

# РАЗРАБОТКА ИНДЕКСОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ ДЛЯ ПОЧВ АГРОЦЕНОЗОВ

*Н.Н. Семенова, Всероссийский НИИ защиты растений, Санкт-Петербург — Пушкин*

Оценка экологической опасности пестицидов — проблема, для решения которой необходимы стандартизированные процедуры, отражающие ряд аспектов негативного действия пестицидов на окружающую среду. Такие процедуры включают оценку побочного воздействия пестицидов на группы организмов агроценозов, обеспечивающих регуляцию динамики вредных организмов, и культуры севооборота и на этой основе — разработку критериев их опасности [Буров, Тютюрев, Сухорученко, Петрова, 1995]. В работах Николенко, Амирханова (1992) показано, что эти критерии применимы и для почвенной биоты.

Например, количественной мерой, определяющей степень воздействия пестицидов на агроэкосистему, подвергшуюся обработке, может служить их норма расхода или концентрация рабочего раствора. Другой характеристикой является токсикологическая уязвимость системы, которая оценивается с использованием  $СК_{50}$  (концентрации, вызывающей смертность 50% наиболее чувствительных тест-объектов) или  $LD_{50}$  (полупетальной дозы для особей, входящих в систему). Отношение первой группы показателей ко вторым — критерии, по которым сравниваются отклики системы на токсическое воздействие и оценивается степень пестицидной нагрузки на почву. Так, на основе этих показателей введен индекс токсичности пестицидов для почвенной биоты — коэффициент безопасности, представляющий собой отношение используемой концентрации пестицида к полупетальной для определенных групп микроорганизмов концентрации [Hassan et al., 1988; Круглов, 1989]. Этот показатель является характеристикой воздействия пестицидов на изучаемую систему, по которой они могут сравниваться только в начальный момент внесения. Другой распространенный критерий сравнения действия пестицидов на почву — отношение так называемой остаточной концентрации ксенобиотиков к предельно допустимой концентрации (ПДК). Эти два безразмерных коэффициента могут характеризовать степень токсического воздействия пестицидов на почву в два сходных момента времени (в начале и конце вегетационного периода), но никак не отражают такой существенный для сравнения откликов системы момент, как сходство пространственных точек, т.е. параметров почвы и агроклиматических условий применения пестицидов. В какой-то мере этот пробел восполняет интегральный показатель пестицидной нагрузки на почву — период его полураспада ( $T_{50}$ ). Дальнейшее распределение пестицидов по классам опасности производится с использованием балльных шкал: выбираются периоды полураспада, коэффициенты безопасности, которые могут служить мерой опасности токсического воздействия (безопасная, малая, средняя, высокая и т.д.) и относительно этих ключевых величин производится ранжирование пестицидов. Комплексная оценка (на основе нескольких балльных шкал) обычно представляет собой процедуру суммирования баллов и вывода некой средней величины.

Разработка динамических моделей поведения пестицидов в агробиоценозе дает возможность изменить традиционные подходы к методам оценки опасности применения пестицидов. Формально-методическую базу моделирования составляют теория подобия, теория эксперимента, математическая статистика, дифференциальные уравнения, математическая логика. В основе теории подобия лежит положение о возможности сравнения различного рода объектов. Физические явления, процессы или систе-

мы считаются подобными, если в сходственные моменты времени в сходственных точках пространства значения переменных величин, характеризующих состояние одной системы, пропорциональны соответствующим величинам другой системы. Поэтому при создании критериев, с помощью которых обычно проводится сравнительный анализ объектов или явлений, как правило, явно или неявно используется теория подобия. Это, в частности, относится и к вышеприведенным примерам установления критериев экологической опасности пестицидов, основанным на отношении показателей одинаковой размерности или на ранжировании пестицидов по отдельным экотоксикологическим параметрам. В данном случае оценивается подобие реакций систем на попадающий в них ксенобиотик.

