Издательство "Белбланкавыд", 2008. - 458 с.
2. Жуков, А.Б. Общие сведения о химии сульфонилмочевин / А.Б. Жуков // Агриматко. - 2005. - №1. С. 13-15
3. The Pesticide Properties DataBase (PPDB) [Electronic resource] // Mode of access: <http://www.herts.ac.uk/aeru/footprint> – Date of access: 7.04.2010.
4. Грушенко, М.М. Анализ сульфонилмочевин. Интегрированные подходы. / М.М. Грушенко, Ю.А. Кудрявец, С.В. Сорока // Проблемы сорной растительности и методы борьбы с ней Материалы международной научно-практической конференции, Минск, 2010. – С. 55-59.
5. DuPont Crop Protection label manual – 2002 [Electronic resource] // Mode of access: <http://www.arsusda.gov/acsl/ppdb.html> – Date of access: 7.04.2010.
6. Спиридонов, Ю.Я. Методическое руководство по изучению гербицидов, применяемых в растениеводстве. / Ю.Я. Спиридонов, Г.Е. Ларина, В.Г. Шестаков. - М.: Печатный Город, 2009. - 252 с.

7. Мельников, Н.Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Н.Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 712с.
8. Халиков, И.С. Исследование трансформации сульфонилмочевин в природных средах: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.10 / И.С. Халиков; ВНИХСЗР. – М., 1992. – 28 с.
9. Joshi, M.M. Degradation of chlorsulfuron by soil microorganisms. /M.M. Joshi, H.M. Brown, J.A. Romesser // Weed Science. - 1985. Vol. 33. №6. - P. 883-993.
10. Колупаева, В.Н. Особенности поведения хлорсульфурона в дерново-подзолистой почве в полевых условиях: автореф. дис. ...канд. биол. наук: 03.00.27 / В.Н. Колупаева; Моск. гос. ун-т. – М., 1993. – 24 с.
11. Спиридонов, Ю.Я. К вопросу о последствии сульфонилмочевинных гербицидов в агроценозах / Ю.Я. Спиридонов, Г.Е. Ларина, Т.В. Захарова // Химический метод защиты растений. Состояние и перспективы повышения экологической безопасности. Материалы междунар. науч.-практ. конф. 6-10 дек. 2004 г. – СПб., 2004. – С. 295-297.
12. Спиридонов, Ю.Я. К вопросу о последствии сульфонилмочевинных гербицидов в почвах РФ и пути снижения их отрицательного последствие на культурные растения / Ю.Я. Спиридонов // Вестник защиты растений. - 2009. - №3. - С. 10-19.
13. Спиридонов, Ю. Как ослабить остаточное действие сульфонилмочевинных гербицидов / Ю. Спиридонов // Главный агроном. - 2008. - №6. - С. 58-61.

M.M. Grushenko, Yu.A. Kudryavets, S.V. Soroka
Institute of plant protection

SULFONYLUREA HERBICIDES AFTEREFFECT. INTEGRATED APPROACHES

Annotation. Sulfonylureas have considerable biological activity and are rather the hi-tech (at nanotechnology level) products. Therefore, they demand the same highly professional integrated approach both to their research and to their application which includes constant monitoring of the residual amounts of the active ingredients not only in the final production, but it is desirable and in soil, their metabolites and the strict observance of the technology of application, considering features of soil, weather conditions, botanical characteristics both of weeds and crops.

Key words: herbicides, sulfonylurea, aftereffect, integrated approach.

**М.И. Жукова¹, О.Н. Зубкевич¹, И.В.Тростянко², М.А. Кисель²,
В.И. Халаева¹**

¹ **Институт защиты растений**

² **Институт биоорганической химии НАН Беларуси**

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ РОСТОРЕГУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ГЕКСИЛОВОГО ЭФИРА АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА РАСТЕНИЯХ КАРТОФЕЛЯ *IN VITRO*

Аннотация. С помощью биологического теста при использовании пробирочных растений картофеля *in vitro* установлена росторегулирующая активность гексилового эфира 5-аминолевулиновой кислоты (ГЭ-АЛК). Определены оптимальные концентрации препарата, способствующие активизации роста и развития растений картофеля. С помощью биотеста также установлено, что реакция растений картофеля на экзогенное воздействие ГЭ-АЛК зависит от их генотипа.

Ключевые слова: аминолевулиновая кислота, растения картофеля, биотест *in vitro*, росторегулирующая активность.

Введение. Аминолевулиновая кислота (АЛК) - предшественник хлорофилла и модулятор фотосинтеза - является перспективным регулятором роста растений картофеля. При экзогенном воздействии АЛК в высоких концентрациях (более 10 мМ) в хлоропластах происходит интенсивное накопление значительных количеств порфиринов – предшественников хлорофилла, которые проявляют свойства фотодинамического гербицида. В низких концентрациях (0,06-0,6 мМ) АЛК проявляет свойства регулятора роста и развития растений и оказывает стимулирующее действие на рост и урожайность ряда сельскохозяйственных культур [1].

Однако применение АЛК в растениеводстве ограничено ее высокой стоимостью. Повышение эффективности использования АЛК может быть достигнуто за счет липофилизации молекулы, что приводит к улучшению проникновения препарата в клетки растений и, как следствие, к снижению применяемых доз [1].

На основании данных о том, что при утилизации корнями АЛК происходит изменение фитогормонального баланса растений ячменя [2], и что существует корреляция росторегулирующей и иммуномодулирующей активности физиологически активных веществ (ФАВ) с фитогормональным статусом растений, можно предположить,

что гексильовый эфир АЛК (ГЭ-АЛК) в невысоких концентрациях способен проявлять свойства индуктора роста и болезнеустойчивости растений картофеля.

В лаборатории защиты картофеля РУП «Институт защиты растений» разработана схема проведения испытаний по оценке эффективности ФАВ на картофеле, в основе которой лежит предварительное проведение биологического тестирования препарата в контролируемых условиях культуры тканей картофеля *in vitro*. Оценка эффективности препарата в условиях культуры тканей имеет большое преимущество, так как позволяет определить эффективность препарата и направленность его действия в контролируемых условиях, что исключает влияние различных факторов окружающей среды, способных изменить физиологическое состояние растений и маскировать их ответную реакцию. Как известно [3], с помощью биотеста *in vitro* можно определить оптимальные концентрации препарата, способные вызвать положительный росторегулирующий эффект, установить направленность биологической активности препарата и предположить ее механизм, что позволяет прогнозировать наиболее оптимальные сроки применения препарата в период вегетации растений картофеля *in vivo*.

С целью определения росторегулирующей и иммуномодулирующей активности ГЭ-АЛК на картофеле проведены исследования *in vitro*, позволяющие решить следующие задачи:

- определить фитогормональную направленность действия гексильового эфира АЛК (индукция роста корней, побегов, листьев, клубней);
- установить оптимальные концентрации препарата, способствующие активизации роста и развития растений картофеля;
- выявить пролонгированную активность ГЭ-АЛК при вегетативном размножении растений картофеля.

Материал и методы. Гексильовый эфир АЛК был получен по методу, описанному ранее [1]. Биологическое тестирование эффективности препарата в культуре *in vitro* проводили на оздоровленных пробирочных растениях картофеля различных по срокам спелости сортов: Атлант (поздний) и Архидея (среднеранний). В опытах использовали апикальные (А) и средние (С) микрочеренки пробирочных растений, регенерировавших в течение 5 недель на среде Мурасиге-Скуга (М-С) без гормональных добавок. Апикальные и средние микрочеренки в силу

закономерностей распределения фитогормонов по стеблю в период роста растения отличаются фитогормональным запасом [4,5]. Кроме того, отличие фитогормонального статуса микрочеренков картофеля обусловлено особенностями генотипа сорта [6].

Микрочеренки высаживали на питательную среду М-С без содержания регуляторов роста. В среду, содержащую макро- и микроэлементы, перед автоклавированием добавляли ГЭ-АЛК в различной концентрации: 0,012; 0,12 и 0,6 мМ. Такие концентрации препарата проявили положительную росторегулирующую активность на других культурах [1].

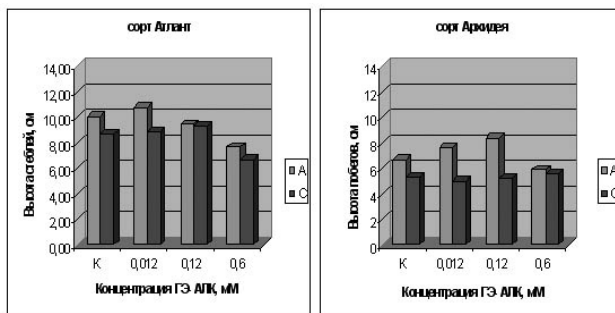
Оценку росторегулирующей активности проводили по результатам морфогенеза микрочеренков на средах с различным содержанием гексилового эфира АЛК в динамике их роста и развития. Учитывали показатели морфогенеза в ювенильной стадии развития (высота растений, количество междоузлий) через 4 недели культивирования и показатели генеративной стадии (образование столонов, микроклубней и биомассу корневой системы) через 8 и 12 недель вегетации пробирочных растений *in vitro*. В вариантах опыта высаживали по 10 микрочеренков.

Результаты и обсуждение. При визуальной оценке роста и развития микрочеренков на среде М-С с ГЭ-АЛК в течение первых 20 суток наблюдали их активное укоренение во всех вариантах опыта без видимых признаков ингибирования или индукции роста корней и побегов. Через 4 недели морфогенеза проявилась отличительная реакция различных генотипов на присутствие в среде исследуемого препарата, которая определялась также видом микрочеренка и концентрацией препарата (рисунок 1).

В этот период на фоне концентрации препарата 0,6 мМ отмечено ингибирование роста побегов независимо от генотипа картофеля и вида исходного микрочеренка. При воздействии более низких концентраций препарата отмечена индукция роста побегов по сравнению с контрольным вариантом на питательной среде без добавки ГЭ-АЛК. При этом пробирочные растения, регенерировавшие из средних черенков (С), отличающихся от апикальных более высоким содержанием цитокининов [4,5], проявили менее выраженную зависимость от присутствия препарата. При развитии апикальных микрочеренков, отличающихся высоким запасом ауксинов, отмечена стимуляция их роста.

В последующий период развития растений (через 8 недель), с началом их старения и образования генеративных органов – столонов и микроклубней, отмечена более выраженная зависимость реакции на экзогенное воздействие препарата от сортовых особенностей и физиологического состояния микрочеренков (таблица 1, рисунок 1). Для сорта Атлант положительное влияние препарата в концентрации 0,012 и 0,12 мМ на регенерацию микрочеренка не зависело от вида черенка, в то время как у сорта Архидея даже низкие концентрации препарата ингибировали рост средних микрочеренков и стимулировали рост апикальных. Такую реакцию генотипов можно объяснить различным клеточным метаболизмом на уровне его гормональной регуляции [6].

Возраст регенерантов – 4 недели



Возраст регенерантов – 8 недель

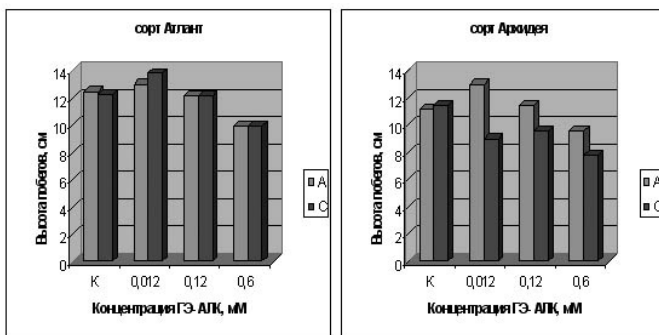
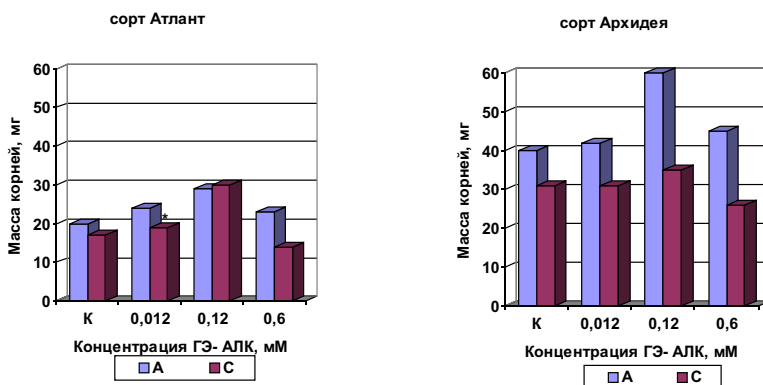


Рисунок 1 - Динамика роста пробирочных растений картофеля при регенерации из апикальных (А) и средних (С) микрочеренков на питательной среде М-С с добавлением гексилового эфира АЛК в различных концентрациях

Таблица 1 - Морфометрические показатели регенерации апикальных (А) и средних (С) микрочеренков растений картофеля в пробирочной культуре при содержании в питательной среде М-С гексилового эфира 5-аминолевулиновой кислоты (ГЭ-АЛК) в различной концентрации (через 8 недель)

Показатели морфогенеза микрочеренков (А – апикальных, С – средних)		Вариант							
		сорт Атлант				сорт Архидея			
		контроль (без ГЭ-АЛК)	концентрация ГЭ-АЛК в питательной среде М-С, мМ			контроль (без ГЭ-АЛК)	концентрация ГЭ-АЛК в питательной среде М-С, мМ		
			0,012	0,12	0,6		0,012	0,12	0,6
Высота побегов, см	А	12,3	13,8	12,2	10,0	11,2	13,0	11,4	9,6
	С	12,5	14,0	12,2	10,0	11,4	9,0	9,6	7,8
Количество междоузлий, шт	А	9,0	8,6	8,6	8,4	10,0	10,5	8,8	9,4
	С	8,5	9,2	9,2	9,0	9,8	6,0	6,8	7,2
Количество растений, образовавших столоны, %	А	0	10	90	90	0	10	50	0
	С	10	50	90	100	0	100	60	20
Количество растений, образовавших микроклубни, %	А	0	0	0	0	0	0	0	0
	С	0	0	80	60	0	0	0	10
Количество растений с признаками старения (хлороз нижних листьев), %	А	0	60	100	100	0	20	60	10
	С	0	20	20	100	0	10	10	0

Подтверждением ростовой активности ГЭ-АЛК на уровне фитогормональной регуляции морфогенеза можно считать изменение таких показателей, как увеличение количества междоузлий на побегах, индукцию роста столонов и образование микроклубней (таблица 1), а также увеличение массы корневой системы, что было установлено при ее учете через 12 недель вегетации (рисунок 2). Подтверждением этим выводам является также сортовая зависимость реакции растений картофеля на экзогенное воздействие препарата. У сорта Атлант при воздействии ГЭ-АЛК на побеги, регенерировавшие от средних микрочеренков, отмечено возрастание количества междоузлий, что является свидетельством проявления цитокининового эффекта.



