

УДК 631.41:632.954

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЛИФОСАТСОДЕРЖАЩИХ ГЕРБИЦИДОВ НА АГРОЦЕНОЗ

© 2008 г. М. Г. Жариков, Ю. Я. Спиридонов

*Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии
143050 п/о Большие Вяземы, Одинцовский р-н, Московская обл., Россия**E-mail: Spiridonov@vniif.rosmail.com*

Поступила в редакцию 04.12.2007 г.

Проведен аналитический обзор литературных сведений, характеризующих процессы миграции, сорбции и детоксикации глифосата в различных почвенно-климатических условиях. В полевом эксперименте изучено влияние токсических остатков глифосат-(глиюфосинат)содержащих гербицидов в почве на агроценозы парового поля в условиях Подмосквья.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фосфонаты используются в различных отраслях хозяйственной деятельности человека [1]. Первые синтетические фосфонаты были получены и описаны в 1944 г. Это аминоксил-фосфоновая кислота, а затем аминоксилзамещенные алкилфосфононовые кислоты [2]. Широкое и неконтролируемое применение фосфонатов в сельском хозяйстве привело к значительному загрязнению окружающей среды.

Среди этих соединений широкое распространение получил N-фосфонометилглицин – глифосат (ГФ). Этот неселективный гербицид, обладающий системным действием, используется для обработки сорных растений после прорастания [3]. ГФ применяют по стерне или в парах для обработки сорняков во время вегетации, на семена он не действует. Нормы расхода составляют от 1 до 3.6 кг/га по действующему веществу (д.в.). Возможно использование ГФ для обработки посевов злаковых, в садах – на плодовых и цитрусовых культурах [4] и для виноградников при направленном опрыскивании почвы; а также его широко применяют в лесных насаждениях [5].

В связи с широким многолетним использованием сельскохозяйственных культур, устойчивых к глифосату, его применение лишь увеличивает токсическую нагрузку остатков поллютанта на почву. ГФ мигрирует по почвенному профилю вместе с грунтовыми водами, угнетающе воздействуя на сапрофитную почвенную микрофлору, снижая биологическую активность почвы и накапливаясь в растениях.

При разработке технологий ремедиации загрязненных почв необходимо учитывать свойства поллютантов, их поведение в почве и возмож-

ность образования нерастворимых комплексов с почвенными компонентами.

Цель работы: анализ литературных данных по миграции глифосата в почве и экспериментальная оценка его токсического действия на агроценозы в Подмосквье.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Глифосат (N-фосфонометилглицин) – это белое кристаллическое вещество с температурой разложения 230°C. ГФ хорошо растворим в воде (12 г/л при 25°C) и плохо – в большинстве органических растворителей. Основной метаболит ГФ – аминоксил-фосфоновая кислота (АМФК) – высокополярна. С органическими основаниями ГФ образует хорошо растворимые в воде соли. Гербицид выпускается в виде водного раствора соли ГФ с изопропиламином, содержащего 480 г/л соли (или 360 г/л глифосата), как например в препарате Раундап (Roundup), выпускаемом фирмой Monsanto Co, или в виде 50%-ного сыпучего порошка (Фосулен, Форсат). Он является ингибитором 3-энолпирувиллицикат-5-фосфатсинтазы – фермента участвующего в синтезе ароматических аминокислот [6].

Глифосат мало токсичен для млекопитающих, птиц, рыб и других гидробионтов, а также для полезных насекомых (пчел). LD₅₀ для крыс 4900, для кроликов – 3800, для лягушки и перепелки – 4600 мг/кг, ГФ не накапливается в тканях животных и не раздражает кожу. В США допустимая ориентировочная концентрация (ДОК) в сое 20, в цитрусовых – 0.4 мг/кг. ОБУВ в воздухе 1.5 мг/м³. СК₅₀ для различных пород рыб 19.5–125 мг/л при экспозиции (24–48 ч), токсичность для крабов и устриц 280–934 мг/л [4].