Развитие теории подобия для сложных биологических, физических и физико-химических процессов, происходящих в агробиоценозе, позволяет устанавливать критерии подобия на уровне процессов. Если явления изучаются при помощи детерминированных моделей на основе дифференциальных уравнений, то определяющие экотоксикологические параметры выражаются либо в виде величин, входящих в начальные и граничные условия, либо в виде коэффициентов, входящих в дифференциальные уравнения. Теория подобия — учение об условиях подобия физических явлений — опирается на учение о размерностях физических величин. Поэтому так важна процедура приведения уравнений к безразмерному виду, когда в них остаются лишь безразмерные коэффициенты. Подобие явлений определяется пропорциональностью всех характеризующих их параметров и приводит к тому, что все безразмерные комбинации, которые можно составить из этих параметров, имеют для подобных явлений одинаковые численные значения. Безразмерные комбинации, составленные из определяющих параметров рассматриваемых явлений, называются критериями подобия. Любая комбинация из критериев подобия также представляет собой критерий подобия рассматриваемых физических явлений. Чем адекватнее модель описывает отклик системы, тем более достоверны критерии подобия. Следовательно, качество модели, описывающей динамику пестицидов в компонентах агроценоза, на основе которой создаются критерии подобия токсического воздействия, определяет качество классификации пестицидов по степени их опасности.

Модели обычно отличаются от оригиналов по природе своих внутренних параметров. Подобие заключается в адекватности реакции модели и оригинала на изменение внешних факторов. Поэтому в общем случае математическая модель представляет собой функцию от внешних воздействий и внутренних переменных модели, адекватных параметрам оригинала. Если сравнение двух объектов происходит на основе сравнения откликов модели, то степень достоверности произведенного сравнения определяется: во-первых, выбором наиболее информативных внутренних параметров модели, а во-вторых, тем, насколько эти параметры соответствуют параметрам оригинала. Если в рассматриваемом случае существует равенство не всех, а лишь некоторых независимых критериев подобия, то говорят о неполном, или частичном, подобии. Такой случай наиболее часто встречается на практике. При этом существенно, чтобы влияние на протекание рассматриваемых процессов критериев, равенство которых не соблюдается, было незначительным или малосущественным.

В ВИЗР с начала 1990-х гг. начал создаваться комплекс имитационных моделей поведения пестицидов в почве и растениях [Петрова, Семенова, 1991; Novozhilov et al., 1995; Семенова и др., 1999]. Разработанные модели используют относительно небольшой объем входной информации и относятся к моделям прикладной направленности. Однако существует необходимость в более быстрой и наглядной возможности сравнения пестицидов с использованием ограниченного числа параметров.

На основе созданных имитационных моделей получены обобщенные модели поведения пестицидов в почве (табл. 1). Модель конвективного переноса в простейшем случае совпадает с моделью поршневого вытеснения, используемой в теории хроматографии. Аналогичные модели использовались как скрининговые для классификации пестицидов по степени опасности проникновения их в грунтовые воды. Приведенные модели описывают ключевые для определения поведения пестицидов в почве процессы и включают как экотоксикологические параметры, так и некоторые обобщенные характеристики почвенно-климатических условий. Для обобщенных моделей указаны границы их применения и приведены эмпирические зависимости, формально соответствующие решениям уравнений. Наиболее распространенная экспоненциальная зависимость (соответствие точечной

модели при равновесной сорбции) может быть использована для почв, содержащих достаточное количество органического вещества ( $> 1\%$ ), и гидрофобных пестицидов ( $1 < \lg K_{ow} < 4,5$ ). Границы применимости моделей достаточно условны и могут зависеть от всей совокупности свойств изучаемой системы, причем наибольшая чувствительность содержания пестицида в жидкой фазе к изменению параметра сорбции наблюдается в диапазоне  $-0,3 < \lg K_s < 0,7$ .

Отметим принципиальное отличие характеристик процесса деградации пестицидов, входящих в эмпирическую экспоненциальную зависимость и в обобщенную модель. В последнем случае интегральный показатель деградации включает параметры процессов, определяющих поведение пестицида в почве, поэтому влияние биотических и абиотических факторов на скорость деградации может определяться опосредованно, как влияние на характеристики этих процессов. Для коэффициента деградации в эмпирической зависимости такого рода исследования проводятся, как правило, на уровне линейного регрессионного анализа. Выделенные группы факторов, влияющих на процесс деградации пестицидов, могут отражать свойства разных, не связанных между собой иерархических уровней организации системы при неопределенных взаимосвязях внутри нее.

