

## Мониторинг пестицидов в окружающей среде и продукции: эколого-токсикологические и аналитические аспекты

М. И. Лунёв

*МИХАИЛ ИВАНОВИЧ ЛУНЁВ — доктор биологических наук, заведующий отделом ВНИИ агрохимии им. Д.Н.Прянишникова (ВНИИА). Область научных интересов: изучение экологических последствий применения средств химизации в сельском хозяйстве, проблемы стойких органических загрязнителей, аналитический контроль экотоксикантов.*

127550 Москва, ул.Прянишникова, 31-А, ВНИИА, тел./факс (095)976-25-44, mlunev@bk.ru

### Введение

Одной из глобальных экологических проблем, возникающих в процессе сельскохозяйственного производства, является негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека пестицидов — химических веществ, предназначенных для борьбы с вредными организмами и возбудителями болезней как непосредственно в сельском хозяйстве, так и в ряде других отраслей народного хозяйства (лесное хозяйство, санитарно-эпидемиологический надзор и др.).

Благодаря высокой эффективности, простоте и доступности химический метод стал основным в защите растений. Создание и широкое использование синтетических органических пестицидов дало огромный экономический выигрыш и привело к значительному росту мирового производства продовольствия и сырья для промышленности. За счет применения пестицидов заметно повышается производительность сельскохозяйственного труда, при этом существенно сокращаются энергетические затраты на получение продукции растениеводства. Использование гербицидов в посевах сахарной свеклы, например, дает экономию энергозатрат, эквивалентную 36—66 кг дизельного топлива на 1 га; в посевах риса — 9—26 кг [1].

Наряду с очевидным положительным эффектом со временем стали проявляться и отрицательные последствия широкого применения химических средств защиты растений: накопление их в почве, водоемах, возникновение устойчивых к ним популяций вредных организмов, появление новых экономически значимых видов вредителей, губительное действие на представителей полезной флоры и фауны, потенциальная угроза здоровью человека, нарушение естественных биоценозов и т.д. [2, 3]. Пестициды и близкие им соединения, являясь в большинстве своем типичными ксенобиотиками, составляют от 3 до 5% общего количества различных химических соединений, являющихся продуктами хозяйственной деятельности человека и выявленных в окружающей природной среде [4]. В этой связи возникла необходимость всестороннего изучения экотоксикологии пестицидов и принятия мер по контролю и охране биосферы и здоровья человека.

Проблема остаточных количеств пестицидов в окружающей среде многопланова, что обусловлено:

— различием физико-химических и токсиколого-гигиенических характеристик пестицидов;

— особенностью их поведения, зависящего не только от свойств самих препаратов, но и от природных факторов;

— возможностью комплексного внесения пестицидов различного функционального назначения (борьба с вредителями, болезнями растений и сорняками на одних и тех же угодьях), а также внесение совместно с другими средствами химизации;

— технической оснащенностью мероприятий по защите растений и др.

Среди общеэкологических проблем, возникающих в связи с использованием химических средств защиты растений, можно выделить глобальную миграцию пестицидов, в том числе по трофическим цепям, воздействие на человека непосредственное и через продукты питания, развитие резистентности у вредных организмов и ряд других.

Воздействию пестицидов подвергаются прежде всего агрофитоценозы и их основные компоненты: почва сельскохозяйственных угодий, растительный покров, наземная и почвенная биота, водные объекты, в том числе грунтовая вода [4—7]. Использование гербицидов, например, может сопровождаться такими нежелательными явлениями, как повреждение чувствительных культур, временная депрессия биологической активности почвы, появление устойчивых биотипов сорняков и др.

Пестициды, поступившие в агрофитоценозы, накапливаются в отдельных объектах и средах и включаются в различные миграционные цепи. Это особенно характерно для устойчивых пестицидов, способных сохраняться в окружающей среде длительное время. При разложении пестицидов многих классов образуются стабильные метаболиты, которые также могут представлять опасность для окружающей среды и биоты. Так, в почвах сельскохозяйственных угодий, на которых ранее применяли ДДТ (*n,n'*-дихлордифенилтрихлорметилметан), содержание его метаболитов (в первую очередь ДДЭ *n,n'*-дихлордифенилдихлорэтилен) в сумме, как правило, превышает содержание исходного вещества [2, 8]. Наряду с остатками устойчивых *сим*-триазиновых гербицидов в почве обычно обнаруживают и их достаточно персистентные метаболиты. По данным немецких исследователей [9], через 8 лет после однократного применения атразина в почве было найдено, мкг/кг: 0,9 — действующего вещества гербицида, 8 — деэтилатразина, менее 0,2 — изо-

пропилатразина, 11 — хлордиаминоатразина, 110 — гидроксипатразина и некоторые количества деалкилированных производных гидроксипатразина.