Примечание – А-апоикальные микрочеренки, С – средние микрочеренки.

Рисунок 2 - Эффективность корнеобразования у пробирочных побегов картофеля на фоне воздействия различных концентраций гексилового эфира 5-АЛК *in vitro*

Индукция роста столонов и образование микроклубней на фоне воздействия ГЭ-АЛК и более раннее проявление признаков старения пробирочных побегов по сравнению с контрольными растениями можно рассматривать у данного сорта, как способность препарата ускорять развитие растений и наступление генеративной фазы. Следует отметить, что индукция генеративных процессов наблюдалась при воздействии всех исследуемых концентраций препарата.

В то же время генеративные процессы у более раннего по срокам спелости сорта Архидея на фоне воздействия ГЭ-АЛК в пробирочной культуре выражены слабее, чем в контрольном варианте. Следовательно, у этого генотипа ГЭ-АЛК вызвал задержку старения побегов.

Неоднозначность реакции различных генотипов картофеля на экзогенное воздействие ГЭ-АЛК с учетом литературных данных можно объяснить различиями их фитогормонального обмена [5,6].

Учитывая литературные данные о механизмах физиологической активности многих ФАВ в растительной клетке, основанных на регуляции ее метаболизма через изменение фитогормонального баланса, и сопоставляя с ними результаты биотеста, можно предположить, что ГЭ-АЛК участвует в изменении гормонального статуса растений картофеля через активизацию фотосинтетического аппарата [5,7].

При учете всех показателей морфогенеза по разработанной нами шкале биотеста [3] установлено, что ГЭ-АЛК обладает активностью, способной изменить фитогормональный статус растений картофеля в сторону преобладания цитокининов, что согласуется с выдвинутой ранее гипотетической схемой механизма ростовой активности АЛК [2]. По литературным данным известно, что цитокинины играют существенную роль в регуляции фотосинтеза, и способность растений переходить к генеративному развитию появляется с достижением определенного уровня фотосинтеза, а длительность ювенильного периода обусловлена скоростью закладки элементов фотосинтетического аппарата [5].

Таким образом, результаты биотеста показывают неоднозначную реакцию различных генотипов картофеля в период их морфогенеза на экзогенное воздействие гексилового эфира 5-АЛК. Такая зависимость свидетельствует о проявлении системной реакции растений картофеля на экзогенное воздействие ГЭ-АЛК на уровне фитогормональной регуляции клеточного метаболизма.

Результаты биотеста позволили установить зависимость ответной реакции растений на экзогенное воздействие препарата от его концентрации. Оптимальными при обработке ГЭ-АЛК активно растущих меристематических тканей можно считать концентрации 0,012 и 0,12 мМ. В концентрации 0,6 мМ препарат может вызвать ингибирование роста растений картофеля.

Кроме того установлен эффект последействия ГЭ-АЛК при вегетативном размножении картофеля в условиях *in vitro* (таблица 2), что свидетельствует о пролонгированном действии препарата и предполагает системную реакцию растений на его экзогенное воздействие.

При учете результатов морфогенеза микрочеренков пробирочных растений сорта Атлант, регенерировавших на питательной среде М-С, содержащей ГЭ-АЛК в концентрации 0,012; 0,12; и 0,6 мМ, во втором пассаже их микроразмножения действительно отмечены показатели, свидетельствующие о последействии ГЭ-АЛК в тканях растений картофеля. Положительная росторегулирующая активность препарата проявилась в стимуляции роста корневой системы и в индукции роста и развития побегов (таблица 2). При этом существенно увеличилась биомасса (сырой вес) корней и побегов в вариантах опыта с применением ГЭ-АЛК в первом пассаже в концентрации 0,6 мМ. При

Таблица 2 - Эффективность последействия ГЭ-АЛК при регенерации микрочеренков во втором пассаже микроразмножения *in vitro* (сорт Атлант)

Концентрация ГЭ-АЛК в 1 пассаже, мМ	Показатели морфогенеза во втором пассаже			
	побега*		корневой системы*	
	длина, см	сырая масса, мг	длина, см	сырая масса, мг
Без ГЭ-АЛК	12,3	71	9,4	22
0,012	12,4	95	8,3	29
0,12	12,9	80	8,8	29
0,6	13,0	107	9,2	33
НСР ₀₅	0,8	21	1,8	8

Примечание - *Среднее из 10 пробирочных растений.

использовании более низких концентраций (0,12 и 0,012 мМ) росторегулирующий эффект последействия не был выражен достоверно. Тем не менее, полученные результаты являются подтверждением росторегулирующей активности ГЭ-АЛК в растениях картофеля, которая сохраняется при их вегетативном размножении, на основании чего можно предположить о проявлении системной пролонгированной реакции растений на уровне фитогормональной регуляции их метаболизма.

Результаты биотеста позволили установить, что из рекомендуемых для применения на культурных растениях концентраций ГЭ-АЛК на растениях картофеля для индукции роста приемлемой является концентрация 0,012 мМ, более высокие концентрации препарата *in vitro* вызывают старение растений и образование столонов.

Закключение. На основании результатов биологического теста сделан вывод, что ГЭ-АЛК проявляет свойства регулятора роста на уровне изменения фитогормонального баланса растений картофеля. Учитывая показатели морфогенеза растений, регенерировавших при экзогенном воздействии ГЭ-АЛК, можно предположить, что проявление активности препарата связано с повышением уровня цитокининов в растительных тканях. Согласно литературным данным, это является признаком индукции устойчивости к различным неблагоприятным факторам, в том числе и к фитопатогенам [7].

С помощью биотеста также установлено, что реакция растений картофеля на экзогенное воздействие ГЭ-АЛК зависит от их генотипа.

Предварительные результаты исследований свидетельствуют о возможности повышения продуктивности и болезнеустойчивости

растений картофеля при использовании ГЭ-АЛК, однако для разработки регламентов применения препарата в производственных условиях необходимы дальнейшие исследования *in vivo*.

На основании полученных результатов выдвинуто предположение о возможности использования концентрации препарата 0,012 мМ в ранние сроки вегетации растений для индукции их роста и развития, а более высокие концентрации можно использовать для индукции клубнеобразования в фазе бутонизации и цветения.

Литература

1. Стимуляция роста и развития растений ячменя липофильными эфирами 5-аминолевулиновой кислоты / С.Г. Спивак [и др.] // Докл. НАН Беларуси. - 2007. - №5. - С. 95-99.
2. Влияние 5-аминолевулиновой кислоты на рост растений ячменя / Н.Г. Аверина, Е.Б. Яронская // Физиология растений. - 1988. - Т. 35, вып. 5. - С. 916-920.
3. Методические указания к применению биологически активных веществ в культуре тканей картофеля / РУП «Ин-т защиты растений»; сост.: М.И. Жукова, О.Н. Зубкевич. - Минск, 2006. - 19 с.
4. Кулаева, О.Н. Фитогормоны как регуляторы активности генетического аппарата и синтеза белка у растений / О.Н. Кулаева // Новые направления в физиологии растений. - М: Наука, 1985. - С. 62-84.
5. Иванова, Й.А. Фитогормоны и регуляция метаболизма в онтогенезе растений / Й.А. Иванова // – Гормональная регуляция онтогенеза растений. – М., 1984. - С. 42-54.
6. Деева, В.П. Регуляторы роста растений: механизмы действия и использование в агротехнологиях / В.П. Деева. – Минск: Белорус. Наука, 2008. – 133 с.
7. Ковалев, В.М. О характере физиологических реакций при воздействии на растение экзогенных регуляторов роста химической и физической природы / В.М. Ковалев // С.-х. биология. – 1998. - № 1. – С. 91-100.

**M.I. Zhukova¹, O.N. Zubkevich¹, I.V. Trostyanko², M.A. Kisel²,
V.I. Khalaeva¹**

¹*Institute of plant protection*

²*Institute of bioorganic chemistry NAN of Belarus*

BIOLOGICAL TESTING OF AMINOLEVULINIC ACID HEXYL ETHER GROWTH-REGULATING ACTIVITY ON POTATO IN VITRO

Annotation. With the help of biological test while using tube potato plants in vitro the growth-regulating activity of 5-aminolevulinic acid hexyl ester (GE-ALA) is determined. The optimum preparation concentrations promoting potato plant growth and development activation are estimated. With the biological test it is also determined that potato plant reaction to exogenous HE-ALA action depends on their genotype.

Key words: aminolevulinic acid, potato plants, biotest in vitro, growth-regulating activity.

М.Ф. Заяц¹, М.А. Заяц¹, С.М. Лещев², Н.В. Петрашкевич¹

¹*Институт защиты растений*

²*Белорусский государственный университет, г. Минск*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ТИЕНКАРБАЗОН-МЕТИЛА И ЦИПРОСУЛЬФАМИДА В ЗЕРНЕ И ЗЕЛЕННОЙ МАССЕ КУКУРУЗЫ

Аннотация. При 20±1 С изучено распределение тиенкарбазон-метила и ципросульфамида между хлороформом и водными буферными растворами с pH=3-12. Основываясь на полученных экспериментальных данных, разработана экстракционная методика пробоподготовки зерна и зеленой массы кукурузы для последующего определения в них тиенкарбазон-метила и ципросульфамида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методика пробоподготовки обеспечивает получение хроматограмм без пиков, интерферирующих с пиками определяемых веществ, и характеризуется 72-88% извлечением тиенкарбазон-метила и ципросульфамида. Методика позволяет определять тиенкарбазон-метил и ципросульфамид на уровне равном или ниже максимально допустимого для кукурузы, утвержденного в странах Европейского Союза, США и Канады.

Ключевые слова: пробоподготовка, константы распределения, тиенкарбазон-метил, ципросульфамид, ВЭЖХ метод, определение остаточных количеств

На сегодняшний день интенсивное ведение сельского хозяйства практически невозможно без использования химических средств защиты, в том числе и гербицидов [1].

Одним из новых препаратов гербицидного действия, перспективных для применения на посевах кукурузы, является препарат Аденго («Байер КропСайенс АГ», Германия), проходящий в настоящее время стадию регистрации. Важным пунктом для успешного преодоления регистрационных испытаний является отсутствие либо наличие остаточных количеств пестицида в урожае на уровне ниже максимально допустимого [2]. Контроль содержания остаточных количеств пестицидов проводится на аналитическом оборудовании по соответствующим методикам [3].

Предоставленная фирмой методика по определению остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида, действующих веществ данного препарата, требует использования дорогостоящего оборудования, в частности ВЭЖХ-МС/МС [4]. Аналитические лаборатории, осуществляющие контроль качества сельскохозяйственной

продукции в Республике Беларусь, не оснащены данным оборудованием. В связи с этим возникла необходимость разработки методики определения остаточных количеств данных веществ в зерне и зеленой массе кукурузы, легко воспроизводимой в контролирующих лабораториях на доступном оборудовании.

В настоящей работе, основываясь на литературных данных по растворимости действующих веществ препарата в различных растворителях [5-7], а также на полученных экспериментальных данных по их распределению в рассмотренных экстракционных системах, разработана экстракционная методика пробоподготовки для последующего определения тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Предложена также сама методика ВЭЖХ определения тиенкарбазон-метила и ципросульфамида, позволяющая проводить их одновременное количественное определение.

Предлагаемая в данной работе методика пробоподготовки имеет несколько стадий (извлечение и очистка), требует небольшого для проведения точного анализа количества реактивов и занимает 3-4 часа.

Краткая характеристика изучаемых веществ. Структурные формулы тиенкарбазон-метила и ципросульфамида изображены на рисунке 1, физико-химические свойства приведены в таблице 1.

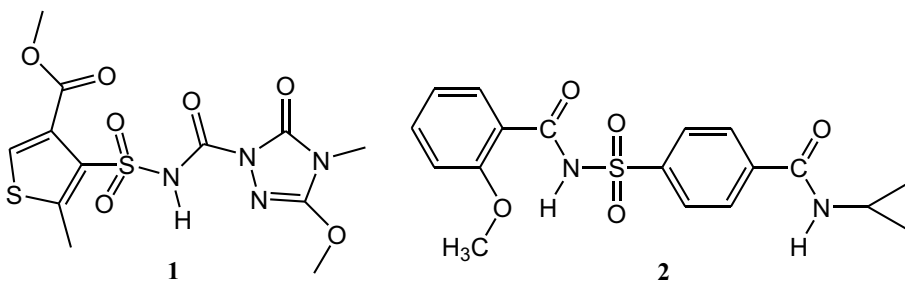


Рисунок 1 - Структурные формулы тиенкарбазон-метила (1) и ципросульфамида (2)

Таблица 1 - Физико-химические свойства действующих веществ [5-7]

№	Свойство	Вещество					
		Тиенкарбазон-метил			Ципросульфамид		
1	Эмпирическая формула	$C_{12}H_{14}N_4O_7S_2$			$C_{18}H_{18}N_2O_5S$		
2	Молекулярная масса, г/моль	390,40			374		
3	Агрегатное состояние, цвет, запах	Белый порошок с легким характерным запахом			Белый порошок с легким характерным запахом		
4	Давление паров при 25°C	$3,7 \times 10^{-13}$ Па (экстраполированное)			$1,10 \times 10^{-8}$ Па		
5	Растворимость в воде, мг/л	72 – в чистой воде 172 – при pH 4 436 – при pH 7 417 – при pH 9			3,4 – при pH 4 1090 – при pH 7 26100 – при pH 9		
6	Растворимость в органических растворителях, г/л при 20°C	этанол – 0,23 н-гексан- $1,5 \cdot 10^{-4}$ толуол – 0,19 дихлорметан - 100-120 ацетон – 9,54 этилацетат – 2,19 диметилсульфоксид – 29,15			этанол – 0,47 н-гексан- <0,001 толуол – 0,047 дихлорметан – 3,5 ацетон – 3,1 этилацетат – 0,51 диметилсульфоксид – >200		
7	Коэффициент распределения н-октанола/вода (23-24°C)	pH	P _{ow}	LogP _{ow}	pH	P _{ow}	LogP _{ow}
		4	0,738	-0,13	4	58,4	1,77
		7	0,010	-1,98	7	0,158	-0,80
		9	0,0073	-2,14	9	0,015	-1,81
8	Температура плавления	> 401°C			> 450°C		
9	Стабильность в водных растворах (pH 3-5,7,10) при 22°C	Период полураспада в воде (T50) – 90,6 дней			Стабилен при различных температурах до 20 месяцев		
10	Плотность	1,51 г/см ³ при 20 °C			1,64 г/см ³ при 20 °C		

Экспериментальная часть. Для исследований использовали следующие вещества и реактивы: тиенкарбазон-метил с содержанием действующего вещества 99,2% («Байер КропСайенс АГ», Германия); ципросульфамид с содержанием действующего вещества 98,6% («Байер КропСайенс АГ», Германия); ацетонитрил, о.с.ч., сорт 0; вода бидистиллированная; гексан, х.ч.; ацетон, ч.д.а.; трихлорметан, х.ч.; кислота ортофосфорная, 85 %; кислота уксусная, ледяная, х.ч.; натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный, ч.; натрия хлорид, х.ч.; калий фосфорнокислый однозамещенный, ч.; сульфат натрия безводный, х.ч.; тетраборат натрия декагидрат, х.ч.; соляная кислота, стандарт-титр 0,1 н (НТПК «Анализ Х»,

Беларусь); гидроксид натрия, ч.д.а.; фильтры тефлоновые для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 мкм; не обработанные пестицидами образцы зерна и зеленой массы кукурузы (контрольные образцы) и образцы с искусственной добавкой тиенкарбазон-метила и ципросульфамида.