Глюфосинат – (3-амино-3-карбоксивопил)-метилфосфонат аммония представляет собой кристаллическое вещество со слабым запахом аммиака, с температурой плавления 215°C, хорошо растворим в воде (1370 г/л при 22°C) и слабо растворяется в большинстве органических растворителей. Выпускается в виде водных растворов (10–20%) или 25%-ного эмульгирующегося концентрата. Препарат Либерти, производимый фирмой “Байер КрокСайенс”, представлен в виде 20% ВР. Он является неселективным гербицидом со слабо выраженным системным действием, ингибитором глутамин-синтазы и некоторых этапов фотосинтеза.

Как и ГФ, глюфосинат малотоксичен для млекопитающих, птиц, рыб и других гидробионтов, а также полезных насекомых: ЛД₅₀ для крыс составляет 1620–2000 мг/кг массы тела, не раздражает кожу и слизистые глаз. ЛД₅₀ для перепелки >5000 мг/кг; СК₅₀ для рыб – 710–1000 мг/л (96 ч экспозиции); ЛД₅₀ для пчел – более 100 мкг/особь [4].

Оценку многолетнего воздействия глифосата на агроценоз парового поля провели в полевом опыте, заложенном на опытном участке отдела гербологии ВНИИ фитопатологии (Московская обл., Одинцовский р-н). Почва опытного участка дерново-подзолистая среднеокультуренная с рН_{KCl} = 5.2 и содержанием гумуса 2.8%. В течение семи лет (с 1999 по 2005 гг.) исследовали влияние систематического применения гербицидов на основе глифосата (Раундап, 36% ВР производства “Монсанто Европа С.А.”), а также глюфосината (Либерти, 20% ВР) в дозах 3 л/га на ценоз сорных растений и свойства дерново-подзолистой почвы.

Внесение исследуемых гербицидов (1–3-кратное применение за сезон) в дозе 3 л/га проводили опрыскивателем “Техном” (ширина захвата 10.8 м с расходом рабочей жидкости 200 л/га) Время обработки определялось очередной волной сорняков. Всего за 7 лет на каждый участок было внесено по 45 л/га того и другого препарата. Изучение микробного сообщества почвы проводили методом посевов на микробиологические питательные среды.

ПОВЕДЕНИЕ ГЛИФОСАТА В ПОЧВЕ

Данные о скорости деградации ГФ в почве несколько противоречивы. Считается, что ГФ умеренно персистентен, а его период полураспада (T₅₀) колеблется в значительных пределах: от 1 до 174 сут. [7]. Однако большинство авторов отмечают сравнительно высокую способность ГФ разлагаться в почве. В большинстве экспериментов период его полураспада не превышал 20 сут [5, 8, 9, 10, 11]. В то же время в некоторых почвах персистентность ГФ была существенно выше.

Например, в слабокислой (рН 5.7) почве T₅₀ для ГФ превышал 4 мес [8].

В ряде работ также показано, что динамика исчезновения ГФ из почвы подчиняется уравнению первого порядка, и в течение одного или нескольких месяцев его остатки практически полностью исчезают [5]. В работе Мельникова с соавт. [12], например, показано, что глифосат отличается довольно низкой персистентностью. При минимальных нормах расхода (1 кг/га по д.в.) гербицид в большинстве почв разлагается за 2–4 нед, после чего обработанные участки могут засеиваться злаковыми культурами. В ходе многолетних исследований на экспериментальных станциях в Ротамстэде (Великобритания) и Саскетчеване (Канада) при ежегодном внесении ГФ в течение 20–21 лет накопления остатков ГФ в почве не наблюдали [13, 14]. Через 17 мес после последнего внесения ГФ его остатки в почве практически не обнаруживались. Zaranyika с соавт. [15] также не обнаруживали ГФ через 13 мес после внесения в лесную почву.