Образование устойчивых метаболитов, а также существование в препаратах изомеров действующего вещества в виде примесей дополняют перечень эколого-токсикологических проблем, которые возникают, в частности, при использовании хлорорганических пестицидов. Технический препарат гексахлорциклогексана (ГХЦГ), например, представляет собой смесь 8 изомеров с примерным содержанием, %: альфа-изомер 53—70, бета- — 3—14, гамма- — 11—18, дельта- — 6—10, прочие изомеры — 3—5. Из всех изомеров инсектицидными свойствами обладает лишь гамма-изомер, прочие изомеры фактически являются балластом в препаративных формах пестицида, способными, однако, оказывать негативное воздействие на окружающую среду и человека. ДДТ также имеет различные изомеры, токсичность которых существенно различается. Инсектицидные свойства в наибольшей мере выражены у *n,n'*-изомера. В техническом препарате ДДТ, представляющем сложную смесь соединений, этого изомера содержится 75—76%. Наиболее характерным и устойчивым в окружающей среде метаболитом является *n,n'*-ДДЭ.

#### Принципы и структура мониторинга пестицидов в окружающей среде

Важным инструментом в предотвращении негативных последствий применения и глобальной миграции пестицидов является мониторинг их токсических остатков в объектах окружающей среды, растениеводческой продукции, кормах и продуктах питания. Мониторинг пестицидов отвечает общей методологической структуре экологического мониторинга [10] и включает систему наблюдений, оценку и прогноз уровней загрязнения пестицидами с последующей разработкой мероприятий по оздоровлению окружающей среды. В системе наблюдений выделяют фоновый и импактный мониторинг. Первый из них включает систему наблюдений за общебиосферными явлениями, условиями и состоянием среды без учета влияния локальных антропогенных воздействий. Импактный или локальный мониторинг представляет собой систему наблюдений в регионе за последствиями поступления пестицидов или других ксенобиотиков из установленных источников [11].

Особенностью пестицидов, применяемых в земледелии, является необходимость их внесения непосредственно в агрофитоценозы для достижения хозяйственных целей. В этой связи эколого-токсикологический контроль за последствиями применения пестицидных препаратов наиболее эффективно может быть реализован в рамках почвенно-экологического мониторинга. Непосредственный контроль за уровнями накопления остаточных количеств пестицидов и их метаболитов является частной задачей такого мониторинга.

В Российской Федерации эту задачу решают различные организации и ведомственные службы. Так, санитарно-эпидемиологическая служба страны контролирует уровни загрязнения почвы и разрабатывает нормативные документы по ограничению вредного воздействия химических веществ на условия жизни и здоровье населения. В Министерстве природных ре-

сурсов России контроль за негативным воздействием пестицидов на окружающую среду является составной частью экологического мониторинга, при этом основное внимание уделяется таким объектам, как почва и вода. В перечень приоритетных соединений, подлежащих контролю, относятся ДДТ, гамма-ГХЦГ, гексахлорбензол, атразин, симазин и ряд других распространенных пестицидов.

Серьезная работа по контролю остаточных количеств пестицидов в природных объектах проводилась и проводится системой Росгидромета, при этом ежегодно публикуются его результаты. В 2003 году, например, сетевые подразделения этого ведомства провели обследование почв на площади 34,9 тыс. га в 14 субъектах Российской Федерации [12]. Установлено, что пестицидами загрязнено 3,4% от обследованной площади. Обнаружено загрязнение почв хлорорганическими инсектицидами ДДТ (по сумме метаболитов) и ГХЦГ (по сумме 3-х изомеров), гербицидами 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота) и трефлан. В ежегодниках приводится также подробный анализ результатов контроля содержания пестицидов в различных природных объектах, проводимого в отдельных регионах России.

Регулярный контроль за содержанием остаточных количеств пестицидов в почвах сельхозугодий и растительной продукции проводят агрохимическая служба и служба защиты растений Минсельхоза России, при этом в агрохимической службе в последние годы методическую основу такого контроля составляет система реперных участков с характерными технологическими и почвенными условиями.

Контроль за содержанием остаточных количеств пестицидов, проводимый в ведомственных службах Минсельхоза, осуществляется в целях:

- а) оценки возможности применения общих рекомендаций по химической защите растений в конкретных почвенно-климатических условиях и их зональной корректировке по мере необходимости;
- б) проверки соблюдения технологии и регламентов при применении химических средств защиты растений, включая правила перевозки, хранения, приготовления и внесения препаратов, захоронения их остатков и тары из-под пестицидов, а также правил обеззараживания машин и орудий, занятых на работах по перевозке, приготовлению и внесению пестицидов;
- в) установление фактических масштабов и уровней загрязнения почв остатками пестицидов, включая участки с возможным повышенным их содержанием (прилегающие к складам и местам захоронения пестицидов, бывшим взлетно-посадочным полосам сельскохозяйственной авиации и т.д.), и определения пригодности загрязненных почв для последующего возделывания сельскохозяйственных культур;
- г) определения потенциальной опасности вторичного загрязнения остатками пестицидов смежных с загрязненными почвами сред и природных объектов;
- д) определения фактических уровней накопления остатков пестицидов в растениях и возможности реализации продукции растениеводства по назначению;
- е) определение возможных потерь урожая сельскохозяйственных культур вследствие фитотоксического последствия остатков гербицидов в севооборотах.