Все опыты проводились при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Тиенкарбазон-метил и ципросульфамид в водно-ацетонитрильных растворах определяли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе “HP 1100” с диодно-матричным детектором и программным обеспечением HP ChemStation. Анализ проводили с использованием стальной хроматографической колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 2 мм, заполненной фазой ODS Hypersyl с размером частиц 5 мкм.

Константы распределения тиенкарбазон-метила и ципросульфамида между хлороформом и буферными растворами с pH 3-5 рассчитывали по равновесным концентрациям тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в обеих фазах по уравнению:

$$P = \frac{C_{\text{хл р ф}}}{C_{\text{водн}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{хл р ф}}$, $C_{\text{водн}}$ – равновесные концентрации тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в хлороформе и в водной фазе соответственно.

Константы распределения тиенкарбазон-метила и ципросульфамида между хлороформом и буферными растворами с pH 6-12 определяли по исходной и равновесной концентрации тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в фазе хлороформа. При этом убыль концентрации тиенкарбазон-метила и ципросульфамида была не менее 30%. Для определения концентраций тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в фазе хлороформа хлороформ упаривали досуха, сухой остаток растворяли в 20% об. водном растворе ацетонитрила и анализировали методом ВЭЖХ. Погрешность определения констант распределения не превышает 10%.

Оценка степени извлечения тиенкарбазон-метила и ципросульфамида из зерна и зеленой массы кукурузы при пробоподготовке проводилась в трехкратной повторности сравнением хроматограмм контрольных образцов с образцами зерна и зеленой массы кукурузы с искусственной добавкой тиенкарбазон-метила и ципросульфамида. Количество тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в экстрактах определяли методом абсолютной калибровки. Образцы с искусственной добавкой готовились введением 0,100 мл раствора тиенкарбазон-метила и

ципросульфамида в ацетонитриле с концентрацией 10^{-4} г/мл в предварительно измельченный анализируемый образец зерна и/или зеленой массы кукурузы. После этого образец выдерживался 15 мин при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Результаты исследований и их обсуждение.

Условия хроматографирования. Условия хроматографирования, которые были выбраны в качестве исходных, следующие: объем вводимой пробы (объем петли инжектора) – 20 мкл; температура термостата колонки – 35°C , скорость потока элюента – 0,15 мл/мин.

Детектирование тиенкарбазон-метила и ципросульфамида проводилось с помощью диодно-матричного детектора при длинах волн, соответствующих максимумам их поглощения – 234 и 246 нм соответственно.

Состав подвижной фазы для ВЭЖХ при определении констант распределения тиенкарбазон-метила и ципросульфамида (ацетонитрил : 0,08% об. водный раствор уксусной кислоты = 40 : 60 по объему) подбирался с таким расчетом, чтобы время их выхода было равно 3-5 мертвым временам колонки, а степень разделения пиков составляла около 2. Это обеспечивает достаточно быстрый выход определяемых веществ с возможностью одновременного определения их констант распределения в исследованных системах.

Подбор состава подвижной фазы для ВЭЖХ при анализе образцов зерна и зеленой массы кукурузы после проведения пробоподготовки осуществлялся таким образом, чтобы исключить наложение пиков компонентов матрицы с пиками определяемых веществ, а также, чтобы степень разделения пиков определяемых веществ составляла около 2. В данном случае предложено градиентное элюирование со скоростью потока элюента 0,15 мл/мин (таблица 2).

При данных условиях хроматографирования время выхода тиенкарбазон-метила составляет 22,0-22,3 мин, ципросульфамида – 22,8-23,1 мин; линейный диапазон детектирования – 2-40 нг или 0,1-2,0 мг/л тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в растворе. При количественном извлечении и 20-кратной степени концентрирования определяемого вещества в ходе пробоподготовки становится возможным определение тиенкарбазон-метила и ципросульфамида на уровне 0,005 мг/кг матрицы.

Разработка методики пробоподготовки. Масса образца, необходимого для анализа, берется исходя из максимально допустимого

Таблица 2 - Состав подвижной фазы для ВЭЖХ при анализе образцов зерна и зеленой массы кукурузы

Время, мин	0,08% об. уксусная кислота в воде	% Ацетонитрил
0	90	10
3	90	10
19	30	70
22	30	70
25	90	10

уровня (МДУ) пестицида в анализируемой культуре, нижнего предела определения (НПО) прибора для данного действующего вещества (д.в.) и конечного объема экстракта. Так для тиенкарбазон-метила и ципросульфамида НПО для ВЭЖХ в условиях хроматографирования, приведенных выше, составляет 2 нг. При объеме петли инжектора хроматографа, равном 20 мкл, минимально детектируемая концентрация будет равна $2\text{нг}/20\text{мкл} = 0,1\text{ нг/мкл}$ или $0,1\text{ мг/л}$. В странах Европейского Союза, США и Канаде установлен МДУ тиенкарбазон-метила и ципросульфамида для кукурузы, равный $0,01\text{ мг/кг}$ [5-7]. Таким образом, для определения остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в томатах при степени извлечения, равной г, необходимо провести концентрирование в $0,1/(\text{г МДУ}) = 10/\text{г}$ раз. Для надежности получаемых результатов можно проводить концентрирование, например, в 20 раз. При конечном объеме экстракта, равном 1 мл, масса исходного образца будет равна 20 г.

Извлечение тиенкарбазон-метила и ципросульфамида из 20 г зерна и зеленой массы кукурузы проводилось аналогично представленной фирмой методике методом двукратной экстракции по 100 мл смесью ацетонитрил : вода (4 : 1 по объему). Для удобства упаривания полученных экстрактов из них предварительно отделялась вода добавлением NaCl до получения насыщенного водного раствора соли в равновесии с ацетонитрильной фазой. При этом тиенкарбазон-метил и ципросульфамид переходят в ацетонитрил количественно.

Очистка получаемых экстрактов от коэкстрактивных веществ проводилась методом диссоциативной экстракции распределением тиенкарбазон-метила и ципросульфамида между хлороформом и водными буферными растворами с различными pH [8]. Выбор pH и соотношения объемов органической и водной фаз для очистки экстрактов осуществлялся на основании экспериментально полученных

Т а б л и ц а 3 - Константы распределения Р тиенкарбазон-метила (1) и ципросульфамида (2) между хлороформом и водными буферными растворами с различными рН

рН	Р	
	1	2
3	$3,7 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$
4	$8,6 \cdot 10^2$	$9,5 \cdot 10^2$
5	$8,7 \cdot 10^1$	$1,9 \cdot 10^2$
6	8,3	$2,0 \cdot 10^1$
7	$9,2 \cdot 10^{-1}$	2,0
8	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
9	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
10	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
12	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$

констант распределения тиенкарбазон-метила и ципросульфамида (таблица 3).

Полученные результаты показывают, что изменение рН водной фазы вызывает резкое изменение констант распределения. При этом при переходе от рН=3 к рН=12 происходит уменьшение констант распределения более чем на 5 порядков с $3,7 \cdot 10^3$ до $8,7 \cdot 10^{-3}$ для тиенкарбазон-метила и более чем на 7 порядков с $1,9 \cdot 10^3$ до $4,6 \cdot 10^{-5}$ для ципросульфамида.

Из таблицы 3 видно, что при извлечении тиенкарбазон-метила и ципросульфамида хлороформом из водных буферных растворов с рН менее 6 и рН менее 7 соответственно можно проводить концентрирование данных веществ. При извлечении тиенкарбазон-метила и ципросульфамида 1 объемом хлороформа из 10 объемов водного буферного раствора с рН менее 4 в процессе однократной экстракции извлекается более 98% данных соединений. В то же время из 1 объема хлороформа однократной экстракцией 1 объемом водного буферного раствора с рН=9 тиенкарбазон-метила извлекается 93%, а ципросульфамида – 98%.

Основываясь на приведенных выше данных, была разработана следующая методика пробоподготовки зеленой массы и зерна кукурузы для определения в них остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида.

Методика пробоподготовки. Образец измельченного материала массой 20 г помещают в плоскодонную колбу объемом 250 мл, прибавляют 100 мл смеси ацетонитрил : вода (4 : 1 по объему) и экстрагируют на аппарате для встряхивания 1 час при 150 об/мин и 25 С. Экстракт фильтруют через фильтр «черная лента» в колбу на 250 мл. Экстракцию повторяют еще раз в течение 30 мин, затем экстракт фильтруют через тот же фильтр. Фильтр промывают 20 мл смеси ацетонитрил : вода (4 : 1 по объему).

Объединенный экстракт помещают в делительную воронку на 500 мл, добавляют 30 мл гексана и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения слоев верхний гексановый слой отбрасывают. Промывку гексаном повторяют еще раз. Нижний водный слой переносят в плоскодонную колбу на 250 мл, добавляют 15 г NaCl и встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 10 минут при 150 об/мин и 25 С. Содержимое колбы переносят в делительную воронку на 500 мл, после разделения слоев нижний слой отбрасывают. Верхний ацетонитрильный слой переносят в круглодонную колбу на 250 мл и упаривают до ~ 10 мл, затем переносят в грушевидную колбу на 50 мл, дополнительно промыв круглодонную колбу 5 мл ацетонитрила, и упаривают досуха на ротаторном вакуумном испарителе при температуре 40 С.

К сухому остатку в грушевидной колбе на 50 мл добавляют 2,5 мл воды, 2,5 мл ацетонитрила, 5 мл гексана и интенсивно встряхивают в течение 2 минут. Нижний слой переносят в делительную воронку объемом 250 мл с предварительно внесенными в нее 170 мл буферного раствора (1/15 М Na_2HPO_4 + 3% NaCl) и 30 мл хлороформа и интенсивно встряхивают в течение 2 минут. После полного разделения фаз нижний хлороформный слой отбрасывают. Затем добавляют новую порцию хлороформа объемом 30 мл и повторяют экстракцию. Нижний хлороформный слой отбрасывают.

Водную фазу в делительной воронке подкисляют ~ 5 мл 4 М H_3PO_4 до pH 3,3-3,7 (по pH-метру). Тиенкарбазон-метил и ципросульфамид экстрагируют двумя порциями хлороформа по 30 мл, интенсивно встряхивая делительную воронку в течение 2 минут. Из объединенного хлороформного экстракта тиенкарбазон-метил и ципросульфамид извлекают в делительной воронке объемом 250 мл двумя порциями по 30 мл буферного раствора (1/15 М Na_2HPO_4 + 3% NaCl), интенсивно встряхивая делительную воронку в течение 2 минут. После полного

разделения фаз верхний водный слой объединяют в плоскодонной колбе на 250 мл, после чего возвращают в делительную воронку, нижний хлороформный слой отбрасывают. Водную фазу в делительной воронке подкисляют ~ 1,7 мл 4 М H_3PO_4 до pH 3,3-3,7 (по pH-метру). Тиенкарбазон-метил и ципросульфамид экстрагируют двумя порциями хлороформа по 30 мл, интенсивно встряхивая делительную воронку в течение 2 минут. После полного разделения фаз нижний хлороформный слой собирают в плоскодонную колбу на 250 мл. В колбу добавляют 15 г безводного сульфата натрия и встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 20 минут при 150 об/мин и 25 С. Хлороформный экстракт фильтруют через фильтр «черная лента» в круглодонную колбу на 250 мл. Сульфат натрия промывают 15 мл хлороформа, объединяют с основным экстрактом и упаривают до ~ 10 мл. Затем переносят в грушевидную колбу на 50 мл, дополнительно промыв круглодонную колбу 5 мл хлороформа, и упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 С.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрил : вода (1 : 9 по объему) и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

Концентрацию действующего вещества в экстракте определяют методом калибровки по площади хроматографического пика. Содержание препарата в пробе (X , мг/л) находят по формуле (2):

$$X = \frac{C_{\text{экстр}} V_{\text{экстр}}}{m_{\text{пр}} r}, \quad (2)$$

где $C_{\text{экстр}}$ – концентрация действующего вещества в экстракте, мкг/мл; $V_{\text{экстр}}$ – конечный объем экстракта анализируемой пробы перед введением в хроматограф, мл; $m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы, г; r – степень извлечения вещества, определяемая сравнением контрольного образца с образцом с искусственно добавленным тиенкарбазон-метилом (ципросульфамидом).

При проведении описанной выше методики пробоподготовки извлечение тиенкарбазон-метила и ципросульфонамида составляет 72-88% (таблица 4).