Однако Eberbach с соавт. [10] было продемонстрировано длительное сохранение остатков ГФ в почве (до 2 лет и более) и объяснили этот факт образованием нелабильной фракции гербицида. По-видимому, эта форма глифосата не регистрировалась другими авторами из-за проведения экстракции гербицида из почвы в более мягких условиях, недостаточных для ее извлечения. Кроме того, нелабильная форма ГФ не оказывает фитотоксического действия на растения, что объясняется ее медленным высвобождением в почвенный раствор. В лабораторных экспериментах с четырьмя Victorian почвами показано, что при 25°C только 24–35% внесенного ГФ оставалось в лабильной форме, а остальные 65–76% быстро переходили в нелабильную форму. Через 40 сут лабильная форма ГФ практически исчезала, содержание нелабильной формы значительно медленнее. T₅₀ первой и второй форм колебался в пределах 6–9 сут. и 7–27 мес, соответственно.

В этих же исследованиях деградация ГФ в кислой почве при 25°C происходила значительно медленнее. При снижении температуры скорость исчезновения гербицида (особенно на первой стадии) во всех четырех почвах также замедлялась. Так, при 10°C разложение ГФ происходило в 2 раза медленнее. Есть основания полагать, что на первой стадии происходит в основном микробное разложение лабильной фракции, тогда как на второй – протекает преимущественно медленный процесс химического связывания нелабильной формы ГФ почвенной матрицей [10].

Образование нелабильной фракции ГФ отмечалось и в речной воде. Одновременно с быстрым микробным разложением основной части герби-

цида до 35% препарата связывалось оседающими на дно взвешенными частицами [15].

Глюфосинат (д.в. Либерти) в почве и воде довольно быстро разлагается – период полуразложения в зависимости от природы среды и гидротермических условий составляет в среднем от 3 до 20 сут. [16].

Сорбция ГФ почвами довольно высока. Большинство авторов отмечают, что за быструю инактивацию ГФ в почве ответственна не столько биодеградация ГФ, сколько его сорбция почвенными компонентами [17]. В разных почвах ($C_{\text{орг}}$ от 1 до 6.6% и рН от 4.8 до 7.5) коэффициенты Фрейндлиха (K_F) для ГФ колебались в пределах 13–76, а коэффициенты распределения (K_d) равнялись 4–17 [18–21].

На сорбцию ГФ почвой влияет несколько основных факторов: гранулометрический состав, содержание $C_{\text{орг}}$, рН почвы, емкость обменных катионов (ЕКО), их состав (особенно содержание ионов железа и алюминия) и насыщенность фосфатами.

В работах [20, 22, 23] установлена положительная корреляция между содержанием почвенного органического вещества и K_F или K_d в разных почвах. Максимальная сорбция глифосата наблюдается в слабокислых и нейтральных почвах, а в щелочных условиях она заметно уменьшается. Еще в первых работах отмечалось, что глифосат лучше сорбируется глинистыми почвами, чем песчаными [24]. Glass [18] обнаружил, что сорбционная емкость почв по отношению к глифосату коррелирует с содержанием глин и ЕКО. Однако не всегда существует прямая связь между этими величинами. Показано [25], что вклад в сорбцию ГФ глинистых минералов не очень высок. Гораздо большее значение имеет состав обменных катионов и присутствие полуторных оксидов. Особенно высокая сорбционная емкость по отношению к ГФ и АМФК наблюдается для почв, насыщенных полуторными оксидами железа и/или алюминия [26]. Например, взаимодействие глифосата с песчаными почвами в основном зависело от содержания гидроксидов Fe и Al [27].

ГФ сорбируется почвой и почвенными минералами по механизму обмена лигандами через его фосфонатную часть подобно механизму сорбции фосфата. Концентрация фосфатов – один из наиболее важных факторов, влияющих на степень сорбции ГФ, а в некоторых случаях фосфаты могут полностью десорбировать ГФ. В частности, при анализе почвы на содержание ГФ в качестве экстрагента используется 0.1 М KN_2PO_4 . Содержание фосфатов может играть важную роль при определении биодоступности и выщелачивании ГФ в почве [19].

Как для ГФ, так и для фосфатов сорбция зависит от времени. На первом этапе сорбция ГФ и фосфата почвой протекает очень быстро, однако для полного приведения в равновесие обеих систем почва-ГФ и почва-фосфат требуется длительное время, по крайней мере, не менее месяца. ГФ и фосфаты конкурируют за сорбционные места в почве, но коэффициенты распределения (K_d) для фосфатов несколько выше, чем для ГФ. Для трех типичных почв Дании, например, эти величины колеблются в пределах от 4.2 до 8.2 и от 13 до 33 соответственно. Фосфаты вытесняют сорбированный почвой гербицид, поэтому в присутствии значительных концентраций фосфатов величины K_d для ГФ уменьшаются [19].