Сводные результаты контроля содержания остаточных количеств пестицидов в почвах сельскохозяйственных угодий Российской Федерации в 1987 и 1995 гг. ( по данным агрохимической службы)

Группа пестицидов	Число проанализированных проб, шт.		Доля проб от числа проанализированных, %			
			с обнаружением ОКП		с превышением ПДК	
	1987	1995	1987	1995	1987	1995
Инсектициды	20489	5378	25,4	12,7	4,5	0,3
в том числе:						
ХОП	17661	3227	26,2	12,2	11,7	0,3
ФОП	2683	1370	20,8	12,3	0,4	0,15
пиретроиды	145	775	16,5	14,5	10,0	0,3
Гербициды	25842	7079	34,7	22,6	4,9	0,7
в том числе:						
сим-триазины	16449	1284	34,3	8,6	7,1	1,0
группа 2,4-Д	5370	3398	35,4	11,3	2,5	1,0
прочие	4023	2397	36,2	39,2	2,3	0,13
Фунгициды, протравители	562	139	20,6	0	2,9	0
Среднее для всех пестицидов	46893	12596	30,5	15,7	4,7	0,4

Примечания: ОКП — остаточные количества пестицидов; ПДК — предельно-допустимая концентрация; ХОП — хлорорганические пестициды; ФОП — фосфорорганические пестициды.

Проведение ежегодного контроля позволяет выявить основные изменения и тенденции в уровнях и характере загрязнения пестицидами и другими ксенобиотиками природных объектов и сельскохозяйственной продукции. Весьма показательны в этой связи результаты, полученные в 80-е и 90-е годы прошлого века, когда в России произошло существенное снижение объемов применения средств химизации сельскохозяйственного производства. Если в 1986—1990 гг. активные защитные мероприятия в среднем ежегодно осуществлялись на площади 61,1 млн. га, то в 1991—1995 гг. этот показатель снизился до 31,7 млн. га. Результаты контроля, проведенного агрохимической службой в этот же период, показали, что уменьшение объемов применения пестицидов привело к заметному снижению уровней загрязнения почв (табл. 1) и растительной продукции их остаточными количествами.

В рамках ведомственного мониторинга проводится также изучение поведения остаточных количеств пестицидов в контролируемых объектах, влияние различных факторов на скорость их детоксикации. Изучение динамики содержания различных изомеров ГХЦГ в почвах различного типа, например, показало, что персистентность гамма-изомера в почве в среднем в 1,5 раза выше, чем альфа-изомера, наиболее высокой устойчивостью из трех основных изомеров обладает бета-изомер (табл. 2). Следовательно, вероятность накопления в почве последнего существенно выше, далее следует гамма-изомер и в меньшей степени возможность накапливаться в почве характерна для альфа-ГХЦГ.

При возделывании сельскохозяйственных культур максимальная эффективность от применения средств химизации достигается при комплексном применении питательных элементов, различных видов пестицидов, регуляторов роста растений, других химических средств. В результате в агроценозах могут накапливаться ксенобиотика в разных сочетани-

ях, и их взаимодействие нередко приводит к усилению негативного токсического воздействия на биоту, в частности, на растительные объекты [13, 14].

В последние годы международным сообществом большое внимание уделяется проблемам, связанным с группой химических веществ, известных как «стойкие органические загрязнители» (СОЗ) [15]. Эти высокоустойчивые соединения использовались (и в ряде стран продолжают использоваться) в качестве пестицидов или в промышленности, а также непреднамеренно вырабатываются в виде побочных продуктов горения и в ходе промышленных производств. В настоящее время выделяют 12 стойких органических загрязнителей, в отношении которых на международном уровне признается необходимость немедленного принятия мер в глобальном масштабе. В их число входят хлорсодержащие пестициды альдрин, хлордан, ДДТ, дильдрин, эндрин, гептахлор, mireкс и токсафен.

Применительно к устаревшим пестицидам, относящимся к СОЗ, а также утратившим свои физико-химические и(или) биологические свойства, стоит задача по их инвентаризации, идентификации и уничтожению. Такие работы во многих странах ведутся начиная с середины 1990-х годов [16].