Хроматограммы образцов зеленой массы кукурузы с искусственно добавленными действующими веществами препарата и без их добавления, подготовленных по описанной выше методике, приведены на рисунках 2, 3.

Таблица 4 - Метрологические параметры методики

Определяемое вещество	Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 5				
		Предел обнаруж., мг/кг	Диапазон опред. конц., мг/кг	Среднее значение опред., %	Станд. отклон., S %	Довер. интервал среднего, %
Тиенкарбазон-метил	Зерно кукурузы	0,005	0,005-0,1	72,5	3,8	± 3,4
Ципросульфамид		0,005	0,005-0,1	73,3	3,8	± 3,4
Тиенкарбазон-метил	Зеленая масса кукурузы	0,005	0,005-0,1	85,6	3,6	± 3,1
Ципросульфамид		0,005	0,005-0,1	87,8	3,6	± 3,1

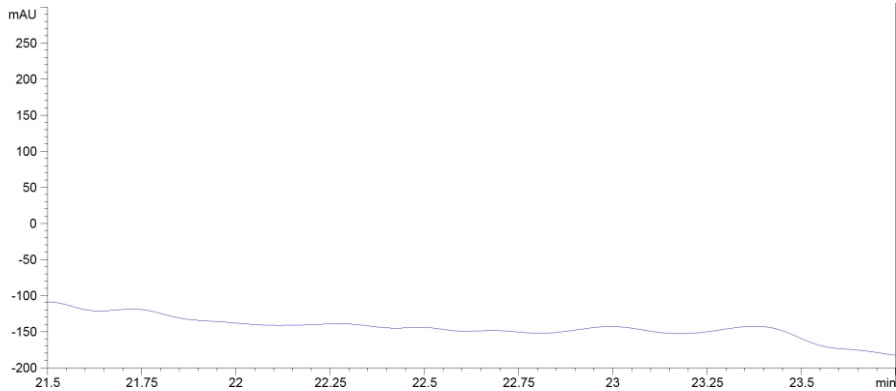


Рисунок 2 – Хроматограмма образца зеленой массы кукурузы без искусственной добавки действующих веществ препарата

Таким образом, разработанная методика по определению остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в зерне и зеленой массе кукурузы методом ВЭЖХ обеспечивает получение хроматограмм без пиков, интерферирующих с пиками определяемых веществ, требует небольшого для проведения анализа количества реактивов и занимает 3-4 часа. Характеризуется извлечением >72% для исследованных пестицидов, высокой точностью и воспроизводимостью.

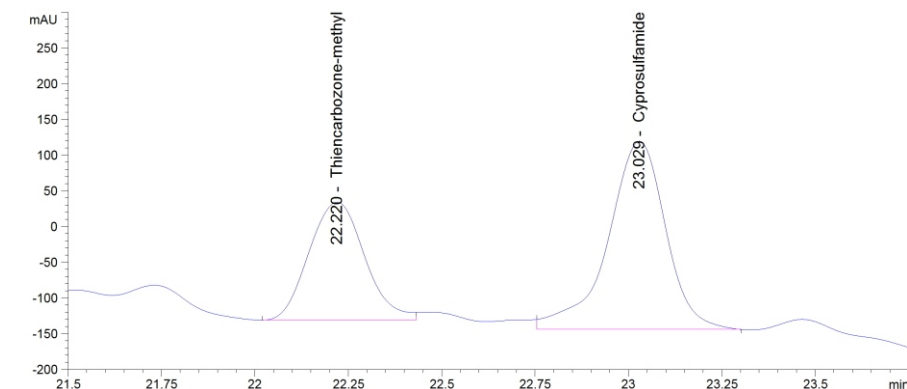


Рисунок 3 – Хроматограмма образца зеленой массы кукурузы с искусственной добавкой действующих веществ препарата

Литература

- 1.Интегрированные системы защиты овощных культур от вредителей, болезней и сорняков: рекомендации / С.В. Сорока [и др.]. – Несвиж: Несвиж. укрупн. тип., 2008. – 160 с.
- 2.Марусич, Н.И. Об адаптации методов определения действующих веществ пестицидов, регистрируемых на территории РБ / Н.И. Марусич, Ю.В. Гарасюк //Здоровье и окружающая среда: сб. науч. тр. – Мн., 2008. Выпуск 12. – С. 353 – 357.
- 3.Демченко В.Ф. и др. // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде / под ред. Л.Г. Александровой [и др.]; Сб. №42. – Киев, 2005. – 246 с.
- 4.Analytical method 00962 for the determination of residues of BYH18636 and its metabolites BYH18636-N-desmethyl and BYH18636-MMT-glucoside, and of AE 0001789 in/on plant matrices by HPLC-MS/MS : Report No. MR-147/05 / Bayer CropScience AG ; study dir. Dr. D. Zimmer. – Monheim, 2006. – 221 p.
- 5.Thiencarbazone-methyl Fact Sheet, US EPA, OPP [Electronic resource] – Mode of access: <http://www.epa.gov/oppr001/factsheets/thiencarbazone-methyl.pdf>. – Date of access: 19.08.2010.
- 6.Thiencarbazone-methyl [Electronic resource] – Mode of access: http://dsp-psd.pwgsc.gc.ca/collections/collection_2010/arla-pmra/H113-26-2010-3-eng.pdf. – Date of access: 19.08.2010.
- 7.Thiencarbazone-methyl : evaluation report – ERC2010-03 / Health Canada Pest Management Regulatory Agency [Electronic resource]. – 2010. – Mode of access: <http://www.regulations.gov/search/Regs/contentStreamer?objectId=090000648063aa93&disposition=attachment&contentType=msw8>. – Date of access: 19.08.2010.
- 8.Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и. доп. – М., 1979. – С. 305 – 312.

M.F. Zayats¹, M.A. Zayats¹, S.M. Leschev², N.V. Petrashkevich¹

¹Institute of plant protection

²Belarussian State University, Minsk

DETERMINATION OF THIENCARBAZONE-METHYL AND CYPROSULFAMIDE RESIDUES IN CORN GRAIN AND CORN GREEN MASS

Annotation. Distribution of thien carbazone-methyl and cyprosulfamide between chloroform and aqueous buffer solutions at pH=3-12 was studied at 20±1 °C. Based on the obtained experimental data, the extraction sample preparation method was developed for the determination of thien carbazone-methyl and cyprosulfamide in corn grain and corn green mass by high performance liquid chromatography. The sample preparation method provides obtaining chromatograms without peaks, interfering with the peaks of determining substances. The recoveries of thien carbazone-methyl and cyprosulfamide from plant matrices are between 72 and 88%. The method allows to determine thien carbazone-methyl and cyprosulfamide at concentrations of equal or lower the maximum residue limit for corn in European Union countries, USA and Canada.

Key words: sample preparation, distribution constants, thien carbazone-methyl, cyprosulfamide, HPLC method, residue determination

УДК 633.1 «324»:632.954.028

С.В. Сорока, Л.И. Сорока

Институт защиты растений

А.Р. Цыганов, академик Национальной академии наук Беларуси

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГЕРБИЦИДОВ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ ОЗИМЫХ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

Аннотация. Приведены результаты оценки содержания в зерне, соломе и зеленой массе озимых зерновых культур (рожь, пшеница и тритикале) остаточных количеств изученных и включенных в «Государственный реестр ...Республики Беларусь» гербицидов с 1988 по 2008 гг. Полученные данные свидетельствуют о почти полной их детоксикации в сельскохозяйственной продукции, что позволяет сделать вывод об экологической безопасности современного ассортимента гербицидов для человека и сельскохозяйственных животных при условии соблюдения регламентов их применения. Применение гербицидов в осенний период за счет увеличения периода разложения действующих веществ гербицидов более экологично.

Ключевые слова: озимые зерновые культуры, рожь, пшеница, тритикале, гербицид, действующее вещество, остаточные количества гербицидов в продукции.

Введение. Опасность пестицидов состоит в том, что подавляющее большинство из них может накапливаться в объектах окружающей среды, растительной продукции, вызывать нежелательные эффекты в живой природе, а также вступать в сложнейшие взаимодействия между собой.

Особенно важной проблемой является загрязнение средствами защиты растений продуктов питания. В литературе описано около 2800 случаев непрофессионального отравления, которое возникало после употребления в пищу растений, обработанных хлорорганическими, мышьякосодержащими и ртутьорганическими препаратами. Половина этих случаев связана с зерновыми культурами, обработанными пестицидами, а остальные – с употреблением растительных продуктов, которые были обработаны тиофосом, алдрином, диэлдрином, мышьяком и др. Опасность отравления существует даже при обработке растений такими слаботоксичными препаратами, как сульфат меди [10].

Опасность для населения, связанная с хроническим действием пестицидов и последствиями действия их малых доз, сейчас выступает на первое место по причине их ежедневного приема с пищевыми продуктами.

С целью предотвращения возможности отравления человека и сельскохозяйственных животных средствами защиты растений в республике Беларусь введена обязательная регламентация содержания остаточных количеств пестицидов в растениях, получаемом урожае, а также в различных сельскохозяйственных продуктах.

Для большинства гербицидов МДУ (минимально допустимые уровни) уже установлены. Например, в зерне и соломе хлебных злаков для двухкомпонентного гербицида Кугар по изопротурону – 0,01 мг/кг, дифлюфеникану – 0,05 мг/кг, для метсульфуронметила – действующего вещества гербицида Магnum – 0,05 мг/кг и т.д. Продукция, в которой содержание остаточных количеств пестицидов превышает МДУ, к реализации не допускается.

Гербициды все больше привлекают внимание исследователей по причине увеличения объемов их применения. Так, у нас в республике из общего объема затрат на средства защиты растений 70-76% приходится на гербициды, причем половина из них – это глифосаты.

Следует отметить, что хотя мировое потребление пестицидов из года в год возрастает, загрязненность продуктов питания и окружающей среды в экономически развитых странах из года в год уменьшается [28]. Это связано в т.ч. и с изменением ассортимента средств защиты растений, применяемых для защиты с.-х. культур от вредных организмов.

Предполагая, что изучаемые нами для условий Беларуси гербициды могут представлять опасность загрязнения окружающей среды и сельскохозяйственной продукции, была поставлена задача - определить содержание остаточных количеств гербицидов зерне, соломе и зеленой массе озимых зерновых культур.

Методика исследований. Оценка содержания остаточных количеств гербицидов в зерне и соломе озимых зерновых культур проводилась на протяжении 20 лет (1988-2008 гг.) сотрудниками лаборатории динамики остаточных количеств пестицидов РУП «Институт защиты растений» (М.М. Кивачицкая, М.М. Грушенко) в соответствии с официальными методическими указаниями для каждого конкретного гербицида [1-9,11-17, 19-27, 29].

Пробы растений и зерна озимых зерновых культур отбирали в полевых мелкоделяночных опытах по оценке биологической и хозяйственной эффективности гербицидов на опытном поле РУП «Институт защиты растений», д. Прилуки, Минский район, и некоторых производственных опытах (агрокомбинат «Снов» Несвижского района, «Беларусь» Минского района Минской области, «Спорово» Березовского района Брестской области, СПК «Прогресс–Вертелишки» Гродненского района Гродненской области и др.) в посевах озимых зерновых культур, возделываемых по интенсивной технологии.

Результаты исследований. Для экотоксикологической оценки были взяты гербициды, проходившие изучение и включенные в «Государственный реестр...» на протяжении 1998-2008 гг. Они принадлежали к разным группам химических соединений, отличающихся разной скоростью разложения и токсикологической опасностью для человека и животных.

В 1986-1988 гг. нами оценивались соединения, относящиеся к производным симм-триазинов. Эти гербициды отличались относительно высокими нормами применения для достижения соответствующего биологического (технического) эффекта на желаемом уровне. Например, в посевах кукурузы нормы применения составляли 1,5-6,0 кг/га,

некоторых ягодных культурах – 2-4 кг/га. В посевах озимой пшеницы, ржи при осеннем применении норма внесения препарата была значительно ниже – до 0,3 л/га. Остаточных количеств Симазина в зеленой массе и зерне озимой пшеницы после исследования образцов обнаружено не было (таблица).

В целом, симазин достаточно стабилен в почве. Полное разложение с деструкцией молекулы почвенными микроорганизмами наступает через 18-20 мес., однако скорость его разложения зависит от климатических условий, и прежде всего от температуры [18]. Соответственно существовала определенная опасность загрязнения их остаточными количествами почвы и других объектов окружающей среды. Поэтому к 2000 г. Симазин из «Государственного реестра ...» был исключен.

Была дана экологическая оценка урожаю, обработанному гербицидом на основе д.в. флуорохлоридон – Рейсером, 25% к.э., который относится к гетероциклическим соединениям. В анализируемых пробах зерна и зеленой массы озимой ржи за 1991-1994 гг. остаточных количеств этого гербицида обнаружено не было.

Гербициды на основе клопиралида (группа пиридины) применяются в посевах зерновых культур с 80-х годов прошлого столетия. Их ассортимент обновляется за счет появления аналогов или смесевых комбинаций на их основе. Остаточных количеств гербицида Лонтрел 300, 30% в.р. (клопиралид), применявшегося в норме 0,3 л/га и Лонтагро, в.р. (клопиралид, 300 г/л), в норме 0,66 л/га в пробах зерна озимой ржи, анализировавшихся в 1991, 1992, 1994 и 2007 гг. обнаружено не было.

Долгое время у нас в республике наиболее распространенными гербицидами в посевах зерновых культур оставались гербициды на основе феноксикислот, которые распадаются за 1-3 мес. в почве под действием микроорганизмов, а также ультрафиолетового излучения [10]. С одной стороны, феноксикислоты, составлявшие основу ассортимента гербицидов в шестидесятые годы, не потеряли своего значения и до настоящего времени. Теперь, однако, их используют не столько как самостоятельные гербициды, но как составная часть комбинаций с гербицидами других групп, например, дикамбой.

Была дана оценка гербицидам–производным феноксипропионовых кислот и смесевым препаратам на их основе. При внесении гербицидов Астикс, 600 г/л в.р.к. (мекопроп-П), 1,5 л/га и Бюктрил М, 56 % вр, (бромксинил, 280 г/л + мекопроп, 280 г/л), 1,0 л/га остаточных количеств в зерне озимой пшеницы (1993 г.) не обнаруживалось.