Подобные закономерности наблюдались и при изучении сорбции ГФ и фосфатов почвенными компонентами: величины K_d для ГФ и фосфатов в суспензии глинистых минералов (иллит, монтмориллонит) были 13–17 и 12–20 соответственно, а в суспензии полуторных оксидов железа (гематит и гетит) K_d достигали максимальных величин: 197–261 и 886–1378 соответственно. В отличие от почвы, равновесие в суспензиях минералов устанавливается быстро, хотя вытеснение фосфатами сорбированного минералами ГФ – процесс замедленный [19].

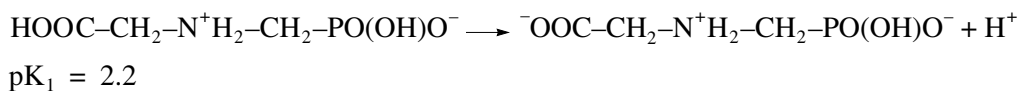
Дегградация сорбированного ГФ происходит значительно медленнее, чем свободного [15, 18]. Таким образом, сорбция ГФ почвенной матрицей делает гербицид более персистентным. Сорбция ГФ почвой процесс обратимый, поэтому в ней иногда может проявляться длительная гербицидная активность по отношению к некоторым растениям [28].

Коган с соавт. [20] установили, что из трех исследованных почв Чили самую высокую сорбционную емкость по отношению к ГФ имеет Clarilo почва. При максимальной исследуемой концентрации гербицида (2.5 мг/л) эта величина достигала 15 мг/кг. Вероятно, такую высокую сорбционную емкость почвы можно объяснить присутствием в ней глинистых минералов типа аллофан и имоголит. Эти аморфные глины характеризуются высоким уровнем экстрагируемых катионов железа и алюминия (103 и 207 мг/кг, соответственно), которые могут отвечать за высокую способность к фиксации фосфора, а также глифосата за счет взаимодействия этих металлов с фосфатной частью гербицида. Так как ГФ может сорбироваться на тех же сорбционных местах, что и фосфор, то фосфаты могут конкурировать с ГФ за сорбционные места и при избытке фосфора ГФ может вытесняться в почвенный раствор. Однако в работе [25] было показано, что на сорбцию ГФ в почве влияет не количество фосфора, а способность сорбировать дополнительный фосфат. В молекуле АМФК также присутствует

фосфоновая группа, что придает ему высокую способность сорбироваться почвенной матрицей по механизму, аналогичному с ГФ.

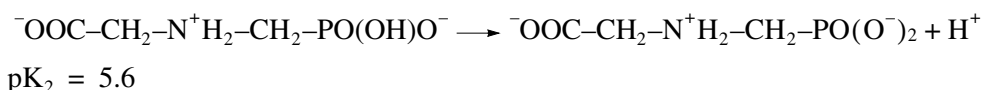
Установлено, что основной механизм сорбции ГФ в почве – это обмен лигандами (или анионо-обменный процесс). Сорбция глифосата осуществляется за счет образования водородных связей, а также связей с металлами, сорбированными на поверхности почвенных частиц, так называемых

металлических мостиков. Глифосат – слабая кислота с тремя константами диссоциации, сорбционные свойства которой связаны со способностью ГФ диссоциировать с отрывом трех протонов по мере увеличения рН среды. Отрицательный логарифм первой, второй и третьей констант диссоциации (рК) равны 2.3, 5.6 и 10.3, соответственно, как показано на следующих схемах [29]:

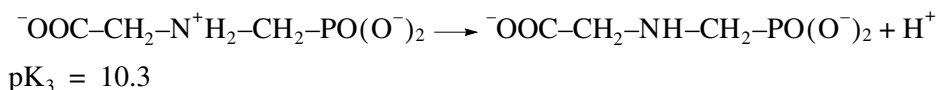


(I)