Для уравнений, использованных в моделях конвективного переноса и точечной модели равновесной сорбции, существуют простые аналитические решения, т.е. возможно получить формулу, определяющую концентрацию пестицида через входящие в систему параметры, начальную концентрацию пестицида и расход рабочего раствора. Полученные формулы позволяют оценить глубину проникновения пестицида и его концентрацию на соответствующей глубине и на этой основе ввести безразмерные показатели воздействия пестицида на почву. В соответствии с традиционным подходом, введем показатель, оценивающий степень остаточной токсичности пестицида, т.е. отношение концентрации пестицида в слое глубины  $L$  (максимальной глубины проникновения пестицида) к ПДК. Этот показатель отражает потенциальную опасность пестицида, его способность к дальнейшему загрязнению почвы. Интегральный показатель пестицидной нагрузки на почву, дающий среднюю оценку концентрации пестицида в почвенном растворе (в процентах от первоначальной концентрации) за весь вегетационный период, т.е. долю пестицида, непосредственно воздействующего на почвенную биоту, можно охарактеризовать как показатель актуальной нагрузки на почву. Введенный нами ранее показатель  $PSC$  обратно пропорционален этому индексу и использовался как для оценки экологической опасности пестицидов, так и для косвенной оценки эффективности их действия [Семенова и др., 1999; Новожилов и др., 2004]. К достоинству разработанных безразмерных показателей-индексов следует отнести то, что они выведены на основании пусть и упрощенных, но реальных закономерностей поведения пестицидов в конкретных почвах, сельскохозяйственных культурах и погодных условиях и включают более широкий набор характеристик пестицидов, чем балльные оценки.

Задача оптимизации внесения пестицидов тесно связана с косвенной оценкой токсичес-

**Таблица 1. Обобщенные модели поведения пестицидов в почве.**

Процессы	Типы моделей			
	Конвективного переноса	Точечные		
		Равновесная	Неравновесная	Фрактальная
Описание процессов				
Влагоперенос	Стационарные влажность и водный поток	Стационарная влажность, отсутствие миграции		
Массоперенос	Уравнение поршневого вытеснения	—	—	—
Сорбция	Линейная равновесная сорбция	Линейная равновесная сорбция	Линейная неравновесная сорбция	Линейная неравновесная сорбция с учетом нерегулярности границы
Деградация	Кинетика 1-го порядка, интегральный показатель деградации	Кинетика 1-го порядка, интегральный показатель деградации	Кинетика 1-го порядка, влияние сорбции	Кинетика 1-го порядка, влияние сорбции
Переход в газообразную фазу	Закон Генри	Закон Генри	—	—
Взаимодействие с корневой системой	Упрощенная модель роста корней, пассивный транспорт	Упрощенная модель роста корней, пассивный транспорт	—	—
Условия применения				
Свойства среды	Изотропная в горизонтальной плоскости среда	Однородная среда	Неоднородная среда с регулярной границей	Неоднородная среда с нерегулярной границей
Свойства пестицида	$0 < \lg K_{ow} < 4,5$	$0 < \lg K_{ow} < 4,5$	$0 < \lg K_{ow} < 4,5$	$\lg K_{ow} > 0$
Соответствующие эмпирические модели				
Типы эмпирических зависимостей	—	Экспоненциальная	Сумма двух экспонент	Степенная

кого эффекта пестицида в течение вегетационного периода. Поэтому чем адекватнее модель прогнозирует содержание пестицида в жидкой фазе (т.е. там, где наиболее вероятен контакт с объектами воздействия), тем больше возможностей построения рациональных регламентов его применения. Кроме того, при выборе модели необходима информационная обеспеченность — доступность и ясная интерпретация параметров модели.

В отличие от равновесной обобщенной точечной модели, основанной на предположении быстрого перераспределения пестицидов между фазами (предполагается, что выход на равновесное состояние происходит за время, меньшее, чем шаг модели), в двух других обобщенных моделях учитывается неравномерность процесса сорбции. Неравновесная точечная модель является обобщением имитационной модели, базирующейся на предположении о существовании двух типов сорбционных центров: со временем выхода на равновесное состояние меньше и больше шага модели соответственно. Фрактальная модель, в которой время выхода на равновесие является случайной величиной, имеющей гиперболическое распределение, обобщает имитационную модель. Показано, что именно такой тип распределения может соответствовать самоподобным (фрактальным) структурам, к которым относится поверхность почвенных частиц [Fractals in soil science, 2000].