Таблица - Результаты определения содержания остаточных количеств гербицидов в продукции озимых зерновых культур (данные лабораторных исследований, 1998-2008 гг.)

Гербицид, действующее (определяемое) вещество, норма расхода	Культура, анализируемый объект, год определения	Сутки после обработки	Метод анализа [Методика]	Содержание д.в. препарата, мг/кг
Симазин, 80 % с.п. (симазин), 0,3 кг/га	Оз. рожь Зел. масса (1986, 1988 г.) Зерно (1988 г.)	220-223 318	ГЖХ [12,15]	Не обн.
Рейсер, 25% к.э. (флуорохлоридон), 2,0 л/га	Оз. рожь Зел. масса (1991 г.) Зерно (1991, 1992, 1994 г.)	222 310-319	ГЖХ [2]	Не обн.
Астикс, 600 г/л в.р.к. (мекопроп-П), 1,5 л/га	Оз. пшеница Зерно (1993 г.)	93	ГЖХ [27]	Не обн.
Бюктрил М, 56 % вр, (бромоксирил, 280 г/л + мекопроп, 280 г/л), 1,0 л/га	Оз. пшеница Зерно (1993 г.)	93	ГЖХ [25, 27]	Не обн.
Лонтрел 300, 30% в.р. (клопиралид), 0,3 л/га	Оз. рожь Зерно (1991, 1992, 1994 г.)	89-91	ГЖХ [29]	Не обн.
Лонтагро, в.р. (клопиралид, 300 г/л), 0,66 л/га	Оз. пшеница Зерно (2007 г.)	88	ГЖХ [29]	Не обн.
Одиссей, ВР (клопиралид, 300 г/л), 0,66 л/га	Оз. пшеница Зерно (2008 г.)	82	ГЖХ [29]	Не обн.
2,4-Д, 500 г/л в.р. (500 г/л 2,4-Д кислоты), 2,0 л/га	Оз. рожь Зерно (1991, 1993, 1994 г.)	89-91	ГЖХ [12]	Не обн.
Диален Супер, ВР (2,4-Д кислоты, 344 г/л + дикамба кислоты, 120 г/л), 0,7 л/га Биолан Супер, ВР (2,4-Д кислоты, 447 г/л + дикамба кислоты, 156 г/л), 0,54 л/га	Оз. пшеница Оз. рожь Зерно (1996 г.)	91-93	ГЖХ [12]	Не обн.
Элант Премиум КЭ (2,4-Д кислоты, 420 г/л + дикамба кислоты, 60 г/л (сложные 2-этилгексисловые эфиры), 0,8 л/га	Оз. пшеница Зерно (2006 г.)	97	ГЖХ [12]	Не обн.
Дианат, ВР (дикамба кислоты, 480 г/л), 0,2 л/га	Оз. пшеница Зерно (2006 г.)	329	ГЖХ [12]	Не обн.
Дикасорн, ВР (2,4-Д, 344 г/л+дикамба, 120 г/л)	Оз. тритикале Зерно (2007 г.)	89	ГЖХ [12]	Не обн.
Арелон, 50 % к.э. (изопротурон), 2,25 л/га	Оз. пшеница Зерно (1995 г.)	110	ВЭЖХ [7]	Не обн.
Кварц Супер, ВКС (изопро турон, 500 г/л + дифлюфеникан, 50 г/л), 1,5 л/га	Оз. тритикале Зерно (1995, 1998 г.)	100-112	ГЖХ [26]	Не обн.

<i>Продолжение таблицы</i>				
Гербицид, действующее (определяемое) вещество, норма расхода	Культура, анализируемый объект, год определения	Сутки после обработки	Метод анализа [Методика]	Содержание д.в. препарата, мг/кг
Кугар, КС (изопротурон, 500 г/л + дифлюфеникан, 100 г/л), 1,0 л/га	Оз. пшеница Зерно (1999 г.)	316	ТСХ, ГЖХ [26]	Не обн.
Пират 600 КС, (изопротурон, 500 г/л + дифлюфеникан, 100 г/л), 1,0 л/га	Оз. пшеница Зерно, солома (2007 г.)	61	ГЖХ [26]	Не обн.
Марафон ,375 г/л, в.к. (пендметалин, 250 г/л + изопротурон, 125 г/л), 4,0 л/га	Оз. пшеница Зерно (2002, 2007 г.) Оз. тритикале Зерно (2001)	61-94 92	ГЖХ [22] ВЭЖХ [7]	Не обн.
Тамерон, 75% в.д.г. (трибенурон-метила), 0,02 кг/га	Оз. рожь Зерно (2008 г.)	305	ВЭЖХ [13]	Не обн.
Форнис, ВДГ (трибенурон-метил, 750 г/кг)	Оз. пшеница Зерно (2005 г.)	89	ВЭЖХ [13]	Не обн.
Аккурат Экстра, ВДГ (70 г/кг метсульфурон-метила + 680 г/кг тифенсульфурон-метила), 0,035 кг/га	Оз. тритикале Зерно (2006 г.)	85	ВЭЖХ [8, 14]	Не обн.
Эллайт Лайт, ВДГ (метсульфурон-метил, 391 г/кг + трибенурон-метил, 261 г/кг), 0,008 кг/га	Оз. пшеница Зерно, солома (2006 г.)	17	ВЭЖХ [8] ГЖХ [13]	Не обн.
Рефери гранд, ВГР (4,4 г/кг трибенурон-метила + 13,1 г/кг метсульфурон-метила), 0,17 л/га	Оз. пшеница Зерно (2008 г.)	274	ВЭЖХ [8,13]	Не обн.
Гусар, ВДГ (йодосульфурон- метил – натрий, 50 г/кг + мефенпир-диэтил /антидот/, 150 г/кг), 0,15 кг/га	Оз. пшеница Зерно, солома (1998 г.)	90	ВЭЖХ [21]	Не обн.
Секатор, ВДГ (амидосульфурон, 50 г/кг + йодосульфуронметил - натрий, 12,5 г/кг + мефенпир-диэтил /антидот/, 125 г/кг), 0,3 кг/га	Оз. пшеница Зерно, солома (1998 г.)	90	ВЭЖХ [21] ГЖХ [20]	Не обн.
Секатор турбо, МД (амидосульфурон, 100 г/кг + йодосульфуронметил - натрий, 25 г/кг + мефенпир-диэтил /антидот/, 250 г/кг), 0,1 л/га	Оз. пшеница Зерно, солома (2004 г.)	111	ВЭЖХ [21] ГЖХ [20]	Не обн.

<i>Продолжение таблицы</i>				
Гербицид, действующее (определяемое) вещество, норма расхода	Культура, анализируемый объект, год определения	Сутки после обработки	Метод анализа [Методика]	Содержание д.в. препарата, мг/кг
Прополол, ВДГ (дикамба, 659 г/кг + хлорсульфурон, 41 г/кг), 2,4 кг/га	Оз. пшеница Зерно (2006 г.)	70	ГЖХ [12] ВЭЖХ [9]	Не обн.
Ковбой Супер, ВГР (дикамба, 298 г/л + хлорсульфурон, 17,5 г/л), 0,2 л/га	Оз. пшеница Зерно (2008 г.)	102	ГЖХ [12] ВЭЖХ [9]	Не обн.
Церто плюс, ВДГ (трито-сульфурон, 25%+дикамба, 50%), 0,2 кг/га	Оз. пшеница Зерно (2006 г.)	314	ГЖХ [12] ВЭЖХ [9]	Не обн.
Димет, ВГР (метсуль-фурон-метил 45 г/л + дикамба, 455 г/л), 0,12 кг/га	Оз. рожь Оз. тритикале Зерно (2006 г.)	300 94	ВЭЖХ [8] ГЖХ [12]	Не обн.
Зенкор, ВДГ (метрибузин, 700 г/кг), 0,3 кг/га	Оз. пшеница Зерно, солома (2001, 2005 г.)	93-99	ГЖХ [1]	Не обн.
Лазурит, СП (метрибузин, 700 г/кг), 0,3 кг/га	Оз. рожь Зерно (2006 г.)	308	ГЖХ [1]	Не обн.
Мистрал, (метрибузин, 700 г/кг), 0,3 кг/га	Оз. пшеница Зерно (2007 г.)	279	ГЖХ [1]	Не обн.
Зонтран, ККР (метрибузин, 250 г/л), 0,6 л/га	Оз. тритикале Зерно (2006 г.)	94	ГЖХ [1]	Не обн.
Молбузин, ВДГ (метрибузин, 750 г/кг), 0,3 кг/га	Оз. пшеница Зерно (2008 г.)	100	ТСХ [1]	Не обн.
Старане Премиум 330, КЭ (флуроксилер-метил, 333 г/л), 0,5 л/га	Оз. пшеница Зерно, солома Оз. тритикале Зерно (2008 г.)	103 102	ГЖХ [3]	Не обн.
Боксер, КЭ (просульфок-карб, 800 г/л), 5,0 л/га	Оз. пшеница Зерно (2005 г.)	325	ГЖХ [16]	Не обн.
Легион, КЭ (клетодим, 240 г/л + ПАВ Хелпер), 0,4 л/га	Оз. пшеница Зерно (2008 г.)	69	ГЖХ [4]	Не обн.
Ланцелот 450, ВДГ (аминопиралид, 300 г/кг + флорасулам, 150 г/кг), 0,033 кг/га	Оз. пшеница Зерно, солома (2008 г.)	103	ВЭЖХ [19]	Не обн.
Лентипур, 700 г/л к.с. (хлортолурун), 2,0 л/га	Оз. тритикале Зерно (2006 г.)	312	ВЭЖХ [17]	Не обн.
Алистер МД (йодосульфурон-метил-натрий, 3 г/л + мезосульфурон-метил, 9 г/л + дифлюфеникан, 150 г/л + мефенпир- диэтил /антидот/, 27 г/л), 0,8 л/га	Оз. пшеница Зерно, солома (2006 г.)	96	ВЭЖХ [21, 6] ГЖХ [26]	Не обн.
Лотус Д, 47 % к.э., (2,4-Д, 420 г/л + цинидон-этил, 50 г/л), 1,0 л/га	Оз. пшеница Зерно, солома (1999 г.)	102	ГЖХ [12,11]	Не обн.

<i>Окончание таблицы</i>				
Гербицид, действующее (определяемое) вещество, норма расхода	Культура, анализируемый объект, год определения	Сутки после обработки	Метод анализа [Методика]	Содержание д.в. препарата, мг/кг
Прима, СЭ (ЭГЭ 2,4-Д кислоты, 300 г/л + флорасулам, 6,25 г/л), 0,6 л/га	Оз. пшеница Зерно (2001, 2002 г.)	92-99	ГЖХ [12] ВЭЖХ [19]	Не обн.
Атрибут, ВГ (пропоксикарбазон натрия, 700 г/кг)	Оз. пшеница Зерно (2001 г.)	104	ГЖХ [17]	Не обн.
Пума Супер Комби, 5 % к.с. (феноксапроп - П-этил + МСРА), 1,5 л/га	Оз. пшеница Зерно, солома (1996 г.)	87	ГЖХ [24, 27]	Не обн.
Торнадо 500, ВР (глифосат, 500 г/л)	Оз. пшеница Зерно, солома (2009 г.)	14	ГЖХ [23]	Не обн.

Примечание: Газожидкостная хроматография - ГЖХ; Высокоэффективная жидкостная хроматография – ВЭЖХ; Тонкослойная хроматография - ТСХ

Изучение остаточных количеств гербицидов на основе феноксиуксусной кислоты (2,4-Д, 500 г/л в.р. (500 г/л 2,4-Д кислоты) в норме 2,0 л/га и 2,4-Д, 70% в.р. (688 г/л 2,4-Д кислоты) в норме 1,0 л/га проводилось нами в 1991-1994 гг. Остаточных количеств этих гербицидов в зерне озимой ржи также обнаружено не было.

Достоинством гербицидов на основе дикамбы или смесей 2,4-Д и дикамбы являлся более широкий спектр их действия, который позволял подавлять не только марь белую, пастушью сумку, василек синий, но и виды ромашки, горца, пикульника и др. сорняков. Неполный ассортимент таких изученных нами гербицидов был представлен препаратами Диален Супер, ВР (2,4-Д кислоты, 344 г/л + дикамба кислоты, 120 г/л), 0,7 л/га (1996 г.), Дианат, ВР (дикамба кислоты, 480 г/л) в норме 0,2 л/га (2006 г.), Биолан Супер, ВР (2,4-Д кислоты, 447 г/л + дикамба кислоты, 156 г/л), 0,54 л/га (2006 г.), Эланта Премиум КЭ (2,4-Д кислоты, 420 г/л + дикамба кислоты, 60 г/л (сложные 2- этилгексисловые эфиры), 0,8 л/га (2006 г.), Лаурук, ВР (344 г/л 2,4-Д кислоты + 120 г/л дикамба кислоты), 0,7 л/га (2008 г.) и др. Анализ методом ГЖХ подвергалось зерно озимой пшеницы и ржи, остаточных количеств этих препаратов обнаружено не было.

С 1995 г. проводилось изучение гербицидов с новым для того времени действующим веществом – изопротуроном (фенилмочевины), а также комбинированных гербицидов на основе изопротурона и дюфлюфеникана (Кугар, Пират), изопротурона и пендиметалина

(Марафон). Остаточных количеств этих гербицидов в растительной продукции озимой пшеницы и тритикале обнаружено не было.

К 1995 г. среди гербицидов появились препараты нового поколения, высокоэффективные в довольно низких нормах применения – ED_{50} для разных видов сорняков не превышала 100 г/га, а часто имела значения 5-10 г/га. Такие препараты были синтезированы среди производных сульфонилмочевин – трибенурон-метил, метсульфурон-метил, тифенсульфурон-метили др. Расширение их ассортимента продолжается до настоящего времени. С одной стороны, в ассортименте существует сравнительно большое количество «чистых» сульфонилмочевин. С другой стороны, широко используются смесевые гербициды на основе комбинаций сульфонилмочевин с гербицидами других групп (дикамба, хлортолурун, 2,4-Д и др.).

Основной путь деградации производных сульфонилмочевины в почве – гидролиз до нетоксичных веществ. Первые синтезированные препараты на основе хлорсульфурана сохранялись в почве на второй и даже на третий год после применения. Затем появились менее стойкие соединения. Средний период полураспада гербицида Гусар (йодосульфуронметил-натрий) и Хармони (тифенсульфурон-метил) при оптимальных условиях составляет менее 1 нед. [18].

