

АГРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПЕСТИЦИДОВ

© 2022 г. В. А. Захаренко

Федеральный исследовательский центр “Немчиновка”

143026 Московская обл., Одицовский р-н, р.п. Новоивановское, ул. Агрохимиков, 6, Россия

E-mail: zwa@mosniish.ru

Поступила в редакцию 29.07.2021 г.

После доработки 09.08.2021 г.

Принята к публикации 15.10.2021 г.

На основе материалов V Международной конференции “Актуальные научно-технические вопросы химической безопасности” (ASTICS-2020) Казань, 6–8 октября 2020 г., относящихся к агрохимической тематике в области фундаментальных и междисциплинарных исследований проблем химической безопасности, защиты здоровья человека и окружающей среды от воздействия опасных химических факторов, рассмотрены наиболее значимые технологические решения для создания систем анализа состояния окружающей среды.

Ключевые слова: пестициды, химическая безопасность, нанопрепаративные формы пестицидов, антитоды, методы тестирования, особо опасные пестициды, антибиотики.

DOI: 10.31857/S0002188122010112

Важным направлением оптимизации химической безопасности пестицидов является создание и использование нанопрепаратов, позволяющих в минимальных нормах расхода обеспечивать высокую эффективность сдерживания рисков опасности потерь продуктивности культурных растений от вредных организмов (вредителей, возбудителей болезней растений и сорных растений), а также антитодов пестицидов.

В сообщении в качестве нового поколения средств защиты растений повышенной безопасности и эффективности рассмотрены формы пестицидов и лекарственных средств. Представлен материал об успехах создания нового поколения нанопрепаративных форм пестицидов и лекарственных средств на основе применения методов супрамолекулярной химии. Наноразмерные системы доставки лекарств позволяют повысить биодоступность и безопасность различных препаратов при использовании водорастворимых носителей (наночастиц, липосом, полимеров, мицелл и т.п.) для увеличения растворимости и проницаемости малорастворимых молекул лекарств. Аналогично происходит доставка пестицидов в форме наноразмерных систем с контролируемым высвобождением полимерных наночастиц из разных материалов, в частности амфифильных водорастворимых полимеров и

мицелл в форме наноконтейнеров. Наконтейнеры обеспечивают инкапсулирование гидрофобных молекул внутри гидрофобных матриц, окруженных гидрофильной оболочкой, улучшают растворимость пестицидов при диспергировании препаратов в воде, защиту нестабильных органических молекул от воздействия агрессивных сред: от УФ-излучения, активных форм кислорода и высокой температуры. В результате происходит повышение активности и возможное значительное уменьшение количества используемых пестицидов, продление действия, улучшение контролируемого высвобождения, повышение фотостабильности, биологической активности, эффективности действия, снижаются остаточные количества пестицидов и загрязнение окружающей среды. Получены продукты защиты растений с улучшенными экологическими свойствами при использовании полисахарида арабиногалактана, глицериновой кислоты и ее динатриевой соли, при использовании их в качестве соединений, образующих наноразмерные супрамолекулярные системы, состоящие из молекул пестицидов. Обнаружено заметное увеличение проникновения протравителей в зерно в присутствии средств доставки, в частности, с наибольшим эффектом арабиногалактана. Продemonстрирована высокая эффективность этих продуктов в лабора-

торных и полевых условиях в сдерживании развития патогенной микрофлоры при обработке семян яровой пшеницы и ячменя для подавления корневых гнилей, положительного влияния на урожайность этих культур [1].

Рассмотрен новый физико-химический подход, объясняющий специфические свойства сильно разбавленных водных растворов биологически активных соединений. Такие растворы способны к самоорганизации, с образованием дисперсной фазы (наноассоциатов), размер и ζ -потенциал которой изменяется немонотонно при разбавлении. Это приводит к согласованному изменению физико-химических и биологических свойств систем. Показана связь процесса самоорганизации с динамическим и электрофоретическим рассеянием света, с физико-химическими свойствами (удельной электропроводностью, поверхностным натяжением, УФ- и флуоресцентными спектрами многокомпонентных дисперсных систем) на основе N-(фосфонометил) глицинового гербицида и янтарной кислоты, а также влияние этих систем в низких концентрациях на гидробионты и корни пшеницы. Результаты, полученные в данной работе, впервые позволили установить связь между немонотонными концентрационными зависимостями размера дисперсной фазы (наноассоциатов) и физико-химическими свойствами (удельной электропроводностью, рН и интенсивностью флуоресценции (λ_{ex} при 225, λ_{em} при 340–350 нм) многокомпонентной дисперсной системы. Выявлено, что когерентные изменения интенсивности флуоресценции, физико-химических свойств и биологических эффектов связаны с перестройкой наноассоциатов во время разбавления систем. Отмеченная согласованность между спектральными свойствами изученных систем и параметрами наноассоциатов позволила сделать вывод, что флуоресцентные характеристики могут быть использованы в качестве потенциальных маркеров самоорганизации и биологических эффектов сильно разбавленных водных систем [2].