(II)



(III)



(IV)

В кислой среде (при рН < 2) молекула ГФ (I) – нейтральная, но существует в виде двухзарядных ионов, т.е. содержит одновременно как положительно, так и отрицательно заряженные группы. Полное превращение ГФ в моно- (II), ди- (III) и три-(IV) анионы происходит примерно при рН 4, 8 и 12 соответственно. Основной группой, ответственной за сорбцию ГФ почвой и почвенными компонентами, является фосфоновая. Одна из двух ОН-групп фосфоновой части почти полностью диссоциирована при рН от 3 до 5, а 50% второй ОН-группы диссоциирует при рН от 5 до 6. Поэтому в слабокислых и нейтральных почвах наиболее распространены формы ГФ – II и III с суммарным зарядом –1 и –2 соответственно. Именно эти анионы преимущественно сорбируются почвенными частицами по механизму лигандного обмена. При повышении рН до 11–12 значительная часть молекул ГФ присутствует в виде аниона с суммарным зарядом –3, в котором положительно заряженная аминогруппа диссоциирует, превращаясь в нейтральную NH-группу [29]. Поэтому в щелочных условиях сорбционные связи ГФ с различными почвенными частицами, которые также приобретают значительный отрицательный заряд, ослабляются, и сорбция ГФ уменьшается.

Молекулы ГФ образуют межмолекулярные водородные связи между протон-акцепторными группами Р=О и Р–О– и протон-донорными группами: СООН, Р–ОН и +NH₂. В результате при повышен-

ной концентрации ГФ в водной среде его молекулы присутствуют в виде димеров. В присутствии сорбентов, обладающих протон-донорными группами (почвенное органическое вещество, почвенные минералы) образуются водородные связи между молекулами ГФ и почвенной матрицей. В присутствии обменных катионов молекулы ГФ сорбируются также через образование металлических мостиков. Прочность таких мостиков увеличивается в следующем ряду элементов: Ca²⁺ < Mn²⁺ < Zn²⁺ < Mg²⁺ < Fe³⁺ < Al³⁺ [18]. При сдвиге рН в сторону подщелачивания происходит диссоциация кислых групп, что изменяет число доноров и акцепторов протонов, которые могут участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей.

Детальное изучение сорбции ГФ минеральными компонентами почвы, проведенное McConnell и Hossner [30], показало, что для смектитовых глин (монтмориллонит и нантронит) K_f колеблется от 200 до 830, для двухслойного глинистого минерала каолинита – от 69 до 100, а для полуторных оксидов железа (гетит, гематит) эти величины максимальные – от 100 до 1826. Для этих же групп минералов максимальная емкость поглощения ГФ колеблется в пределах 15–57, 17–69 и 0.4–4.6 ммоль/кг.

Для смектитовых глин особенно большое значение имеет состав обменных катионов. Емкость поглощения ГФ существенно увеличивается в ряду: Na⁺ < Ca²⁺ < Al³⁺. Сорбция глифосата минеральными компонентами почвы зависит также от рН,

особенно для каолинита и полуторных оксидов. В большинстве случаев при увеличении рН (особенно при сдвиге в щелочную сторону) сорбция ГФ снижается. При этом количество сорбированного глифосата зависит от заряда поверхности глинистых минералов и от его ионного состояния.

Связывание ГФ глинистыми минералами происходит либо за счет водородных связей с внешней поверхностью глинистых минералов [22], либо за счет взаимодействия с внутрислойными обменными катионами [18, 27, 30]. Вероятно основной механизм сорбции ГФ глинистыми минералами связан с комплексообразованием фосфоновой группы глифосата с обменными катионами (преимущественно трехвалентными). С ростом рН увеличивается заряд ГФ, а вместе с ним увеличиваются и отталкивающие силы между ГФ и отрицательно заряженной поверхностью глин, что приводит к снижению сорбции.