Места складирования и захоронения устаревших

Таблица 2

Персистентность изомеров ГХЦГ в почвах различного типа

Тип почвы	Содержание гумуса, %	T <sub>95</sub> , сут.*		
		альфа-ГХЦГ	бета-ГХЦГ	гамма-ГХЦГ
Серозем	1,4	435	2020	670
Темно-каштановая	3,3	550	4360	690
Чернозем	6,6	790	4650	785

\* T<sub>95</sub> — период, в течение которого происходит снижение исходного содержания пестицида в объекте на 95 %.

Таблица 3

**Содержание остаточных количеств пестицидов (ОКП) и их метаболитов в пробах почвы и грунта, отобранных с могильника пестицидов**

Токсикант	Содержание ОКП, мг/кг	
	почва*	грунт**
п,п'-ДДТ	0,20±0,04	н/о***
п,п'-ДДЭ	0,18±0,03	н/о
п,п'-ДДД	0,04±0,01	н/о
Прометрин	0,013±0,005	3,09±0,46
Байлетон	н/о	0,78±0,16
Зенкор	н/о	0,07±0,02

\* Отобраны 10 проб с поверхности могильника (верхний слой почвы 25 см), радиус обследованной площади 50 м;

\*\* Отобраны 2 пробы из контрольных скважин глубиной 11 м, расположенных на расстоянии 3 м от стенки могильника;

\*\*\* Н/о — не обнаружено.

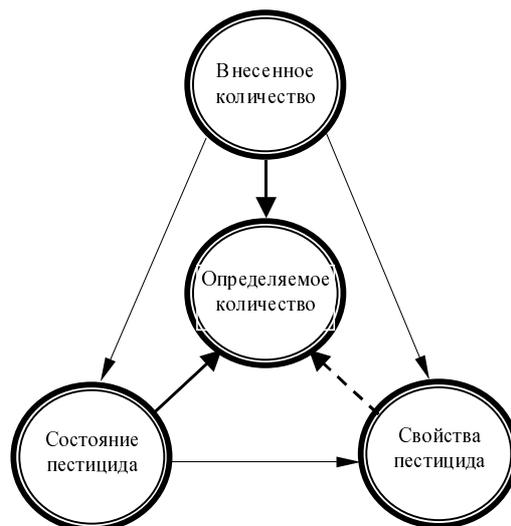
пестицидов, среди которых значительное место занимают хлорорганические инсектициды, являются характерными точечными источниками потенциального и реального негативного воздействия ксенобиотиков на окружающую среду [17, 18]. В этом качестве их необходимо рассматривать как объекты, подлежащие обязательному контролю при проведении как общего экологического мониторинга, так и целевого мониторинга, позволяющего оценивать воздействие пестицидов на окружающую среду.

Результаты обследования отдельных бывших складов химических средств и мест захоронения пестицидов показывают, что в зависимости от уровня сохранности и обустройства этих сооружений степень воздействия на окружающую среду может варьировать от минимальной до весьма серьезной. При обследовании одного из могильников пестицидов в Ростовской области было установлено, что пестициды мигрируют за пределы непосредственного захоронения, при этом в зависимости от их растворимости возможна существенная миграция по профилю почвы и поступление остатков препаратов в грунтовые воды [19]. Средние уровни содержания ДДТ и его метаболита ДДЭ в верхнем слое почвы этого могильника превышали допустимый уровень (табл. 3).

**Методы и особенности анализа микроколичеств пестицидов**

Важным этапом в решении задач мониторинга химических загрязнений окружающей среды и сельскохозяйственной продукции является процедура определения содержания компонентов в контролируемых объектах и средах [20, 21]. В ряде случаев альтернативой такому определению является установление степени воздействия компонента (компонентов) на некую тест-систему. Иными словами, в процессе контроля определяется количество либо массы токсиканта (выраженной в виде концентрации), либо проявления его биоактивности. Для определения первого показателя используют, как правило, физико-химические методы, второго — биологические.

Определение содержания остаточных количеств пестицидов в природных объектах и сельскохозяйст-



**Рис. Взаимосвязь внесенного количества, состояния и свойств пестицидов в почве**

венной продукции является сложной аналитической задачей, которая усугубляется низкими уровнями содержания токсикантов и их сложным взаимодействием с матрицей объектов. От состояния пестицида в почве, например, в большой мере зависит его токсичность, поступление в растения, биологическое действие на вредные организмы и другие показатели поведения и активности [2, 6]. Оно влияет и на степень извлечения пестицида из почвы растворителями, т.е. на аналитически определяемое его количество [22]. При активном связывании пестицида компонентами почвы истинное его количество, находящееся в почве, может быть существенно выше, чем определяемое физико-химическим методом. Это обстоятельство создает проблему правильного подбора системы растворителей и метода извлечения пестицида из почвы.