Разработан метод биотестирования, количественной оценки суммарного токсического действия веществ, образующихся в результате преобразования исходных опасных химических средств на основе исследований N-(фосфонометил) глицина (глифосата) – активного ингредиента часто используемого гербицида в мире и опасного для человека. Получены результаты изучения изменения степени токсичности глифосата в результате его обработки резким УФ-излучением с помощью ртутной лампы ДРШ-1000 ($\lambda = 250\text{--}600$ нм) в сочетании с озоном, полученного в смеси с кис-

лородом 2.5%. В качестве тест-системы при этом использовали препарат лиофилизированных люминесцентных (светящихся) бактерий серии Ecolum. Выявлено снижение интенсивности биолюминесценции пропорционально токсическому эффекту. Некоторые образцы вызывали активацию светового излучения тест-системы и регистрировали отрицательную величину индекса токсичности. В этом случае индекс Т принимали равным нулю, а образец считался нетоксичным. Количественная оценка параметра тестовой реакции выражена в виде индекса токсичности следующим образом: $T = 100 (I_0 - I) / I_0$, %, где I_0 и I – показатели интенсивности биолюминесценции бактерий контрольного и тестового образца соответственно. Токсические эффекты испытанного образца определяли в течение 5- и 30-минутного периода воздействия на раствор глифосата до и после УФ-облучения. Выявлено, что токсичность исходного образца сохранялась и при 1000-кратном разбавлении чистой водой исходного образца, и его отнесли к III классу опасности для объектов окружающей среды (умеренная опасность). Токсичность облученного образца сохранялась до 100-кратного разбавления чистой водой, облученный образец отнесли к IV классу опасности для объектов окружающей среды (малоопасный). Применение комбинации УФ-облучения и процедуры озонирования приводило к снижению токсичности глифосата: снижался класс опасности для объектов окружающей среды с III класса (умеренная опасность) до IV (низкая опасность). Сделан вывод, что предложенный подход вместе с процедурой биотестирования достаточно эффективен для оценки детоксикации органических химикатов, используемых в сельском хозяйстве, и соответствующего контроля опасностей [3].

В результате исследований определено, что вода представляет безопасный и недорогой растворитель для количественной оценки токсичных соединений в экологически безвредных продуктах, отвечающий требованиям экологической химии. Многие химические военные газы, медленно разлагаемые пестициды, представляющие гидрофобные сложные эфиры фосфора, при их разложении в процессе дефосфорилирования и гидролиза обычно нерастворимы в воде, а водные поверхностно-активные вещества могут служить реакционной средой для разложения этих веществ. Особый интерес представляют поверхностно-активные вещества Gemini (**GS**) как молекулы-хозяева, которые представляют уникальные соединения, обладающие рядом необычных физико-химических свойств: чрезвычайно низ-

кой критической концентрацией мицелл, высокой эффективностью адсорбции и др. Экономическая привлекательность поверхностно-активных веществ Gemini заключается также в том, что такие поверхностно-активные вещества обеспечивают более высокое ускорение эстеролитических реакций, снижение концентрации ПАВ и регулирование скорости и направления химических процессов. Обоснованы подходы к созданию высокоэффективных окислительно-нуклеофильных систем щелочного гидролиза 2-х фосфорорганических соединений (NPDEPN и NPDEP) как модельных аналогов экотоксикантов со структурой катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Период полураспада NPDEPN при pH = 10.0 в воде составляет ~800 мин, в растворе бромида цетилтриметиламмония – 30 мин, в мицеллах GS – всего лишь 4 мин. Разнообразие окислительно-нуклеофильных систем для разложения экотоксикантов показано в исследованиях соединений с реактивным противоионным дибромброматом [Br-Br-Br] в воде и в мицеллярных растворах. Стадия нуклеофильного разложения NPDEPN может быть значительно ускорена, до ~20 с. Сделан вывод, что функционализированные наноразмерные сборки перспективны для разработки систем, эффективность которых, как и у аналогов ферментов, на несколько порядков больше: ~4 с, чем у нефункционализированных аналогов. Использование рассмотренных подходов может обеспечить высокие скорости разложения низкорекреационных электрофильных субстратов в мягких условиях (температура, pH, низкие концентрации) [4].