Нами, начиная с 1995 г. проводилась экологическая оценка урожая (зерно, солома) озимых зерновых культур после применения таких гербицидов как: Тамерон, 75% в.д.г. (трибенурон-метила), 0,02 кг/га; Аккурат Экстра, ВДГ (70 г/кг метсульфурон-метила + 680 г/кг тифенсульфурон-метила), 0,035 кг/га; Эллай Лайт, ВДГ (метсульфурон-метил, 391 г/кг + трибенурон-метил, 261 г/кг), 0,008 кг/га; Рефери гранд, ВГР (4,4 г/кг трибенурон-метила + 13,1 г/кг метсульфурон-метила), 0,17 л/га; Гусар, ВДГ (йодосульфурон- метил – натрий, 50 г/кг + мефенпир-диэтил /антидот/, 150 г/кг), 0,15 кг/га; Секатор, ВДГ (амидосульфурон, 50 г/кг + йодосульфуронметил - натрий, 12,5 г/кг + мефенпир-диэтил /антидот/, 125 г/кг), 0,3 кг/га; Прополол, ВДГ (дикамба, 659 г/кг + хлорсульфурон, 41 г/кг), 2,4 кг/га; Ковбой Супер, ВГР (дикамба, 298 г/л + хлорсульфурон, 17,5 г/л), 0,2 л/га; Димет, ВГР (метсульфурон-метил 45 г/л + дикамба, 455 г/л), 0,12 л/га и др. Остаточных количеств гербицидов этой группы в зерне и соломе озимых зерновых культур при соблюдении регламентов их применения обнаружено не было.

В период после 2000 г. сотрудниками института были выполнены исследования по возможности применения в посевах озимых зерновых культур д.в. метрибузин, относящегося к триазионам. Его разложение в почве в зависимости от климатических условий протекает в течение 1-3 мес. Анализ зерна озимой ржи, пшеницы и тритикале, отобранных на делянках, обработанных гербицидами Лазурит, СП (метрибузин, 700 г/кг), 0,3 кг/га (2006 г.), Мистрал, (метрибузин, 700 г/кг), 0,3 кг/га (2006 г.), Зонтран, ККР (метрибузин, 250 г/л), 0,6 л/га (2006 г.), Молбузин, ВДГ (метрибузин, 750 г/кг), 0,3 кг/га (2008 г.), показал отсутствие в них остаточных количеств этих гербицидов.

Для борьбы с сорняками в посевах озимых зерновых различными фирмами предлагается использование соединений с гербицидной активностью в классах уже известных гербицидных структур, продолжается разработка гербицидных композиций, содержащих два или несколько действующих веществ известного строения с различным механизмом действия на растения. Сотрудниками лаборатории динамики пестицидов была проведена оценка содержания остаточных количеств таких гербицидов как Пума Супер Комби, 5% к.с. (феноксапроп - П-этил + МСРА) (оба д.в. из группы феноксикислот), применявшегося в норме 1,5 л/га, (1996 г.), Легион, КЭ (клетодим, 240 г/л + ПАВ Хелпер) (группа циклогексадионы), в норме 0,4 л/га (2008 г.), Лотус Д, 47% к.э., (2,4-Д, 420 г/л + цинидон-этил, 50 г/л) (дикарбоксиниды) (1999 г.) в норме 1,0 л/га, Боксер, КЭ (просульфокарб, 800 г/л) (группа тиокарбаматы), 5,0 л/га (2005 г.), Ланцелот 450, ВДГ (аминопиралид, 300 г/кг + флорасулам, 150 г/кг) (смесь д.в. из группы пиридинов и сульфонанилидов) в норме 0,033 кг/га, Алистер МД (йодосульфурон-метил-натрий, 3 г/л + мезосульфурон- метил, 9 г/л + дифлюфеникан, 150 г/л + мефенпир-диэтил /антидот/, 27 г/л), 0,8 л/га и др. в посевах озимой пшеницы; Лентипур, 700 г/л к.с. (хлортолурун) (группа фенилмочевины), в норме 2,0 л/га в посевах озимой тритикале (2006 г.). Остаточных количеств действующих веществ в анализируемых образцах (зерне, соломе) обнаружено не было.

Однако следует констатировать тот факт, что на сегодняшний день в мире продолжают лидировать гербициды на основе глифосата. Данные препараты малотоксичны для теплокровных животных, в почве разлагаются микроорганизмами в течение 2-3 недель после обработки. Препараты на основе глифосата широко применяются в республике для

предуборочного подсушивания зерна озимых зерновых культур. По данным исследований образцов зерна озимых зерновых культур разложение глифосатов в зерновых культурах проходит достаточно быстро, и через 14 дней после обработки Торнадо 500, ВР остаточных количеств глифосатов в зерне озимой пшеницы обнаружено не было.

В целом, следует отметить, что осеннее применение средств защиты растений более экологично, поскольку период между применением гербицидов и уборкой урожая увеличивается в 3 раза, что способствует более полному разложению действующего вещества гербицидов в растительной продукции.

Выводы. 1. По результатам многолетних исследований можно отметить, что остаточные количества действующих веществ изученных гербицидов в зерне, соломе или зеленой массе растений озимой пшеницы, ржи и тритикале отсутствовали, что свидетельствует о почти полной детоксикации изученных и включенных в «Государственный реестр ...» гербицидов к моменту уборки.

2. Осеннее применение гербицидов в посевах озимых зерновых культур способствует получению более экологически чистой продукции, поскольку увеличивается период между временем внесения препаратов и уборкой урожая.

Литература

1. Баранов, Ю.С. Временные методические указания по определению бутразина в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии / Ю.С.Баранов // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде.- М., 1993.-№19, ч.2.- С.244-248.
2. Блинова, Т.Ф. Газохроматографическое определение рейсера в растениях (зеленая масса, корнеплоды моркови, клубни картофеля, зерно), в почве и в воде / Т.Ф. Блинова, Т.Н.Петрова, Г.М. Иванова // Определения пестицидов в сельскохозяйственных культурах, почвах и воде.- Л., 1989.- С.40-44.
3. Временные методические указания по определению старане (флуроксипира) в зерне и соломе Зерновых культур, луке репчатом и почве методом ГЖХ / В.А. Калинин [и др.]. // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М., 1993. – № 20, т.2. – С.349–358.
4. Гиренко, Д.Б. Методические указания по определению клетодима в воде, почве, сахарной свекле, сое, злаковых методом тонкослойной хроматографии / Д.Б. Гиренко, Н.И. Рева // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде : сб. – Киев, 2002. – № 27. – С.10–14.
5. Готлиб, В. Методические указания по определению диметенамида в воде, почве, зеленой массе и зерне методом газожидкостной хроматографии / В. Готлиб // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: сб. – М., 1995. – № 23 – С. 5–8.
6. Грушенко, М.М. Метод определения остаточных количеств мезосульфурона – действующего вещества пестицида алистер фирмы «Bayer Cropscience “AG” в воде, почве, зеленой массе и зерне пшеницы / М.М. Грушенко, Л.Н. Кудрявец, Ю.А. Кудрявец // Защита растений: сб. науч. тр./ Ин-т защиты растений ; редкол.: Л.И. Трепашко (гл. ред.) [и др.]. – Несвиж, 2009. – Вып. 33. – С. 347-355.

7. Грушенко, М.М. Определение остаточных количеств изопротурона в почве, зерне и соломе Зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / М.М. Грушенко, М.М. Кивачицкая // Интегрированный захист рослин на початку XXI століття : матеріали міжнарод. науч.-практ. конф. / Ін-т захисту рослин ; ред. Т.І. Волянська. – Киев, 2004. – С.621–625.

8. Долженко В.И. Методические указания по определению остаточных количеств метсульфурон-метила в воде, почве, зерне и соломе Зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / В.И. Долженко, И.А. Цибульская, О.С. Юзихин // Сборник методических указаний по определению микроколичеств пестицидов в растениях, продуктах их переработки, почве и воде / Всерос. НИИ защиты растений ; сост. В.И. Долженко. – СПб., 2002. – С.68–72.

9. Калинин, В.А. Методические указания по определению остатков глины (хлорсульфурона) в зерне и соломе Зерновых колосовых культур, в семенах и половине льна-долгунца методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / В.А. Калинин, Т.С. Калинина // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: справочник : в 2-х т. ; сост. М.А. Клисенко [и др.]. – М., 1992. – Т.1. – С. 426–430.

10. Калоянова-Симонова, Ф. Пестициды. Токсическое действие и профилактика: пер. с болг. / Ф. Калоянова-Симонова. – М.: Медицина, 1980, 304 с.

11. Коршун, М.М. Временные методические указания по определению цинидон-этила в воде, зерне хлебных злаков и почве газохроматографическим методом / М.М. Коршун, И.Н. Филатова // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде. – Киев, 2001. – №33. – С. 119–128.

12. Кофман, И.Ш. Методические указания по систематическому газохроматографическому определению микроколичеств гербицидов различной химической природы при совместном присутствии в пробах воды, почвы и растениях / И.Ш. Кофман, М.А. Клисенко, В.И. Кофанов // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде : справочник. – М., 1992. – Т.2. – С.83–89.

13. Кошарновская, Т.А. Временные методические указания по определению остаточных количеств трибенурон-метила в воде, почве, зерне и зеленой массе Зерновых культур хроматографическими методами / Т.А. Кошарновская, Л.Е. Морару, Д.Б. Гиренко // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: сб. – М., 1996. – № 24. – С.55–59.

14. Кошарновская, Т.А. Временные методические указания по определению остаточных количеств тифенсульфурон-метила растительном материале, зерне, воде, почве хроматографическими методами / Т.А. Кошарновская, Л.Е. Морару, Д.Б. Гиренко // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М., 1996. – № 24. – С.50–54.

15. Лещинская, Л.И. Методические указания по определению симм-триазинов (симазина, атразина, прометрина, пропазина, играна, карагарда, метопротрина, метазина, семерона, мезоранила) в зерне, фруктах, овощах, почве, воде хроматографическими методами / Л.И. Лещинская, К.Ф. Новикова, Л.И. Хлюпина // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде : справочник. – М., 1983. – С.215 – 231.

16. Марусич, Н.И. Методика определения просульфокарба, действующего вещества препарата «Боксер, к.э.) в воде, почве, воздухе рабочей зоны, растительных материалах методом газожидкостной хроматографии: инструкция по применению: утв. М-вом здравоохранения 27.04.07 / Н.И. Марусич, Ю.В. Гарасюк, Н.П. Лешошук. – Минск, 2007. – 11 с.

17. Методические указания по определению фенолмочевинных гербицидов (фенурон, которан, томилон, монурон, диурон, дикуран, дозанекс, теноран, фалоран, арезин, линурон, паторан, малоран) и их метаболитов – ароматических аминов в воде методом газожидкостной хроматографии / В.Е. Кириченко [и др.]. // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М., 1992. – Т.1. – С. 410–426.

18. Миренков, Ю.А. Химические средства защиты растений / Ю.А. Миренков, П.А. Саскевич, С.В. Сорока. – Минск: Триолета, 2006, 336 с.

19. Мурашко, С.В. Методичні вказівки з визначення флорасуламу та його метаболіту у воді, ґрунті та зерні методом високоєфективної рідинної хроматографії / С.В. Мурашко, Н.М. Кузенко // Методичні вказівки з визначення мікроколість пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі: сб. – Киев, 2003. – № 35. – С. 34–42.

20. Мурашко, С.В. Методические указания по определению амидосульфурона в воде, почве, зерне и растительном материале хроматографическим методом / С.В. Мурашко, Л.Е. Морару // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде : сб. – Киев, 2002. – № 26. – С. 45–49.

21. Павленко, І.Р. Тимчасові методичні вказівки з визначення йодсульфурон-метил-натрію у кукурудзі та кукурудзяній олії методами високоефективної рідинної та тонкошарової хроматографії/ І.Р. Павленко, Т.А.Задорожних , Н.Е. Супрун // Методичні вказівки з визначення мікроколичеств пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі : збірник / М-во охорони навколиш. природ. середовища України ; редкол.: Л.Г. Александрова [та інш.]. – Київ, 2004. – № 39. – С. 189–206.

22. Пережогина, Т.А. Методические указания по определению стоппа в табаке методом газожидкостной хроматографии / Т.А. Пережогина // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: справочник: в 2-х т.; сост. М.А. Клисенок [и др.]. – М., 1992. – Т.1. – С. 202–204.

23. Письменная, М.В. Методические указания по определению глифосата и его метаболита аминометилфосфоновой кислоты в воде, почве, растительных культурах / М.В. Письменная // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М., 1993. – Т. 2.- № 20. – С. 340–348.

24. Письменная, М.В. Методические указания по определению феноксапроп-этила (фулоре-супер) в воде, почве, зеленой массе пшеницы хроматографическими методами / М.В. Письменная, А.П. Алейнова // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М., 1994. – № 22, ч.1. – С.159–169.

25. Скурят, А.Ф. Методические указания по определению бромоксилина в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии / А.Ф. Скурят, Л.В. Зубкевич // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: справочник. – М.,1992. – Т.1. – С.261–263.

26. Сорока, С.В. Методические указания по определению кварца-супер в воде, почве, зерне методом газожидкостной и тонкослойной хроматографии – Разрваб. Н.В.Петрашкевич, А.Ф.Скурят, Г.К. Карченя // Химический метод защиты растений и обеспечение экологической безопасности его применения в сельском хозяйстве Беларуси / С.В. Сорока, А.Ф. Скурят, П.М. Кислушко. – Минск, 2005. – С.159–165.

27.Чмиль, В.Д. Методические указания по определению 2М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии / В.Д. Чмиль, А.Л. Перцовский, Ю.А. Присмотров // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде : справочник. – М.,1992. – Т.1. – С.352–359.

28.Шибуков, А.А., Экологические проблемы применения пестицидов // Пробл. экологии в сел. хоз-ве. – Пенза, 1993. – Ч. 2. – С. 64–66.

29.Юдин, Б.И. Методические указания по определению лонтрела в воде, почве и растении методом газожидкостной хроматографии / Б.И. Юдин, П.Г. Любанов, П.Г. Попов // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: справочник: в 2-х т.; сост. М.А. Клисенок [и др.]. – М.,1992. – Т.2. – С.39–42.