Обе последние модели помимо параметров, входящих в равновесную модель, включают параметры, которые можно интерпретировать как характеристику неоднородности почвы. Однако определение этих характеристик затруднено. Ведется поиск количественных связей этих показателей с фрактальной размерностью удельной поверхности почвы (и другого рода фрактальными размерностями), но, в настоящий момент, разработанный метод используется преимущественно в теоретических исследованиях. Поэтому, несмотря на то что для этих моделей возможно получить критерии сравнения, аналогичные индексам актуальной (РА) и потенциальной (РР) нагрузки на почву, их применение ограничено.

Индексы РР и РА, полученные с использованием конвективной и равновесной точечной моделей, определяются группами параметров. Возможны различные варианты их нахождения. Наиболее простой вариант, предполагающий, что главную роль в сорбции пестицида почвой играет органическое вещество, позволяет их представить следующим образом. Первая группа характеризует свойства почвы (в данном случае нас интересуют свойства пахотного слоя): содержание органического углерода, объемная плотность почвы. Параметры следующей группы являются одновременно и характеристиками метеоусловий и в то же время определяют гидравлические свойства почвы: объемная влажность почвы и поток влаги. В третью группу входят параметры, отражающие физико-химические свойства пестицидов: коэффициент, определяющий скорость разложения препарата, коэффициент распределения между органическим углеродом и водой и коэффициент поглощения пестицида растением, который можно определить как функцию октанолового числа. Однако и коэффициент деградации и коэффициент распределения зависят не только от физико-химических свойств препарата, но и, например, от таких свойств почвы, как ее кислотность. Поэтому деление параметров на группы, куда входят количественные показатели только одного звена исследуемой системы, в большой степени условно. К четвертой группе параметров относятся характеристики культуры, для защиты которой от вредителей, болезней и сорняков проводится соответствующая обработка. Если принято допущение о пассивном транспорте пестицида из почвенного раствора в корень с транспирационным потоком, то единственным необходимым динамический показатель сельскохозяйственной культуры — скорость извлечения воды корнями. Приблизительное значение этого показателя можно получить, зная расход влаги на эвапотранспирацию, глубину проникновения корней и длину вегетационного периода. В результате мы имеем возможность провести классификацию пестицидов на основе набора из 9 характеристик системы почва — растение — пестицид при различных режимах увлажнения, причем все эти данные относятся к разреду легкодоступных.

Таблица 2. Характеристика свойств пахотного горизонта почв.

Почва	Место отбора проб	Глубина пахотного горизонта (см)	Максимальная гигроскопичность см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Полная влагоемкость см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Объемная плотность г/см <sup>3</sup>	Содержание гумуса %	pH <sub>H2O</sub>	Механический состав	
								Частицы < 0.001 мм	Частицы > 0.001 мм < 0.01 мм
Ленинградская область									
Дерново-среднеподзолистая супесчаная	Меньковская ОС*	20	0.04	0.47	1.38	2.65	6.3	5.4	18.3
Дерново-сильноподзолистая супесчаная	Гатчинский зерновой сортоучасток**	30	0.03	0.48	1.36	1.56	5.7	3.9	—
Дерново-подзолистая суглинистая	Волосовский сортоучасток**	20	0.05	0.46	1.43	2.78	7.3	16.1	—
Дерново-подзолистая глеевая глинистая	ОПХ Новоселье**	28	0.07	0.58	1.05	7.82	6.9	18.7	—
Районы Среднего Поволжья									
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый	Комсомольский ГСУ***	30	0.12	0.51	1.15	8.40	5.4	28,1	23,8
Дерново-подзолистая среднесуглинистая	Чебоксарский ГСУ***	22	0.04	0.36	1.25	2.80	4.9	11,9	22,0
Серая лесная легкогоглинистая	Вурнарский ГСУ***	20	0.10	0.49	1.20	5.40	5.1	31.2	23.8

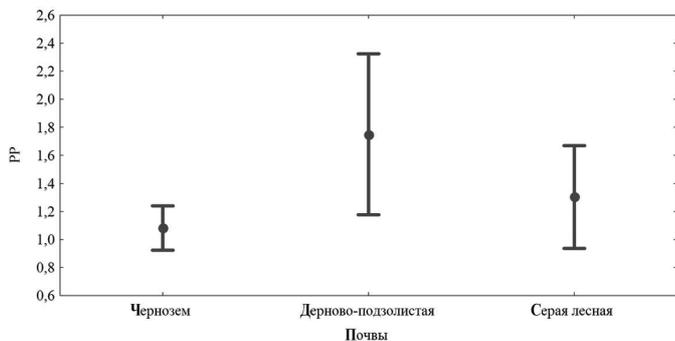
\* Терлеев, 2000, Малик А.А. и др., 1994.