Рассмотрена точка зрения, в соответствии с которой остатки почвенных гербицидов в почве могут наносить непоправимый вред растениям, которые будут выращивать в поле в следующем году, а в некоторых случаях и позже. В последние годы проблема загрязнения почвы остатками высокоактивных гербицидов приобрела угрожающие масштабы и усугубляется тем, что снижение урожайности происходит незаметно, без выявления реальных причин. В отношении почвенных гербицидов показано, что опасность можно преодолевать путем уменьшения концентрации фитотоксичных гербицидов в почве методами интенсификации их разложения и сорбции. Одним из ключевых элементов соответствующей защитной технологии является применение антидотов, защищающих посевы от действия фитотоксикантов (гербицидов группы сульфонилмочевин). Имеющаяся информация свидетельствует о том, что высокий эффект защиты растений демонстрируется при использовании 1.8-нафталиново-

го ангидрида (NA) при предпосевной обработке семян. Высокую антидотную активность в низких концентрациях проявляли синтезированные фторсодержащие производные мочевины. Промышленный антидот фурилазол с высокой антидотной активностью апробирован как заменитель NA в составе комплексного протравителя. Было показано, что фурилазол, хотя и проявлял антидотное действие в гораздо более низких концентрациях, чем NA, но при этом не обеспечивал полной защиты растений от отрицательного действия сульфонилмочевин. В качестве другого объекта испытывали промышленный антидот изоксадифен-этил (IDE). Этот современный антидот оценивали для сдерживания отрицательного действия гербицидов группы сульфонилмочевин при прополке посевов кукурузы и риса. Сделан вывод, что использование антидотов в комплексных препаратах позволяет при предпосевной обработке существенно преодолевать угнетающее действие остатков гербицидов сульфонилмочевин в почве [5].

Проведено изучение кинетики фотохимического разложения N-(фосфонометил) глицина – гербицида Раундап – наиболее широко используемого средства борьбы с сорняками в мире. Однако при высокой эффективности подавления сорных растений, ряд исследований показал его значительную потенциальную опасность для живых организмов и человека. В 2015 г. Международное агентство ВОЗ по изучению рака включило глифосат в группу 2А, соответствующую веществам, вероятно канцерогенным для человека. В связи с этим возникает актуальная задача – детоксикация загрязненных Раундапом почв и воды, а также уничтожение запасов этого гербицида как высокотоксичного, стойкого и экологически опасного химического соединения. Проведены исследования изменения концентрации N-(фосфонометил) глицина (I) в зависимости от времени УФ-облучения: 1 – продувка озоном, лампа ДРШ1000, 2 – без обдува под воздействием солнечных лучей. Изучено фотохимическое окисление водного раствора (I) под действием УФ-излучения в кварцевом реакторе объемом 500 мл, который был установлен на расстоянии 2 см от источника излучения, в качестве которого использовали лампу марки ДРШ-1000 с длинами волн излучения в диапазоне 250–600 нм. Начальная концентрация 147 (I) составляла 6.68×10^{-2} М, объем пробы 100 мл. Озон выделялся из озонатора в виде смеси с кислородом с содержанием 2.5% или 3.35 ммоль/ч, или 160.8 мг озона/ч. Озонирование раствора (I) проводили через тефлоновую трубку диаметром 1 мм. Текущую концентрацию

измеряли в полосе $\lambda = 212$ нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV-VIS Spectrometer Lambda EZ 210, изготовленном в США. По электронным спектрам, зарегистрированным при разложении (I), прослежены периоды образования промежуточных соединений. После 3 ч 47 мин облучения идентифицировали пик $\lambda_4 = 258$ нм, который присутствовал в образцах до 8 ч и 7 мин наблюдения. Пик $\lambda_5 = 238$ нм был идентифицирован один раз через 5 ч 28 мин. Пик на $\lambda_3 = 286$ нм появлялся через 2 ч 78 мин, затем через 60 мин он исчезал и снова появлялся в образце из записи времени 11 ч 28 мин и также его больше не идентифицировали. Эти результаты указали на сложный многоступенчатый процесс разложения, учитывая кинетическую кривую изменения концентрации в зависимости от времени воздействия на гербицид. Выявлено, что разложение не происходило в воздухе под прямыми солнечными лучами в течение 14 ч 28 мин. Однако, концентрация гербицида снижалась до 1.0×10^{-3} М за тот же период времени под действием озона и УФ-излучения. Реакция протекала со скоростью 0.406 М/ч, демонстрируя нулевой порядок по отношению к основному соединению. Таким образом, было показано, что метод фотохимического разложения может быть успешно использован для практических целей разложения гербицида Раундап [6].