S.V. Soroka¹, L.I. Soroka¹, A.P.Tsyganov²

¹*Institute of plant protection*

²*National Academy of Sciences of Belarus*

EVALUATION OF HERBICIDE RESIDUES CONTENT IN AGRICULTURAL PRODUCTION OF WINTER GRAIN CROPS

Annotation. The results of evaluation the residues content of herbicides in grain, straw and green mass of winter grain crops (rye, wheat and triticale) studied and included into the "State register....of the Republic of Belarus from 1988 to 2008 are presented. The obtained data indicated their nearly full detoxication what gives an opportunity to make a conclusion on ecological safety of a modern herbicide assortment for a man and agricultural animals provided the observance of their rules of application. Herbicides application in autumn period at the cost of herbicide residues decomposition period increase is more environmental friendly.

Key words: winter grain crops, rye, wheat, triticale, herbicide, active ingredient, residues content in production.

С.В. Сорока, Л.И. Сорока,
Институт защиты растений

А.Р. Цыганов, академик Национальной академии наук Беларуси

ОПАСНОСТЬ ГЕРБИЦИДОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ПОСЕВАХ ОЗИМЫХ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР В БЕЛАРУСИ, ДЛЯ ТЕПЛОКРОВНЫХ И ПЧЕЛ

Аннотация. Показано, что экологическая опасность гербицидов, разрешенных «Государственным реестром...» 2008-2009 гг. для применения в посевах озимых зерновых культур для теплокровных животных (по классу опасности) по сравнению с 2005 г. снизилась. Так, гербициды первого класса опасности не используются, объемы применения гербицидов второго класса составили 6% для озимой ржи, в посевах озимой пшеницы уменьшились с 4,8 до 4,0 и с 5,4 до 4,7% для озимого тритикале. Гербициды третьего класса опасности по всем озимым зерновым культурам составляют 73-79%, а четвертого – 16,2-21,6%.

В ассортименте гербицидов, разрешенных для использования в посевах озимых зерновых культур в плане потенциальной опасности для пчел, отсутствуют препараты 1 и 2 классов опасности, гербициды 3-го класса опасности составляют 11-24% и 4-го – 75-88,7%.

Ключевые слова: Озимые зерновые культуры, озимая рожь, пшеница, тритикале, класс опасности, теплокровные животные, пчелы

Введение. Ассортимент гербицидов, используемых в посевах озимых зерновых культур, постоянно расширяется. Так, в «Каталоге ...» 1987 г. было рекомендовано 29 гербицидов, 2000 – 43, 2005 – 62, в 2008 г. в «Государственном реестре ...» и «Дополнении к Государственному реестру» ... 2009 г. - 100 гербицидов.

Известно, что гербициды – это препараты, применяемые для уничтожения нежелательных сорных и ядовитых растений в посевах сельскохозяйственных культур, посадках, лугах и пастбищах и других хозяйственных объектах. Являясь химическими соединениями с высокой биологической активностью, они, в свою очередь, представляют опасность для окружающей среды.

Агрономическая токсикология, как раздел общей токсикологии, изучает свойства пестицидов, применяемых в агрономии, их действие на теплокровных животных, насекомых, бактерий, грибы, растения, биоценозы и экологические системы [18].

Для сравнения опасности пестицидов разработана их гигиеническая классификация, которая позволяет дать сравнительную характеристику различных препаратов, определить, патологический эффект

представляет наибольшую опасность при использовании данного вещества. В зависимости от токсичности и степени опасности пестициды по основным критериям делятся на ряд групп – по токсичности при введении в желудок экспериментальным животным (крысам), по токсичности при введении через кожные покровы, по степени летучести, по коммуляции, по стойкости в почве и другие [18, 22].

Одним из существенных объективных показателей, позволяющих дать наиболее важную информацию о токсичности, является острая токсичность при введении в желудок экспериментальным животным (крысам). По этому показателю вредные вещества (таблица 1) подразделяются на 4 класса [22]. В «Государственном реестре ...» и «Дополнениях к нему» все пестициды ранжированы по классам опасности.

Важным критерием оценки опасности пестицидов является опасность для пчел, муравьев и других представителей окружающей среды.

Наиболее часто обсуждаемый вопрос – опасность для пчел. Существуют 4 класса опасности для пчел (таблица 2), в которых определены регламенты безопасного применения пестицидов.

Согласно основных положений «Инструкции...» [6] при использовании пестицидов необходимо предварительное (за 4-5 суток) оповещение местных общественных и индивидуальных пчеловодов в средствах печати и радио о сроках, зоне и характере действия запланированного к использованию средства защиты растений.

С целью оценки опасности гербицидов, используемых в посевах озимых зерновых культур в Беларуси, для теплокровных и пчел нами был проанализирован ассортимент гербицидов, включенных в «Государственный реестр..., 2008 г.» и Дополнением к нему , 2009 г. в сравнении с «Каталогом пестицидов и удобрений, разрешенных для применения в Республике Беларусь», 2005 г. [3,4,7].

Таблица 1 - Классы опасности вредных веществ (по ГОСТ 12.1.007-76)

Класс опасности пестицида для теплокровных животных (крыс)			
1 - Чрезвычайно опасные	2 - Высоко опасные	3 - Умеренно-опасные	4 - Мало опасные
СД ₅₀ менее 15 мг/кг	СД ₅₀ 15-150 мг/кг	СД ₅₀ 151-5000 мг/кг	СД ₅₀ более 5000 мг/кг

Примечание - СД₅₀ – средняя смертельная доза вещества, вызывающая гибель 50% животных при однократном введении в желудок

Таблица 2 - Классы опасности пестицидов для пчел и соответствующие им условия применения [6,2]

Необходимо соблюдать экологические регламенты:	Класс опасности пестицида для пчел			
	1-высокоопасные	2-среднеопасные	3-малоопасные	4 - практически не опасные
Оптимальное время опрыскивания	обработку растений проводить ранним утром или поздним вечером;	обработку растений проводить ранним утром или поздним вечером;	обработку растений проводить ранним утром или поздним вечером;	обработку растений проводить ранним утром или поздним вечером;
Скорость ветра при обработке	до 1-2 м/с;	до 2-3 м/с;	до 4-5 м/с;	до 5-6 м/с;
Температура воздуха в момент обработки	ниже 15 С;	ниже 15 С;	ниже 15 С;	ниже 15 С;
Погранично-защитная зона, км (не менее)	4—5	3-4	3-45	1-2
Ограничение лета пчел, часов	96-120	48-72	24-48	6 - 12

Методика исследований. Токсичность гербицидов для теплокровных и пчел анализировали по «Каталогу пестицидов..., 2005 г. [7], «Государственному реестру., 2008 г.» [3] и Дополнению к нему , 2009 г.) [4], справочникам и литературе по защите растений [1,8-17, 19-21]. В таблице 3 приведен «Перечень гербицидов, рекомендованных для защиты озимых зерновых культур по классу опасности», согласно которой был определен % пестицидов для каждого класса опасности, что позволяет сравнить регламенты 2005 и 2008-2009 гг.

Результаты исследований. Результаты анализа показывают, что общее количество разрешенных гербицидов в 2008-2009 гг. по сравнению с 2005 г. значительно возросло по всем озимым культурам – озимой ржи - с 49 до 67, озимой пшеницы – с 62 до 98, озимого тритикале - с 37 до 64. При этом важно констатировать, что при общем увеличении численности разрешенных гербицидов их экологическая опасность для теплокровных (по классу опасности) даже по отдельным культурам снизилась. Гербициды первого класса опасности отсутствуют, второго класса опасности составили 6% для озимой ржи, уменьшились с 4,8 до 4% для озимой пшеницы и с 5,4 до 4,7% для озимого тритикале (таблица 3). При этом важно констатировать, что гербициды третьего класса

Таблица 3 - Перечень гербицидов, рекомендованных для защиты озимых зерновых культур по классу опасности

Сорные растения	Озимая рожь		Озимая пшеница		Озимое тритикале		Класс опасности	
	2005 г.	2008-2009 г.	2005 г.	2008-2009 г.	2005 г.	2008-2009 г.	для теплокровных	для пчел
Агритокс, в.к.	+	+	+	+	+	+	3	4
Агроксон, ВР	+	+	+	+	+	+	2	4
Агрон, ВР	-	-		+	-	-	3	4
Агrostар, ВДГ	-	-	-	+	-	-	4	4
Аккурат, ВДГ	-	+	-	+	-	+	3	4
Аккурат экстра, ВДГ	-	+	-	+	-	+	3	4
Аксиал, КЭ	-	-	-	+	-	+	4	4
Алистер, МД	-	+	-	+	-	+	3	4
Аминопиридик 600 SL, ВР	-	-	+	+	-	-	3	4
Атрибут, ВГ	+	+	+	+	+	+	3	4
Базагран, 480 г/л в.р.	+	+	+	+	-	-	3	4
Базагран М, 375 г/л в.р.	+	+	+	+	+	+	3	4
Бейтон, ВГ	-	+	-	+	-	+	3	4
Биолан супер, ВР	-	+	-	+	-	+	3	4
Боксер, КЭ	-	-	-	+	-	+	3	4
Бюктрил Д, КЭ	+	+	+	+	-	-	3	4
Гербитокс, ВРК	+	+	+	+	+	+	3	4
Гранстар, 75% с.т.с.	-	-	+	+	+	+	3	4
Гранстар Плюс, ВДГ	-	+	-	+	-	+	3	4
Гусар, ВДГ	+	+	+	+	+	+	3	4
Гусар Турбо, МД	+	+	+	+	+	+	4	4
Гюрза, СП	-	-	+	+	+	+	3	3
2,4-Д, 500 г/л в.р.	+	+	+	+	-	-	3	4
2,4-Д, 70% в.р.к.	+	+	+	+	+	-	3	4
2,4-Д, 720 г/л в.р.к.	+	+	+	+	+	+	3	4
Дабизин, 70% с.п.	-	+	-	+	-	+	3	4
Дезормон, 600 г/л в.к.	+	+	+	+	+	+	3	4
Дефендер, ВР	-	-	-	+	-	-	3	4
Диален, ВР	+	+	+	+	-		3	4
Диален Супер, ВР	+	+	+	+	+	+	3	4
Диамакс, ВР	-	+	-	+	-	+	2	4
Дианат, ВР	-	+	-	+	-	-	3	4
Дикасорн, ВР	-	-	-	+	-	+	3	4
Димет, ВГР	+	+	+	+	+	+	3	4
Дикопур М, 750 г/л в.р.	+	+	+	+	+	+	3	4

Продолжение таблицы 3

Сорные растения	Озимая рожь		Озимая пшеница		Озимое тритикале		Класс опасности	
	2005 г.	2008-2009 г.	2005 г.	2008-2009 г.	2005 г.	2008-2009 г.	для тепло-кровных	для пчел
Дикопур Ф, 600 г/л в.к.	+	+	+	+	+	+	3	4
Дикопур Топ, ВР	-	-	-	+	-	-	3	4
Дифезан, ВР	+	+	+	+	-	-	4	4
Зенкор, ВДГ	+	+	+	+	+	+	3	4
Зонтран, ККР	-	+	-	+	+	+	3	4
Иллоксан, КЭ	-	-	+	+	-	-	3	4
Кварц Супер, ВКС	+	+	+	+	+	+	3	4
Ковбой, 40% в.г.р.	+	+	+	+	-	-	3	4
Кортес, СП	+	+	+	+	-	+	3	3
Кросс, 16,4% в.г.р.	-	-	+	+	-	-	3	4
Кугар, КС	+	+	+	+	+	+	3	4
Лазурит, СП	-	+	-	+	-	+	3	4
Лазурит супер, КНЭ	-	-	-	+	-	+	3	4
Ланцелот 450, ВДГ	-	-	-	+	-	-	3	3
Ларен, СП	+	+	+	+	+	+	4	3
Ларен Про, ВДГ	+	+		+	+	+	4	3
Легато плюс, 600 КС	+	+	+	+	+	+	3	4
Ленок, ВРГ	-	-	+	+	-	-	3	4
Лентипур, 700 г/л к.с.	+	+	+	+	+	+	4	4
Линтур, ВДГ	+	+	+	+	+	+	3	4
Логран, ВДГ	+	+	+	+	+	+	3	4
Лонтрел 300, 30% в.р.	-	-	+	+	-	-	4	4
Лонтагро, ВР	-	-	-	+	-	-	3	4
Лотус, 200 г/л	-	-	+	+	-	-	3	4
Луварам, ВР	+	+	+	+	-	-	3	4
Луварам Экстра, ВР	+	+	+	+	-	-	2	4
2М-4Х, 250 г/л в.р.	+	+	+	+	-	-	3	4
2М-4Х, 500 г/л в.р.	+	+	+	+	-	-	3	4
2М-4Х, 750 г/л в.р.	+	+	+	+	-	-	3	4
Магнум, ВДГ	+	+	+	+	+	+	4	4
Марафон, 375 г/л в.к.	+	+	+	+	+	+	4	3
Метафен, ВРК	-	+	+	+	-	+	3	4
Метурон, ВДГ	-	+	-	+	-	+	4	3
Мистрал 70, ВДГ	-	+	-	+	-	+	3	4
Молбузин, ВДГ	-	+	-	+	-	+	3	4
Пират 600, КС	-	+	-	+	-	+	3	4
Прима, СЭ	-	-	+	+	+	+	3	4
Пропопол, ВДГ	-	-	-	+	-	+	3	4

Окончание таблицы 3

Сорные растения	Озимая рожь		Озимая пшеница		Озимое тритикале		Класс опасности	
	2005 г.	2008-2009 г.	2005 г.	2008-2009 г.	2005 г.	2008-2009 г.	для теплокровных	для пчел
Пума супер 7,5 ЭМВ	-	-	-	+	-	+	4	4
Пума супер 100, КЭ	-	-	-	+	-	-	4	4
Раджметсол, СП	+	+	+	+	+	+	3	3
Рейсер, 25% к.э.	+	+	+	+	+	+	3	3
Санифлор, ВГ	-	-	-	+	-	-	4	4
Сатис, СП	+	+	+	+	-	-	3	4
Секатор, ВДГ	+	+	+	+	+	+	3	4
Секатор турбо, МД	+	+	+	+	+	+	2	4
Старане премиум 330, КЭ	-	-	-	+	-	+	3	4
Стомп, 33% к.э.	+	+	+	+	+	+	3	3
Тамерон, 75% в.д.г.	+	-	+	+	+	+	3	3
Трибун, СТС	-	-	+	+	+	+	4	4
Томиган 200, КЭ	-	-	+	+	-	-	3	4
Фенизан, ВР	+	+	+	+	+	+	3	4
Фенфиз, ВР	+	+	+	+	-	-	3	4
Фортис, ВДГ	-	-	-	+	-	-	4	4
Фокстрот, ВЭ	-	+	-	+	-	+	3	4
Хармони, 75% с.т.с.	-	-	+	+	-	-	4	4
Хармони экстра, ВДГ	+	+	+	+	+	+	4	4
Хвастокс, 750 г/л в.р.	+	+	+	+	-	-	3	4
Хвастокс экстра, ВР	+	+	-	-	-	-	3	4
Церто плюс, ВДГ	-	-	+	+	-	-	3	4
Чисталан, КЭ	-	-	+	+	-	-	3	4
Элант, КЭ	-	-	-	+	-	-	3	4
Элант премиум, КЭ	-	+	-	+	-	+	3	4
Эллай лайт, ВДГ	-	+	-	+	-	+	4	4
Эстерон, 564 г/л к.э.	-	-	-	+	-	+	3	4

Примечания:

"+" - Гербицид включен в «Государственный реестр...»