\*\* Почвы Ленинградской области, 1973.

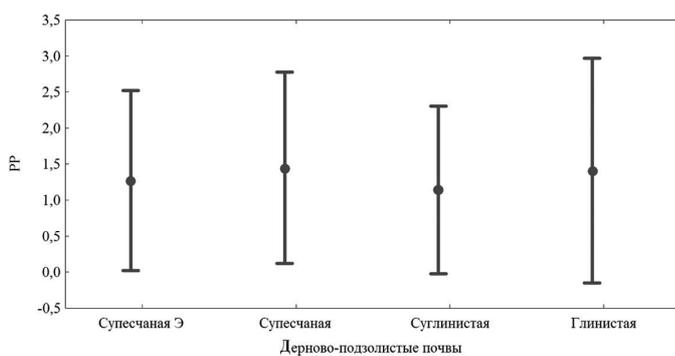
\*\*\* Андреев, 1984.

Таблица 3. Характеристика пестицидов					
Класс	Название	Действующее вещество	Распределительный коэффициент ( $K_{oc}$ , м <sup>3</sup> /кг)*	Период полураспада в почве, сут.*	ПДК, мг/кг
Инсектициды					
Фосфорорганические	Актеллик	пиримифосметил	2,8	28	0,1
	Базудин	диазинон	0,1	23	0,1
	Дурсбан	хлорпирифос	5,2	35	0,2
	Фосфамид	диметоат	0,006	85	0,3
Фенилпиразолы	Регент	фипрониол	1,0	75	0,05
Пиретроиды	Кинмикс	бета-циперметрин	79,4	48	0,02
	Цимбуш	циперметрин	95,6	45	0,02
	Фастак	альфа-циперметрин	13,2	53	0,02 (ОДК)
	Децис	дельтаметрин	352,4	120	0,01
Неоникотиноиды	Актара	тиаметоксам	0,0056	49	0,2
	Конфидор	имidakлоприд	0,015	46	0,04
Гербициды					
Триазолы	Рейсер	флюрохлоридон	1,72	77	0,03
	Зенкор	метрибузин	0,035	36	0,2

\* Новожилов и др., 1980; Jury et al., 1987; Carsel et al., 1984; Finizio et al., 1998; PAN Pesticides Database – Chemicals. [http://www.pesticideinfo.org/Search\\_Chemicals.jsp](http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp);



а) Потенциальная нагрузка на почву (среднее для применяемых пестицидов)



б) Потенциальная нагрузка на почву (среднее для применяемых инсектицидов)

**Рис. 1. Потенциальная нагрузка на почвы Среднего Поволжья (а) и Ленинградской области (б), усредненная по применяемым пестицидам**

Алгоритм классификации пестицидов по степени опасности был оформлен в виде компьютерной программы, работающей под операционными системами Windows 98, 2000 в среде Builder (язык программирования Си++) и включающей в себя справочный материал по предметному наполнению программы, средства выполнения соответствующих вычислений, графическому сопровождению. Диалоговый режим системы организован следующим образом: после выбора защищаемой культуры и вредоносного объекта (вредителей, сорняков) пользователю предлагается набор препаратов, предназначенных

для обработки почвы (посева). В настоящий момент реализован вариант предпосевной обработки почвы (или всходов), когда максимальное количество препарата попадает на почву.