Выявили интенсивность образования наночастиц серебра с участием метанотрофных бактерий. Исследована возможность синтеза наночастиц серебра метанооксиляющими бактериями *Methylococcus capsulatus* (*M*), способными использовать метан в качестве единственного источника углерода и энергии при культивировании в условиях непрерывной перфузии в ферментере Анкум 2М на стандартной минеральной среде при 42 С и рН 5.6. Биомассу микроорганизмов отделяли от питательной среды центрифугированием в течение 10 мин при 7000 об./мин и переносили в растворы нитрата серебра различной концентрации с содержанием ионов Ag^+ в диапазоне 5–1000 мг/л. Инкубация проходила при комнатной температуре в течение 5-ти сут. Результаты показали внеклеточное образование наночастиц серебра бактериями, которое наблюдали спектрофотометрическим методом. Помимо наночастиц серебра и наряду с ними серебра также образовывались микрочастицы диаметром в несколько микрон. Сделан вывод, что серебро не токсично для метанооксиляющих бактерий *Methylococcus capsulatus*, а бактерии способны образовывать наночастицы серебра на минеральной среде при утилизации метана [7].

На основе исследований бактерицидной и фунгицидной активности растительных компонентов и метаболитов выявили возможности потенциального использования в качестве биопестицидных ресурсов семейств цветковых растений, представленных более 23000 видов. Отдельные растения обладают значительным терапевтическим потенциалом и их активно используют в традиционной медицине, Экстракты растений рода *Centaurea* L. (*C. cyanus* L., *C. ajacea* L. и *C. scabiosa* L.), полученные мацерацией воздушно-высушенной и измельченной биомассы наземных растений в этаноле, обладают антимикробной активностью и подавляют рост бактерий (*Clavibacter michiganensis* и *Xanthomonas arboricola*) и грибов (*Alternaria solani*) в минимальных бактерицидных и фунгицидных концентрациях, вызывающих гибель клеток микроорганизмов. При этом использовали методы серийных разведений биомассы растений в эталоне. Минимальные ингибирующие концентрации отмечены в диапазоне 0.0625–1%. Бактерицидное действие экстрактов в отношении фитопатогенных бактерий выявлено в диапазоне концентраций 0.0625–2%. Минимальные фунгицидные концентрации менялись в пределах 0.1178–0.5%. Самая высокая активность обнаружена у *Centaurea scabiosa* L., самая низкая – у *Centaurea jacea* L. Патоген *Clavibacter michiganensis* проявлял наибольшую чувствительность к компонентам растительных экстрактов *Centaurea scabiosa* L., которую предложено использовать для создания экологически чистых препаратов для защиты растений семейства Solanaceae (томатов, баклажанов, картофеля и др.) [8].

Существующее состояние и перспективы опасности антибиотиков группы тетрациклинов рассмотрено в связи с процессами накопления веществ в почвах и транслокации в растения. В растениеводстве антибиотики (АБ) применяют в составе фунгицидных и инсектицидных средств. Подчеркнуто, что антибиотики выводятся из организма человека и животных в окружающую среду до 90% в неизменном виде или в виде их метаболитов. АБ попадают в почву с навозом, используемым как органическое удобрение, а также со стоками животноводческих комплексов. Содержание АБ в почвах ряда стран достигает 900–1500 мг/кг. Кроме этого, антибиотики попадают в поверхностные воды со стоками сельхозугодий, сточными водами животноводческих комплексов и жилищно-коммунального хозяйства. Концентрации различных групп АБ, обнаруженные в стоке и поверхностных водах в Азии, Европе и США, варьируются в диапазоне от 8 нг/л до 11 мг/л. Анализ литературных данных позволил