Свойства пестицида, и именно его биологическая активность, могут влиять на определяемые количества, если такие определения проводить не химическим, а биологическим методом. Взаимосвязь всех упомянутых параметров показана на рисунке.

Для проведения массового контроля пестицидов в объектах окружающей среды, продуктах питания, кормах и биосубстратах наиболее широко из физико-химических методов используются хроматографические [23, 24]. В гораздо меньшей мере для аналитического контроля различных объектов на содержание пестицидов используют спектрофотометрические, электрохимические и другие методы. Большинство методик, предназначенных для проведения квалификационных анализов (сертификация продукции, регистрация новых пестицидных препаратов и др.), официально утверждены Минздравом РФ [25].

Широкое распространение в службах массового контроля получил метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [23—26]. Для проведения определения остаточных количеств пестицидов этим методом, как правило, используют традиционные приемы пробоподготовки и идентификации веществ [25]. Вместе с тем, повышение эффективности метода связано как с применением более совершенной хроматографической аппаратуры, так и с вне-

дрением современных приемов пробоподготовки. Хорошие результаты при определениях остатков пестицидов дает использование твердофазной экстракции (ТФЭ) и микроэкстракции, новых вариантов жидкостно-жидкостной экстракции: сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ), экстракции водой в субкритическом состоянии, экстракции в микроволновом поле и др. [26].

При разработке методики одновременного анализа атразина и метолахлора в почве и воде, например, для ТФЭ были использованы концентрирующие патроны Диапак. Их применение при анализе природных вод позволило снизить предел детектирования д.в. гербицидов в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектором до 0,001 мкг/мл, в ГЖХ с термоионным детектором — до  $5 \cdot 10^{-4}$  мкг/мл. Коэффициент концентрирования равен 50 для метода ВЭЖХ и 500 — для ГЖХ [27]. Положительные результаты получены также при использовании ТФЭ в сочетании с гидроксидом натрия в качестве экстрагента при определении остаточных количеств д.в. гербицидов бентазона, дихлорпропана и МЦПА в почвах различного типа [28]. Применение ТФЭ позволило провести газохроматографическое определение остаточных количеств 24 пестицидов в пробах овощей и фруктов, степень извлечения токсикантов при этом превышала 70% [29].

На примере ГХЦГ, ДДЭ и дильдрина проведено сопоставление трех способов жидкостной экстракции из твердых матриц: методом Сокслета, с ультразвуковым и микроволновым разложением [30]. Эффективность экстракции зависит от типа матрицы и определяемого пестицида. Использование микроволновой экстракции повышает степень извлечения пестицидов из отдельных изученных матриц, однако для других матриц результаты оказались хуже, чем при обычной экстракции методом Сокслета. Наименее эффективным оказался метод с ультразвуковой обработкой проб.

С использованием СФЭ разработаны методики определения в водных образцах различных органических соединений, включая хлор-, фосфор- и азотсодержащие пестициды [31]. Методики обеспечивают надежное и высокочувствительное определение контролируемых веществ с высокой производительностью (время анализа для пестицидов не превышает 43 мин), максимальная относительная погрешность определения не превышает 27%.

Преимуществами метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) в классическом варианте по сравнению с другими хроматографическими методами является простота техники работы, низкая стоимость и доступность оборудования. Во многих отечественных лабораториях ведомственных служб контроля этот метод долгое время фактически был базовым при проведении анализов природных объектов, сырья и продукции на содержание органических токсикантов, включая пестициды [32].

Метод ТСХ позволяет работать с пробами, имеющими минимальный уровень предварительной очистки, и определять анализируемые вещества, оставляя мешающие компоненты на старте хроматограммы или перемещая их с фронтом растворителя. В то же время, этот метод может использоваться как вспомогательный для очистки экстрактов из анализируемых проб

для проведения ГЖХ- и ВЭЖХ-определений токсикантов и других контролируемых веществ [24].

Развитие метода ТСХ привело к появлению высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ). В основе усовершенствованного метода лежит использование современных хроматографических материалов, устройств для точного нанесения проб на пластину, новых развивающихся камер (в том числе под давлением) и инструментального детектирования количества вещества. В последнее время для измерения количества разделенных веществ непосредственно на пластине стали широко применяться видеоденситометры. Использование современных методов детектирования делает ТСХ сопоставимой по разрешающей способности и воспроизводимости с ВЭЖХ.

Комбинирование метода ТСХ с другими современными физико-химическими методами дает возможность существенно повысить его эффективность, сохраняя при этом преимущества исходного метода [33].