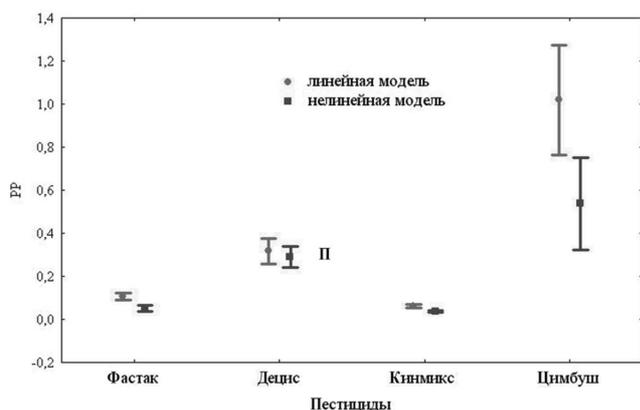
В программу входит также необходимый для работы с моделью набор входной информации: параметры, характеризующие препарат; гидрофизические и гидрохимические параметры почвы; три режима, характеризующие содержание и миграцию почвенной влаги; рекомендуемые нормы расхода препарата против выбранного вредоносного объекта, ПДК для почвы. Структура оболочки позволяет повторять расчеты при замене данных, определяемых программой, на данные пользователя. Это дает возможность, задавая различные режимы влажности, скорости потока почвенной воды и варьируя количество вносимого пестицида, проводить сравнительные экологические экспертизы агротехнологий.

С использованием этой программы была произведена оценка экологической опасности инсектицидов, используемых против вредителей картофеля для типичных почв Ленинградской области и почв Среднего Поволжья (табл. 2, 3). Индекс потенциальной нагрузки пестицидов на почву при оценке всей совокупности препаратов с учетом варибельности рекомендованных доз внесения пестицидов для данных регионов, показывает, что для выбранного района Среднего Поволжья наиболее уязвимой оказывается дерново-подзолистая почва, а различия для почв Ленинградской области статистически незначимы (рис. 1).

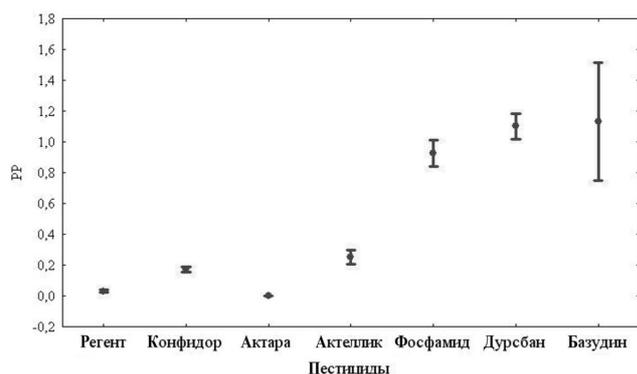
Большинство инсектицидов не представляет угрозы для дальнейшего загрязнения почвенной биоты. Для Ленинградской области из фосфорорганических инсектицидов среднее значение индекса потенциальной опасности, превышающее единицу у Базудина и Дурсбана, а для пиретроидов — у Цимбуша (рис. 2). Однако значения параметров, характеризующих липофильность пиретроидных инсектицидов, не попадают в область применимости моделей, на которых основаны индексы потенциальной и актуальной нагрузки на почву. Поэтому для этих пестицидов была использована нелинейная модель, отражающая неоднородность процесса сорбции (рис. 2а). Выполненные расчеты показывают, что использование индекса потенциальной нагрузки может завышать степень риска применения пиретроидов.

Оценка по индексу актуальной нагрузки инсектицидов на почву показала, что наибольшее значение этот индекс (как и следовало ожидать) принимает для инсектицидов с наименьшей способностью к сорбции. Наибольшую опасность с этой точки зрения в Ленинградской области представляют супесчаные почвы, а для Среднего Поволжья — дерново-подзолистая почва (рис. 3, 4). Индекс актуальной нагрузки может применяться для ранжировки пестицидов в сочетании с другими безразмерными комплексами, например, с коэффициентом безопасности. Отношение этих индексов показывает, во сколько раз усилится или уменьшится эффект первоначального токсического действия инсектицида на почвенную биоту.