выделить наиболее часто используемые типы АБ в животноводстве и ветеринарии: группа тетрациклинов, макролиды, группа пенициллина и группа АБ левомецетина (хлорамфеникола). Соединения тетрациклина – одни из наиболее широко используемых антибиотиков в ветеринарии. В Европе в 2014 г. они были самыми потребляемыми ветеринарными АБ, на долю которых пришлось 33.4% от общего объема продаж. От 65 до 90% антибиотиков группы тетрациклинов выводятся из организма животных с мочой и калом в зависимости от их физических и химических свойств, характеристик их всасывания и распределения. Стабильность и накопление тетрациклинов в окружающей среде зависит от ряда факторов и их исследовали в ряде опытов в связи с сорбционной способностью в почвах под влиянием рН среды, ионообменной способности, содержания органических веществ, типа почвы и синергетического эффекта других загрязнителей, таких как тяжелые металлы. В результате действия этих факторов время распада антибиотика может составлять от 8 до 180 сут. Ежегодно группы АБ тетрациклинов локально обнаруживают в почвах в концентрациях до 300–500 мг/кг. Большинство исследований направлено на изучение воздействия антибиотиков на сельскохозяйственные растения, их рост и развитие отдельных органов (корней, листьев, стеблей) и всего растения как целого. В отдельных исследованиях обнаружено, что АБ группы тетрациклинов способны накапливаться в разных органах растений (в корнях, листьях и стеблях: в шпинате – от 4.8 до 6.3, моркови – 23.0, салате-латуке – 7.2, сельдерее – от 3.10 до 12.6, кориандре – до 532, капусте – от 6 до 10, кукурузе – 6.6, редисе – до 57 нг/г. Отмечено, что большинство этих показателей превышало допустимую дозу остаточного содержания тетрациклинов группы АБ в мясных и молочных продуктах (10 нг/г). Авторы считают, что одна из первоочередных задач исследования – экспериментальное обоснование кумулятивного действия АБ [9].

Институт почвоведения, агрохимии и защиты почв (Кишинев, Молдова) в рамках педологического (почвоведение) исследования, периодического агрохимического картирования (каждые 5 лет) и многолетних наблюдений в динамике на полевых опытных станциях провел оценку изменения плодородия сельскохозяйственных почв в связи с потерями гумуса и питательных веществ, а также количественного изменения содержания тяжелых металлов (ТМ) и остатков пестицидов. Анализ содержания ТМ и остатков пестицидов в почвах проводили в Центре мониторинга каче-

ства почв Государственной гидрометеорологической службы на основе оценки образцов 20-ти ключевых полигонов, расположенных во всех педоклиматических зонах. Подвижные формы ТМ (меди, цинка, свинца) и остатки хлорорганических пестицидов (альфа-ГХГ, бета-ГХГ, гамма-ГХГ, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4, 4'-ДДТ) определяли с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии и прибора SOLAAR. Отмечено, что неконтролируемое применение удобрений и пестицидов при выращивании сельскохозяйственных культур вызывало ухудшение качества выращиваемых овощей в результате накопления элементов и веществ сверх допустимых для пользователей пределов. В большинстве случаев загрязнение растений ТМ происходило более интенсивно из-за негативных последствий, вызываемых периодическими высокими выбросами оксидов серы и азота сверх ПДК. Подвижные формы ТМ в почвах составили: Cu – 3, Zn – 23, Pb – 6 мг/кг почвы. При уровнях содержания, не превышающих ПДК, остатки ТМ не могут быть опасными для окружающей среды. Пестициды, использованные в прошлом в сельскохозяйственных технологиях (некоторые стойкие инсектицидные и гербицидные вещества), все еще присутствуют в почвах и в растительных продуктах. В настоящее время хлорорганические инсектициды (на основе гексахлорциклогексана (ГХГ) и дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ)), фосфорорганические пестициды (этил- или метилпаратион, малатион, мевинфос) из-за их высокой стойкости в почвах и продукции растениеводства полностью заменены менее опасными инсектицидами и гербицидами. Определение остаточных количеств пестицидов в почвах Молдовы было приостановлено в 1970 г. Однако высокая степень устойчивости пестицидов и высокая миграция ΣДДТ и ΣГХГ в почве еще обнаруживается при следующих пределах определения: альфа-ГХГ, бета-ГХГ, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД – 0.0004, γ-ГХГ – 0.0001, 4,4'-ДДТ – 0.0008 мг/кг. По результатам оценок этих пестицидов установлено, что содержание ΣДДТ и ΣГХГ в исследованных образцах почвы было незначительным и не превышало ПДК. Содержание ДДТ варьировалось от 0.0013×10^{-6} (0.01 ПДК) до 0.0604×10^{-6} (0.60 ПДК). Большая часть общего содержания ΣДДТ в почве приходится на его метаболит ДДЭ. Максимальное содержание ГХЦГ в почве составило 0.0012×10^{-6} (0.01 ПДК) с преобладанием изомеров α-ГХГ и γ-ГХГ. Содержание изомера β-ГХГ было меньше предела обнаружения использованного прибора (<0.0004), за исключением одной пробы (типичный чернозем, после полива сточными водами животноводче-