Высокоэффективная жидкостная хроматография пока получила меньшее распространение, чем ГЖХ и ТСХ. Метод используется в основном для анализа нелетучих и термически неустойчивых соединений, в частности, гербицидов на основе фенилмочевины и сульфонилмочевины, карбаматных пестицидов и др. [34]. Зачастую наряду с основным веществом с помощью ВЭЖХ определяют и его метаболиты. Наибольшее распространение получили методики разделения пестицидов на обращенных фазах с применением колонок с привитой неполярной фазой и полярного элюента. Наиболее часто в хроматографической практике применяется ультрафиолетовый детектор, разрабатываются также методики с использованием флуориметрического и электрохимического детекторов. Широкому внедрению метода в практику массовых анализов мешает высокая стоимость приборов и расходных материалов.

К недостаткам хроматографических методов относят необходимость тщательной очистки экстрактов, содержащих определяемый пестицид, длительность анализа, не всегда удовлетворительную избирательность и чувствительность, дорогостоящее оборудование.

Метод иммуноферментного анализа (ИФА), соединяющий преимущества физико-химического и биологического подходов, основан на способности животных продуцировать высокоспецифичные антитела к инородным веществам [35]. Высокочувствительный, специфичный и экспрессный метод ИФА (или ЭЛИСА: энзим-связанный иммуносорбентный анализ — английская аббревиатура ELISA) используется для определения остаточных количеств широкого круга пестицидов и регуляторов роста растений, включая хлорсульфурон и некоторые другие малодозовые гербициды сульфонилмочевинного ряда. Он позволяет, в частности, достаточно быстро определять нанограммовые количества хлорсульфурона в неочищенных экстрактах из почв [36].

Разрабатываются также различные модификации ИФА. Для количественного определения остаточного содержания гербицида пропанила разработан и оптимизирован метод поляризационного флуориметрического анализа, который характеризуется высокой чувствительностью и специфичностью. Количество определяемого соединения обратно пропорционально реги-

стрируемой поляризации флуоресценции меченого иммунокомплекса. Предел обнаружения метода составил 1 нг/мл пропанила в 50 мкл образца, диапазон определяемых концентраций 1–1000 нг/мл, время анализа одного образца менее 1 минуты. Разработанный метод характеризуется достаточной специфичностью: перекрестное реагирование с классом фенилмочевин составило 13–18%, с классом хлоранилинов и других гербицидов — 1% [37].

Обработка данных о содержании в почвах ряда регионов Австралии остаточных количеств ДДТ и ДДЭ, полученных с помощью метода ЭЛИСА, с применением метода ГИС (географической информационной системы) позволила получить достоверную пространственную картину загрязнения почв этими токсикантами спустя почти 20 лет после последних обработок хлопчатника препаратом ДДТ [38].

Биологический метод наиболее часто используется для индикации остатков гербицидов в почве. В основу этого метода положена фитотоксичность действующих веществ (д.в.) гербицидных препаратов. В качестве тест-растений используют различные культуры, например, овес при определении *сим*-триазиновых гербицидов, подсолнечник для обнаружения пиклорама и т.д. Регистрируемым показателем являются, как правило, масса растения или длина корешков [39, 40]. Пока не существует надежных инструментальных методов, которые позволяли бы определить суммарную фитотоксичность почвы при совместном присутствии в ней гербицидов (одного или нескольких) и их метаболитов. Единственным методом, который может быть использован для этих целей, является биоиндикация [40].

Биологический метод индикации остаточных количеств имазамокса (д.в. гербицидного препарата пульсар) с использованием различных тест-растений позволяет контролировать содержание остатков гербицида и его фитотоксичность с высокой чувствительностью, колеблющейся от 0,08 до 16,6 мкг/кг почвы в зависимости от тест-культуры. Точность биометода варьирует в интервале 83–97% [41].

При проведении мониторинга пестицидов в окружающей среде в ряде случаев необходимо определять не только их конкретное содержание в тех или иных объектах, но и некие интегральные показатели их

негативного воздействия (нередко в совокупности с другими токсикантами) на био- и экосистемы. Для определения общей токсичности воды, например, используются методы биотестирования на водорослях, бактериях, организмах зоопланктона, рыбах [42]. Для интегральной оценки качества воды в связи с возможным негативным воздействием пестицидов был использован метод биотестирования, основанный на подавлении роста пыльцы растений под действием токсикантов [43]. Приведенные в табл. 4 данные показывают, что в этом случае достаточно четко прослеживается тенденция в изменении общей токсичности воды в зависимости от наличия точечного «пестицидного» источника [19].

Серьезной аналитической проблемой является определение в объектах окружающей среды остаточных количеств малодозовых гербицидов, эффективность которых достигается при применении от нескольких граммов до десятков граммов на 1 га сельскохозяйственных земель. Такая проблема может решаться только путем использования высокочувствительных и избирательных методов обнаружения и определения остатков гербицидов в различных матрицах. Обзор методов анализа применительно к сульфонилмочевинным гербицидам, эффективным в дозах 5–50 г/га, показывает, что аналитические подходы в этой области в последние годы получили существенное развитие [44]. Были предложены более чувствительные и селективные биотесты, существенное развитие получила ГЖХ и ВЭЖХ в комбинации с другими методами, разрабатывались новые иммуноферментные методы анализа.