"-" - Гербицид не включен в «Государственный реестр...»

опасности по всем озимым зерновым культурам составляют 73-79%, а четвертого – 16,2-21,6% (таблица 4), что позволяет утверждать о высокой степени безопасности имеющегося ассортимента гербицидов.

Нами с 2007 г. и по настоящее время рекомендовано осеннее применение гербицидов в посевах озимой пшеницы и тритикале на 90-100% площадей [5] (таблица 5), когда лет пчел ограничен, в связи с

чем можно считать, что данное мероприятие приводит с заметному снижению степени опасности гербицидов для пчел. Однако это не отменяет меры безопасности, рекомендованные «Инструкцией ...» [6].

Выводы. Таким образом, можно констатировать, что экологическая опасность гербицидов разрешенных «Государственным реестром...» 2008-2009 гг. для теплокровных животных (по классу опасности) по сравнению с 2005 г. по отдельным озимым зерновым культурам снизилась (гербициды первого класса опасности отсутствуют, второго класса составили 6% для озимой ржи, уменьшились с 4,8 до 4,0% для озимой пшеницы и с 5,4 до 4,7% для озимого тритикале, третьего класса опасности по всем озимым зерновым культурам составляют 73-79%, а четвертого – 16,2-21,6%.

Оценка ассортимента разрешенных гербицидов по отношению к пчелам показала, что в посевах озимых зерновых культур в Беларуси гербициды 1 и 2 класса опасности не рекомендованы, гербициды 3-го класса составляют 11-24% и 4-го – 75-88,7%.

Таблица 4 - Анализ ассортимента гербицидов по степени опасности для теплокровных и пчел, разрешенных в посевах озимых зерновых культур в Беларуси

Показатели	Озимая рожь		Озимая пшеница		Озимое тритикале	
	2005 г.	2008-2009 г.	2005 г.	2008-2009 г.	2005 г.	2008-2009 г.
<i>По опасности для теплокровных</i>						
Всего гербицидов в «Государственном реестре», шт	49/100*	67/100	62/100	98/100	37/100	64/100
В том числе:						
2 -го класса опасности	3/6,0	4/6,0	3/4,8	4/4,0	2/5,4	3/ 4,7
3 -го класса опасности	38/77,6	52/77,6	49/79,0	76/77,6	27/73,0	49/76,6
4 -го класса опасности	8/16,4	11/16,4	10/16,2	19/19,3	8/21,6	12/18,7
<i>По опасности для пчел</i>						
Всего гербицидов в «Государственном реестре», шт	49/100	67/100	62/100	98/100	37/100	64/100
В том числе:						
3 -го класса опасности	9/18,4	9/13,4	10/16,1	11/11,3	9/24,4	11/17,1
4 -го класса опасности	40/81,6	58/86,6	62/83,9	87/88,7	28/75,6	53/82,9

Примечание* - В числителе - количество, шт; в знаменателе - % от общего количества

Таблица 5 - Объемы осеннего применения гербицидов в посевах озимых зерновых культур в Беларуси, млн. га

2005 г.			2006 г.			2007 г.		
Всего	Осенью 2004 г.	%	Всего	Осенью 2005 г.	%	Всего	Осенью 2006 г.	%
0,45	0,14	28,9	0,71	0,36	50,0	0,82	0,51	62,4
2008 г.			2009 г.			2010 г.		
Всего	Осенью 2007 г.	%	Всего	Осенью 2008 г.	%	Всего	Осенью 2009 г.	%
1,07	0,68	63,6	0,84	0,81	96,4%	0,578	0,25	50,7%

Литература

1. Безуглов, В.Г. Применение гербицидов в интенсивном земледелии -2-е изд., доп. / В.Г. Безуглов. – М.: Россельхозиздат, 1988. – 205 с.
2. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ – Вредные вещества, классификация и общие требования безопасности.-Введ.01.01.77// Охрана труда. Типовые инструкции и правила.-М.,2009.-5с.-Издание на др. носителе : ГОСТ 12.1.007-76.-(Система стандартов безопасности труда).
3. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь: Справочное издание / авт.-составители : Р.А.Новицкий [и др.].-Минск: Инфофорум, 2009.- 64 с.
4. Дополнение к «Государственному реестру средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь /авт. Составители: Новицкий Р.А. [и др.]-Мн.: ООО «Ифофорум, 2009.-64с.
5. Засоренность посевов Беларуси в 2007 году и прогноз засоренности на 2008 год/ Сорока С.В. [и др.]// Обзор распростр. вредителей, болезней и сорняков с.-х. культур в 2007 г. и прогноз их появления в 2008 г. в Республике Беларусь /Под ред. А.В. Майсеенко, С.В. Сорока. - Минск, 2008.- С. 158-191.
6. Инструкция по профилактике отравления пчел пестицидами // Белорусское сельское хозяйство. – 2005. - №5. – С. 57-59.
7. Каталог пестицидов и удобрений, разрешенных для применения в Республике Беларусь: Справочное издание/Р.А.Новицкий, А.В.Майсеенко, Л.В. Барыбкина и др. Мн.: ООО «Инфофорум», 2005.-416 с.
8. Кравцов, В.А. Препараты для защиты растений – Справочник / В.А. Кравцов, Н.М.Голышин. – М.: Колос, 1984. – 175 с.
9. Крафтс, А. Химия и природа действия гербицидов/ А.Крафтс; пер. с англ. Ю.А.Баскакова [и др.]; под. Ред. Н.Н. Мельникова. – М.: Изд-во иностр. лит.,1963. – 319 с.
10. Майер-Бодэ, Г. Гербициды и их остатки / Г.Майер-Бодэ, пер. с нем. А.И.Волкова [и др.]; под. ред. Н.Н. Мельникова. – М.: Изд-во «Мир»,1972. – 560 с.
11. Мельников, Н.Н. Пестициды и окружающая среда / Н.Н.Мельников, А.И. Волков, О.А. Короткова. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
12. Мельников, Н.Н. Химия гербицидов и регуляторов роста / Н.Н.Мельников, Ю.А.Баскаков. – М.: Госуд. науч.-техн. изд-во химической литературы, 1962. – 724 с.
13. Мельников, Н.Н. Химия пестицидов / Н.Н.Мельников. – М.: Изд-во « Химия», 1968. – 496 с.
14. Справочник по защите растений/ В.А.Захаренко [и др.]; под ред. Ю.Н.Фадеева, Сост. А.Ф.Ченкин. – М.: Агропромиздат, 1985. – 415 с.

- 15.Справочник по пестицидам (гигиена применения и токсикология) / под. Ред. А.И. Медведя.-2-е изд. испр. и доп. – Киев: Урожай, 1977. – 376 с.
- 16.Стонов, Л.Д. Гербициды / Л.Д.Стонов, Т.А. Сергеева. – М.: Изд-во «Химия», 1969. – 220 с.
- 17.Фисюнов, А.В. Справочник по борьбе с сорняками / А. В.Фисюнов. – М.: Колос, 1984. – 176 с., с ил.
- 18.Химическая защита растений / Г.С. Груздев [и др.]; под ред. Г.С. Груздева. – 2-е изд., перераб. и допол. – М.: Колос, 1980. – 448 с.: ил.
- 19.Чесалин, Г.А. Справочник по гербицидам / Г.А.Чесалин, А.М.Алиев, В.Ф.Ладонин.-М.: Россельхозиздат,1977. – 192 с.
- 20.Шамшури́н, А.А. Физико-химические свойства органических ядохимикатов и регуляторов роста – Справочник / А.А. Шамшури́н , М.З. Кример.-2-е изд., доп. – М.: Изд-во «Наука», 1966. – 172 с.
- 21.Шамшури́н, А.А. Физико-химические свойства пестицидов – Справочник / А.А. Шамшури́н , М.З. Кример.-2-е изд., доп. – М.: Изд-во «Химия», 1976. – 328 с., табл.

S.V. Soroka, L.I. Soroka

Institute of plant protection

A.P.Tsyganov

National Academy of Sciences of Belarus

HAZARD OF HERBICIDES, APPLIED IN WINTER GRAIN CROPS SEEDLINGS IN BELARUS, FOR WARM-BLOODED ANIMALS AND BEES

Annotation. It is showed, that environmental hazard of herbicides, legalized by “The state register...” 2008-2009 for warm-blooded (to the hazard class) animals in comparison with 2005 on certain winter grain crops improved (the 1st hazard class herbicides are absent, the 2nd ones have made 6% for winter rye, decreased from 4,8 to 4% for winter wheat and from 5.4 to 4,7 for winter triticales, the 3rd ones on all winter grain crops have made 73-79% and the 4th ones – 16.2-21.6%.

Legalized herbicides range in relation to bees doesn't involve herbicides of the 1st and 2nd hazard classes, the 3rd one – 11-24% and 4th one – 75-88,7%. But the recommended measures of safety aren't repealed.

Key words: Winter grain crops (rye, wheat, triticales), structure on hazard classes for warm-blooded animals and bees according to the “The state register...”

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Белов Д.А.	7, 44
Блоцкая Ж.В.	100
Бобовкина В.В.....	30
Бойко С.В.	210
Бречко Е.В.	149
Буга С.Ф.	74,85
Вабищевич В.В.	100
Гаджиева Г.И.	115, 160
Голунов И.А.	170
Гринько Н.Н.	107
Грушенко М.М.	217
Гутковская Н.С.	115
Евсеев П.А.	44
Жердецкая Т.Н.	74, 85
Жук Е.И.	123
Жукова М.И.	230
Заяц М.А.....	239
Заяц М.Ф.	239
Званкович В.К.	210
Зубкевич О.Н.....	230
Кисель М.А.	230
Козич И.А.....	177
Колесник С.А.	15, 22
Колтун Н.Е.....	190
Корпанов Р.В.	30
Кудрявец Ю.А.	217

Лапковская Т.Н.	44
Лещев С.М.	239
Мазаева Е.А.	38
Масалов Н.В.	190
Надточаева С.В.	200, 210
Петрашкевич Н.В.	239
Притыцкая Т.С.	190
Прудников В.А.	7, 44
Радовня В.А.	130
Слабожанкина О.Ф.	210
Сорока Л.И.	54, 250, 263
Сорока С.В.	38, 54, 217, 250, 263
Сташкевич А.В.	15, 22
Трепашко Л.И.	210
Тростянко И.В.	230
Халаева В.И.	230
Цыганов А.Р.	250, 263
Шипко П.И.	44
Якимович Е.А.	54, 62
Якута О.Н.	139
Ярчаковская С.И.	190

AUTHOR INDEX

<i>Belov D.A.</i>	7, 44
<i>Blotskaya Zh.V.</i>	100
<i>Bobovkina V.V.</i>	130
<i>Boiko S.V.</i>	210
<i>Brechko E.V.</i>	149
<i>Buga S.F.</i>	74, 85
<i>Evseev P.A.</i>	44
<i>Golunov I.A.</i>	170
<i>Grinko N.N.</i>	107
<i>Grushenko M.M.</i>	217
<i>Gutkovskaya N.S.</i>	115
<i>Hajyieva H.I.</i>	115, 160
<i>Khalaeva V.I.</i>	230
<i>Kisel M.A.</i>	230
<i>Kolesnik S.A.</i>	15
<i>Koltun N.E.</i>	190
<i>Kozich I.A.</i>	177
<i>Kudryavets Yu.A.</i>	217
<i>Kolesnik S.A.</i>	22
<i>Korpanov R.V.</i>	30
<i>Leschev S.M.</i>	239
<i>Lapkovskaya T.N.</i>	44
<i>Masalov N.V.</i>	190
<i>Mazaeva E.A.</i>	38
<i>Nadtochaeva S.V.</i>	200, 210
<i>Petrashkevich N.V.</i>	239
<i>Pritytskaya T.S.</i>	190

<i>Prudnikov V.A.</i>	7, 44
<i>Radaunia V.A.</i>	130
<i>Shipko P.I.</i>	44
<i>Slabozhankina O.F.</i>	210
<i>Stashkevich A.V.</i>	15, 22
<i>Soroka S.V.</i>	54
<i>Soroka L.I.</i>	54, 250, 263
<i>Soroka S.V.</i>	38, 217, 250, 263
<i>Trepashko L.I.</i>	210
<i>Trostyanko I.V.</i>	230
<i>Tsyganov A.R.</i>	250, 263
<i>Vabishchevich V.V.</i>	100
<i>Yakimovich E.A.</i>	54, 62
<i>Yakuta O.N.</i>	139
<i>Yarchakovskaya S.I.</i>	190
<i>Zayats M.A.</i>	239
<i>Zayats M.F.</i>	239
<i>Zherdetskaya T.N.</i>	74, 85
<i>Zhuk V.I.</i>	123
<i>Zhukova M.I.</i>	230
<i>Zubkevich O.N.</i>	230
<i>Zvankovich V.K.</i>	210