ских комплексов), который содержал 0.008×10^{-6} соединения. Выявлено, что для уменьшения эффекта загрязнения предпочтительно использовать пестициды с наименьшим временем их удержания в окружающей среде (в том числе в почвах). Необходимо, чтобы пестициды, используемые в последовательных обработках (особенно широко распространенных в виноградарстве и фруктовых садах), могли разлагаться в почве от одной обработки к другой без накопления загрязняющих остатков. В целом содержание ТМ и остаточных количеств пестицидов в почвах Молдовы оказалось низким и не превышало ПДК. Предложено использование пестицидов и неконтролируемых удобрений регулировать в той степени, в которой содержание остаточных веществ соотносится с уровнями риска для людей и животных. Следовательно, для каждого пестицидного продукта должны быть известны следующие конкретные показатели: доза без эффекта, переносимая суточная доза, допустимое количество остатков, предел остатков, максимально допустимый предел, допустимая суточная доза для человека, уровень переносимости, максимально допустимый предел загрязнения и максимальная суточная доза, разрешенная для человека. Меры по обезвреживанию (реабилитации) должны быть направлены не только на удаление опасных источников, но и включать все меры по восстановлению затронутых агрохимических показателей и возвращению почвам их основного свойства — плодородия [10].

Несмотря на относительно благополучное состояние агроценозов в отдельных регионах бывших союзных республик СССР при широком использовании пестицидов, и содержание их остатков в почвах меньше предельно допустимых уровней (ПДК), научно обоснованное применение пестицидов в настоящее время требует сохранения внимания в части организации мониторинга и предупреждающих мер сдерживания рисков химического загрязнения почв и продукции растениеводства. Приведены свидетельства о важности мероприятий в связи с химической безопасностью пестицидов, морально устаревших и новых, недостаточно изученных, на основании обобщения биологических аспектов и статистических показателей рисков опасности применения пестицидов как высокотоксичных химических загрязнителей окружающей среды, представляющих опасность для человека и полезной фауны и флоры.

Исследователи Института проблем химической физики РАН, (г. Чернологовка) высказали точку зрения, что в настоящее время проблема

токсичности пестицидов широко обсуждается во всем мире и со своей стороны привели результаты исследований, проведенных в течение более 30 лет. Результаты этой работы раскрыли механизмы воздействия пестицидов на здоровье человека и окружающую среду. Впервые показано, что в клетках живых организмов образуются бидентатные комплексы 8-ми пестицидов. Пестициды и их комплексы с металлами проявляют острую и хроническую токсичность на живые организмы. Комплексы пестицидов с металлами почти не разлагаются микроорганизмами и УФ-составляющей солнечного света. Впервые доказано, что пестициды и их металлокомплексы взаимодействуют с моно-, ди- и полинуклеотидами. Образование комплексов пестицидов с аденозинтрифосфорной кислотой (АТФ) приводит к дефициту энергии в клетках организмов. Выявлена прямая корреляция константы комплексообразования со способностью пестицидов образовывать комплексы с металлами.

Комплексы вызывали подавление прорастания зерна и замедление роста растений, индуцировали некрозы вегетирующих растений и снижали образование хлорофилла в листьях как двудольных и так и злаковых растений. Таким образом, исследованные препараты не обладали селективным действием. Константы комплексообразования с АТФ коррелировали с показателями уменьшения роста популяций микроартропод (коллембол *Folsomia candida* и *Xenyllagrisea* sp.) и с уменьшением популяции гидробионтов (*Tetrahymena pyriformis*). Угнетение энергетического обмена вызывало энергетический дефицит клетки, что приводило к токсичности пестицидов и их комплексов с металлами по отношению к многоклеточным организмам.

Показано, что пестициды/их комплексы с металлами одновременно подавляли активность нескольких ферментных систем в организмах, таких как транспортные системы переноса Са–Mg и К–Na-АТФ-азы. Ферментативная активность окислительной системы НАДН-оксидоредуктазы ингибировалась, во-первых, за счет комплексообразования с динуклеотидом (коферментом) НАДН, во-вторых, за счет образования непродуктивного комплекса фермент–пестицид в активном центре фермента. Проявлялись разные типы торможения. Активность увеличивалась в ряду: ион металла < пестицид < комплекс пестицида и металла. Подавление окислительно-восстановительного потенциала ферментативных систем пестицидами и их металлокомплексами нарушало процессы жизнедеятельности, выполняемые ферментами; система окисления ксенобиотиков

блокировалась, и организм не мог выводить токсины.