ВЭЖХ, например, позволяет определять остаточные количества большинства гербицидных препаратов, включая малодозовые, без изменения их природы и обеспечивает чувствительность ниже регламентов допустимого содержания остатков в объектах окружающей среды. Так, нижний предел определения методом ВЭЖХ составляет (мг/кг, мг/л) для хлорсульфурина  $1 \cdot 10^{-3}$ , кломазона —  $5 \cdot 10^{-3}$ , атразина —  $5 \cdot 10^{-5}$ , метолахлора —  $5 \cdot 10^{-4}$  [41].

При решении подобных проблем важно правильно оценить возможности различных аналитических методов, в том числе биологических, и рекомендовать для служб массового контроля наиболее приемлемые из

Таблица 4

Результаты тест-контроля проб воды различных водоисточников с учетом их расположения относительно мест хранения и захоронения пестицидов

Водоисточник	Место расположения водоисточника	Результат контроля ** (в баллах)
Колонка	2 км от могильника пестицидов*	0
Колонка	3 км от могильника пестицидов*	0
Резервуар питьевой воды	привозная вода (контроль)	8
Артезианская скважина	1 км от бывшего склада пестицидов (вниз по склону от склада)	3–4
Колодец	0,8 км от бывшего склада пестицидов (вниз по склону от склада)	1–2
Водопроводная вода	г. Ростов-на-Дону (контроль)	7
Водопроводная вода	г. Москва (контроль)	7

\* Данные по контролю могильника приведены в табл.3;

\*\* Шкала для оценки результатов: 10–8 — качество воды хорошее; 7–5 — вода для употребления в качестве питьевой требует дополнительной очистки; 5–3 — то же, очистка должна быть более глубокой; 2–0 — вода для питья непригодна

них не только с точки зрения аналитических параметров, но и с точки зрения их доступности и обеспеченности приборами, оборудованием и реактивами.

### Заключение

В современных условиях при планировании и реализации мероприятий по мониторингу пестицидов и других ксенобиотиков сельскохозяйственного происхождения в агроэкосистемах и продукции первоочередного внимания требуют следующие объекты и процессы: 1) места хранения и захоронения устаревших пестицидов; 2) почвы под многолетними насаждениями, на которых ранее применялись хлорорганические препараты; 3) сельскохозяйственные угодья, на которых применяются современные малодозовые препараты, способные оказывать фитотоксическое воздействие и последствие на культурные растения; 4) импортируемая сельскохозяйственная продукция из стран Азии, Африки, Южной Америки и Ближнего Востока, в которых продолжают применяться хлорорганические и другие «проблемные» пестициды; 5) региональная и глобальная миграция ксенобиотиков по воздуху и с водотоками, а также их хозяйственная миграция с продукцией.