Сравнение по индексу потенциальной опасности гербицидов и инсектицидов, используемых в рассматриваемых регионах, показывает, что применение гербицида Рейсер представляет опасность как в одном, так и в другом случае, рис. 5 (концентрация пестицида превышает ПДК почти в 5 раз). Увеличение опасности применения Базудина для почв данного района Среднего Поволжья связано с уве-



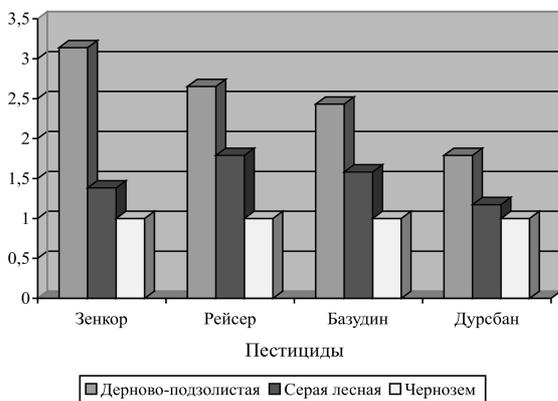
а) Индекс потенциальной нагрузки пиретроидных инсектицидов (среднее для четырех почв)



б) Индекс потенциальной нагрузки фосфорорганических инсектицидов (среднее для четырех почв)

**Рис. 2. Индекс потенциальной нагрузки для инсектицидов из класса пиретроидов (а), фосфорорганических и фенилпиразолов (б), используемых для защиты картофеля в Ленинградской области на дерново-подзолистых почвах**

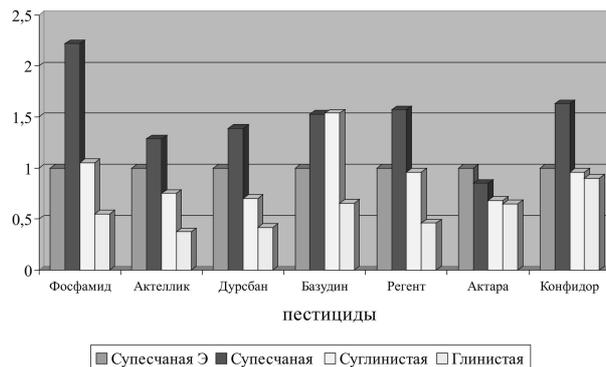
Относительная актуальная нагрузка



**Рис. 3. Актуальная нагрузка пестицидов, используемых при защите картофеля в Среднем Поволжье, на дерново-подзолистую и серую**

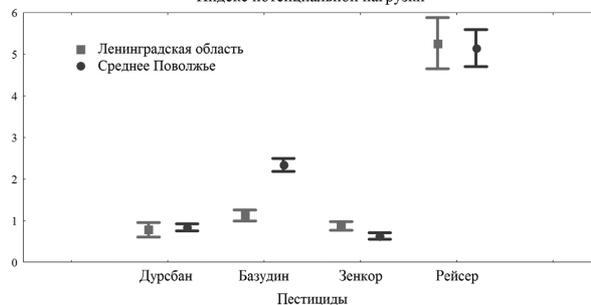
личением нормы расхода инсектицида. В целом, характер опасности применяемых пестицидов для обоих регионов одинаков, что может отражать недифференцированность самого показателя ПДК, не связанного ни с типом почвы, ни с климатическими особенностями региона.

Относительная актуальная нагрузка



**Рис. 4. Актуальная нагрузка фосфорорганических инсектицидов, неоникотиноидов и фенилпиразолов, используемых при защите картофеля в Ленинградской области, на дерново-подзолистые почвы различного гранулометрического состава в сравнении с эталонной супесчаной почвой**

Индекс потенциальной нагрузки



**Рис. 5. Сравнительная характеристика индекса потенциальной нагрузки двух фосфорорганических инсектицидов и двух гербицидов для почв Ленинградской области и Среднего Поволжья.**

Классификация, основанная на достаточно грубых обобщенных моделях, может быть недостаточна. В тех случаях, когда индекс потенциальной опасности близок к единице, следует провести компьютерный эксперимент с использованием, например, имитационной системы PESTINS. Разработанные имитационные модели поведения пестицидов в почве, являясь инструментом, предназначенным для изучения динамики системы пестицид — почва — растение на уровне взаимодействия процессов, в то же время могут привлекаться для создания критериев экологической опасности пестицидов.

Представленный материал показывает возможности обобщений имитационных моделей для построения простых процедур сравнительной оценки поведения пестицидов в течение вегетационного периода и определения границ их применения. На основе теории подобия параметры обобщенных математических моделей использованы в построении безразмерных интегральных показателей (индексов). Разработанные индексы актуальной и потенциальной нагрузки на почву позволяют ранжировать пестициды по степени их возможной экологической опасности для почв агроценозов, а также определять наиболее уязвимые для воздействия пестицидов почвы.