Основная причина токсических свойств пестицидов и их комплексов с металлами по отношению к растениям, одноклеточным организмам очевидно связана с подавлением энергетического обмена и появлением дефицита энергии клетки из-за образования комплексов пестицидов с АТФ. Энергетические процессы и цепи переноса электронов разрываются, и цикл трикарбоновых кислот и фотосинтетические процессы блокируются в результате действия пестицидов на нуклеотидное “разветвление” (разветвление направлений действия техногенных токсикантов внутри клетки). Действие комплекса пестицид–металл воздействует на процессы синтеза мононуклеотида АТФ, динуклеотида НАДН и полинуклеотидов ДНК и РНК.

Пестициды и комплексы металлов подавляют окислительно-восстановительные ферментные системы. В этом метаболическом цикле “ферментативное разветвление” имеет место, что выражено в связывании пестицида с металлами, которые составляют свободный пул внутри клетки и необходимы для синтеза металлосодержащих ферментов, в образовании комплексов пестицида с коферментами (НАДН, АТФ) и в прямом ингибировании активности фермента(ов). Таким образом, механизм формирования токсичности пестицидов и их металлокомплексов заключается в ингибировании окислительно-восстановительных процессов, т.е. блокировании цепи переноса электронов.

Пестициды и их комплексы с металлами способны к комплексному образованию с ДНК и РНК. В этом случае выделяются “генетическое ветвление” токсического действия пестицидов и их комплексов с металлами: природа двойной ДНК-спирали нарушается из-за комплексообразования, проявляется прямое мутагенное действие (показано для штамма TA98 *Salmonella typhimurium*, что индуцируются мутации типа сдвига рамки считывания) [11].

Коллектив авторов отметил, что статистические результаты свидетельствуют об опасности пестицидов в мировом сообществе, которое все больше осознает риски для здоровья человека и окружающей среды, связанные с использованием особо опасных пестицидов (ООП), последствия которого могут подорвать здоровье человека и влиять на будущие поколения. Рассмотрены результаты первого комплексного исследования производства и использования ООП в Армении, Казахстане, России, Украине и Узбекистане. Они показали тревожную тенденцию к увеличению

использования этих очень опасных химических веществ. В России на начало 2020 г. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, содержал 652 пестицидных препарата (индивидуальных и смешанных по действующему веществу), значительно больше, чем разрешалось использовать в предыдущие годы. При этом подчеркнуто, что 106 применяемых в России пестицидов (по действующим веществам) включены в список особо опасных пестицидов по критериям Pesticide Action Network (PAN). Из них 38 ООП не зарегистрированы или запрещены в разных странах. Кроме того, отмечено, что длительное использование ООП в России привело к загрязнению сельскохозяйственных угодий и лесов вредными веществами.

Обеспечение экологической безопасности осложняется отсутствием эффективного государственного надзора за безопасным обращением с пестицидами и агрохимикатами в сельскохозяйственном производстве. Например, более 60% пестицидов, разрешенных к применению законодательством Армении, принадлежат ООП. Из них 1/3 классифицируется ВОЗ и Международным агентством по изучению рака как канцерогены или возможные канцерогены. Это тревожная информация в контексте роста онкологических заболеваний и связанной с ними смертности в Армении. Большая часть импортируемых пестицидов поступает из Китая и Индии, и их количество ежегодно увеличивается.

По состоянию на март 2019 г. в Казахстане было зарегистрировано и используется 1021 торговое наименование пестицидов, из которых 386 (38% от общего количества) содержат один или несколько активных ингредиентов из списка ООП, запрещенных в других странах, но которые продолжают использовать в Казахстане. В Узбекистане разрешено использование 59 ООП, 34 из которых запрещены в других странах, но продолжают использоваться. Анализ ситуации на Украине показал, что по состоянию на декабрь 2019 г. около 1/3 (1125 составов) пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению в этой стране, содержат 1–3 действующих вещества из списка ООП.

В результате исследований были выработаны рекомендации по сокращению и, в конечном итоге, ликвидации ООП в Восточной Европе, на Кавказе и в Центральной Азии. Информация о безопасной замене ООП, включая использование экосистемного подхода и традиционных знаний в сельском хозяйстве, внесет вклад в инициативы по освобождению от пестицидов в этих странах.