Совершенствование методологии работ по мониторингу пестицидов и методов анализа их микроколичеств и внедрение разработок в практику позволяет решать задачу по минимизации воздействия этого достаточно распространенного класса токсикантов на окружающую среду и человека, поддерживая и углубляя при этом положительный хозяйственный эффект химической защиты растений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Словцов Р.И.* Изв. ТСХА, 1995, вып. 3, с. 126—144.
2. *Лунев М. И.* Пестициды и охрана агрофитоценозов. М.: Колос, 1992, 269 с.
3. *Brown A.W.A.* Ecology of pesticides. N.Y.: J.Wiley and Sons, 1987, 525 p.
4. *Соколов М.С., Монастырский О.А., Пикушова Э.А.* Экологизация защиты растений. Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1994, 462 с.
5. Pesticides in the environment. Ed. R.White-Stevens. Vol.1, Part I. N.Y.: Marcel Dekker, 1971, p.145—270.
6. *Khan S.U.* Pesticides in the soil environment. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier, 1980, 240 p.
7. *Каримова О.А.* Водные ресурсы, 2003, т. 30, № 1, с. 111—116.
8. *Иванова А.С.* Агрохимия, 2001, № 3, с. 42—50.
9. *Capriel P., Haisch A.* Pflanzenernahr. Bodenk, 1983, Bd.146, H.4, S. 474—480.
10. *Израэль Ю.А.* Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеиздат, 1984, 560 с.
11. *Спирidonov Ю.Я., Ларина Г.Е.* Агрохимия, 1999, № 11, с. 64—71.
12. Мониторинг пестицидов в объектах природной среды Российской Федерации. Ежегодник. 2003. СПб.: Гидрометеиздат, 2004. 44 с.
13. *Лунев М.И., Кретова Л.Г.* Агрохимия, 1992, № 1, с. 114—122.
14. *Лунев М.И.* Гигиена и санитария, 2004, № 2, с. 46—48.
15. POPs. Regulatory actions and guidelines concerning persistent organic pollutants. Geneva: UN, 1998, 267 p.
16. *Czaplicki E., Podgorska B., Silowiecki A., Rogalinska M.* Mater. XXXV Sesji Naukow. Inst. Ochrony Roslin. Cz.2. Poznan, 1995, S. 387—390.
17. *Сорока С.В., Скурьят А.Ф., Кислушко П.М.* Сб.науч.тр. «Защита растений», т. XXV. Минск: БелНИИЗР, 2000, с. 254—259.
18. *Бабкина Э.И., Сурнин В.А., Самсонов Д.П. и др.* Бюл. «Использование и охрана природных ресурсов в России». 2003, № 11—12, с. 115—122.
19. *Лунев М.И.* Вестник РУДН. Сер. «Экология и безопасность жизнедеятельности», 2002, № 6, с. 13—19.
20. Мониторинг органических загрязнений природной среды: Практическое руководство. Ю.С.Другов, А.А.Родин. СПб.: Наука, 2004, 808 с.
21. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996, 319 с.
22. *Gan J., Papiernik S.K., Koskinen W.C. e.a.* Environ. Sci. Technol. 1999, v. 33, № 18, p. 3249—3253.
23. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Под ред. Л.К.Исаева. СПб.: Союз, 1998, 896 с.
24. Хроматография: практическое приложение метода. В 2-х ч. Ч.2. Пер.с англ. Под ред. Э.Хефтмана. М.: Мир, 1986, с. 277.
25. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. В 2-х т. Под ред. М.А.Клишенко. М.: Агропромиздат, 1992, 413 с.
26. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. Ю.С.Другов, И.Г.Зенкевич, А.А.Родин. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005, 752 с.
27. *Ларина Г.Е., Бондарева Т.А., Андриевский Е.И., Горбатов В.С.* Агрохимия, 1997, №6, с. 71—76.
28. *Thorstensen C.W., Christiansen A. J.* Agric. Food. Chem., 2001, v.49, № 9, p. 4199—4202.
29. *Adou K., Bontoyan W.R., Sweeney P.J. J.* Agric. Food. Chem. 2001, v.49, № 9, p.4153—4160.
30. *Санехи Р., Каннамкумурутх С.С.* Ж. аналит. химии, 2004, т. 59, №11, с. 1145—1149.
31. *Глазков И.Н., Ревельский И.А., Кузякин С.В., Золотов Ю.А.* Ж. аналит. химии, 2004, т. 59, №11, с. 1200—1205.
32. Тонкослойная хроматография: определение остаточных количеств пестицидов и микотоксинов. Методическое пособие. Л.Г.Кретова, М.И.Лунев. М.: Агроконсалт, 2004, 100 с.
33. *Cserhati T., Foracs E. J.* AOAC Intern. 1998, v. 81, № 2, p. 329.
34. *Мирошниченко И.И., Кретова Л.Г.* Агрохимия, 1992, № 1, с. 169—176.
35. *Lankow R.K., Grothaus G.D., Miller S.A.* Imunoassay for crop management systems and agricultural chemistry. Biotechnology in Agricultural Chemistry. Ed. by H.M. Le Baron e.a. Washington: ACS, 1987, p. 228—252.
36. *Жемчужин С.Г., Горобец П.П.* Агрохимия, 1990, № 1, с. 149—155.
37. *Краснова А.И., Рыжова В.В., Буркин А.А., Еремин С.А.* Агрохимия. 2001, № 4, с. 76—80.
38. *Shivaramaiah H.M., Oden I.O.A., Kennedy I.R., Skerritt J.H.* J. Agric. Food. Chem. 2002, v. 50, № 19, p. 5360—5367.
39. *Кудряшова С.Я.* Контролируемые показатели почвенно-экологического мониторинга. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2003, 46 с.
40. *Пронина Н.Б.* Эколого-физиологические аспекты действия гербицидов в агрофитоценозах. М.: Изд-во МСХА, 1996, 242 с.
41. *Ларина Г.Е., Спирidonov Ю.Я., Захаров С.А., Захарова Т.В.* Агрохимия, 2001, № 4, с. 67—75.
42. Мониторинг качества вод: оценка токсичности. А.М.Никаноров, Т.А.Хоружая, Л.В.Бражникова, А.В.Жулидов. СПб.: Гидрометеиздат, 2000, 160 с.
43. *Хорхе Р.Д., Филина О.Н., Кляев Н.А., Куранов П.Б.* В сб.: Влияние физических и химических факторов на рост и развитие сельскохозяйственных культур. Тез.второй межвуз.конф. Орехово-Зуево, 1996, с. 23.
44. *Жемчужин С.Г.* Агрохимия, 2003, № 3, с. 65—76.