Стороны Стокгольмской конвенции из группы стойких органических загрязнителей исключили эндосульфат, один из ООП, заменив его безопасными альтернативами и экосистемным подходом к борьбе с сельскохозяйственными вредителями. Другой пример – это инициативы многих стран по отказу от использования глифосфата, который может вызывать неблагоприятные последствия для здоровья человека. Уроки, извлеченные из этого процесса, могут быть собраны региональными координационными центрами Стокгольмской конвенции по стойким органическим загрязнителям, а затем переданы национальным властям для облегчения перехода от ООП к более безопасным альтернативам.

Исследования проведены при финансовой поддержке Международной сети по ликвидации загрязнителей (IPEN) [12]. Список литературы представлен в соответствии с опубликованным сборником материалов конференции (УДК 504.054 ББК 20.18 Vth International Conference “Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety” (ASTICS-2020) Kazan, October 6–8, 2020 / Eds. A.V. Roshchin, E.G. Raevskaya. 350 p. ISBN 978-5-4465-2932-2. DOI:10.25514/CHS.2020.05.7755

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyakov N.E., Selyutina O.Yu., Khalikov S.S., Dushkin A.V., Malyuga A.A., Vlasenko N.G. Anopesticides – a new generation of plant protection products with increased safety and effectiveness. P. 42–44.
2. Sharapova D.A., Sharapova I.S., Murtazina L.I., Sergeeva S.Yu., Kostina L.A., Shevelev M.D., Konovalov A.I. Interconnection of fluorescent intensity and bioeffects of self-organized aqueous systems of herbicide based on N-(phosphonomethyl)glycine and succinic acid in low concentration range. P. 149–151.
3. To.Y.V. Vakhterova, E.V. Shtamm, V.O. Sydkiy, E.A. Saratovskikh. Toxicity of glyphosate photochemical decomposition products determined by changes in bioluminescence intensity of bacterial test system. P. 202–204
4. Prokop'eva T.M., Mirgorodskaya A.B., Belousova I.A., Turovskaya M.K., Zubareva T.M., Panchenko B.V., Mikhailov V.A. Modern approaches to organized surfactant-based nanosystems for organophosphorus compounds decomposition. P. 307–309.
5. Chkanikov N.D., Spiridonov Yu. Ya. Protection of crops from herbicide residues in soils using antidotes. P. 113–115.
6. Vakhterova Y.V., Saratovskikh E.A., Avdeeva L.V. Kinetics of photochemical decomposition of N-(phosphonomethyl)glycine – Roundup herbicide. P. 147–149.
7. Avdeeva L.V., Tukhvatullin I.A. ethanotrophic bacteria-mediated formation of silver nanoparticles. P. 177–178.
8. Belov T.G., Terenzhev D.A., Lyubina A.P., Gumerova S.K., Shatalina E.E. Biopesticides based on extracts of some plants of the genus *Centaurea* L. P. 178–180.
9. Antropova N.S., Ushakova O.V. Prospects for studying tetracycline group antibiotics in the process of their accumulation in soils and translocation into plants. P. 104–106.
10. Leah T.Gh. monitoring of polluted soils: impact of agricultural system on content of heavy metals and pesticide residues in soils. P. 284–286.
11. Saratovskikh E.A. Pesticides as highly toxic chemical pollutants of the environment. P. 53–55.
12. Speranskaya O.A., Tsitser O.Yu., Manvelian E.V., Mustafina V.V., Dushkina Y.N., Domuladjanov I.H., Pavlovsky D.A., Tsyguleva O.M. Production and use of highly hazardous pesticides in Russia and some countries in Eastern Europe, Caucasus and Central Asia: trends and perspectives for transition to safe alternatives. P. 326–328.

Agrochemical Aspects of Chemical Safety of Pesticides

V. A. Zakharenko

Federal Research Center “Nemchinovka”
ul. Agrochimikov 6, Moscow region, Odintsovsky district, r.p. Novoivanovskoe 143026, Russia

E-mail: zwa@mosniish.ru

Based on the materials of the V International Conference “Actual scientific and Technical issues of chemical safety” (ASTICS-2020) Kazan, October 6–8, 2020, related to agrochemical topics in the field of fundamental and interdisciplinary research of chemical safety problems, protection of human health and the environment from the effects of hazardous chemical factors, the most significant technological solutions for the creation of environmental analysis systems are considered.

Key words: pesticides, chemical safety, nano-preparative forms of pesticides, antidotes, testing methods, especially dangerous pesticides, antibiotics.