Полуторные оксиды трехвалентных металлов способны сорбировать намного больше глифосата и фосфата, чем глинистые минералы. На оксидах железа и алюминия ГФ адсорбируется с помощью анионо-обменного процесса [18, 27, 30]. Поверхность оксидов железа гидратирована. При $\text{pH} < 8$ из-за сорбированных протонов она заряжена в основном положительно. Поэтому при этих значениях рН притяжение между поверхностью полуторных оксидов и молекулой ГФ (двухзаряженной или имеющей отрицательный заряд) довольно сильное. При увеличении $\text{pH} > 8$ "протонирование" поверхности минералов снижается, и соответственно уменьшается сорбция отрицательно заряженных молекул ГФ [29].

Большинство авторов отмечают важную роль почвенного органического вещества в сорбции ГФ почвой. Адсорбция ГФ органическим веществом, по-видимому, наиболее прочная. Yu и Zhou [21] установили, что после удаления органического вещества из почв Китая (моллисолль и альфисолль) их сорбционная емкость по отношению к ГФ уменьшилась на 52–75%. В некоторых работах прямая связь между показателями сорбции ГФ и содержанием органического вещества в почвах отсутствовала [25, 26]. Различные авторы такие противоречия объясняют большим влиянием почвенных катионов на сорбцию ГФ [31, 32, 33]. Piccolo и Celano [23] провели ряд экспериментов по исследованию сорбции ГФ на четырех гуминовых субстратах различного происхождения (экстракты из вулканической почвы и торфяной почвы, окисленного угля и леонардита). Результаты показали, что гуминовые вещества (особенно выделенные из почвы) способны к более высокой сорбции глифосата, чем исходная почва или ее минеральные компоненты. Величины K_f колебались от 7 до 454, а максимальная емкость по-

глощения ГФ достигала 550–7500 мг/г [23]. Особенно высокие величины K_f были получены при длительном контакте ГФ с комплексом гумин-синтетическое железо, который содержал 8% хелатированного железа.

На основании проведенных исследований был предложен следующий механизм сорбции ГФ почвенным гумусом. На поверхности органического вещества молекулы ГФ помимо водородных связей образуют комплексы сорбент – металл – глифосат. При этом три вида лигандов, присутствующие в молекуле глифосата (амино-группа через N, карбоксилатная и фосфатная группы через O), соединяются с различными заряженными группами органического вещества посредством образования металлических мостиков, в качестве которых выступают двух- и трехвалентные ионы металла. Связи, образованные катионами Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , более прочные, чем связи, образованные остальными катионами (Ca^{2+} , Mg^{2+} , и др.), а следовательно соли железа и алюминия инактивируют ГФ сильнее, чем соли других металлов [21].

Показано также, что ГФ может сорбироваться и растворенным органическим веществом почвы, что может обуславливать повышенную подвижность ГФ в некоторых почвах [23]. Показано, что комплексы ГФ с растворенными гуматами образуются в почве при разных рН. ГФ сорбируется гуматами за счет образования множественных водородных связей между его фосфоновой группой и комплементарными группами гумата: такими как слабокислые функциональные группы с разными константами диссоциации и непротонированные кислород-содержащие (кетогруппа и хиноидная группировка). Однако при значительном повышении рН эти связи могут разрушаться из-за диссоциации водорода и образования избыточных отрицательных зарядов как на ГФ, так и на поверхности гумата [23].

Показано, что в почвах с высокой скоростью минерализации образующаяся аминотетрафосфоновая кислота (АМФК) быстро сорбировалась. Внесение фосфата стимулировало деградацию глифосата в почвах с низкой скоростью минерализации, но не влияло (по крайней мере отрицательно) на его минерализацию в почвах с высокой скоростью минерализации.

Несмотря на высокую растворимость ГФ в воде, большинство авторов подчеркивают его низкую подвижность в почве, что объясняется его высокой сорбционной способностью [24, 31, 34, 35]. Однако в некоторых почвах наблюдалась высокая подвижность ГФ и его метаболита по почвенному профилю. Например, в кислых глинистых лесных почвах Испании ($\text{pH} 4.6$, $\text{C}_{\text{орг}} 10.3\%$) ГФ и его метаболит АМФК быстро достигали глубины 30 см, где они разлагались значительно

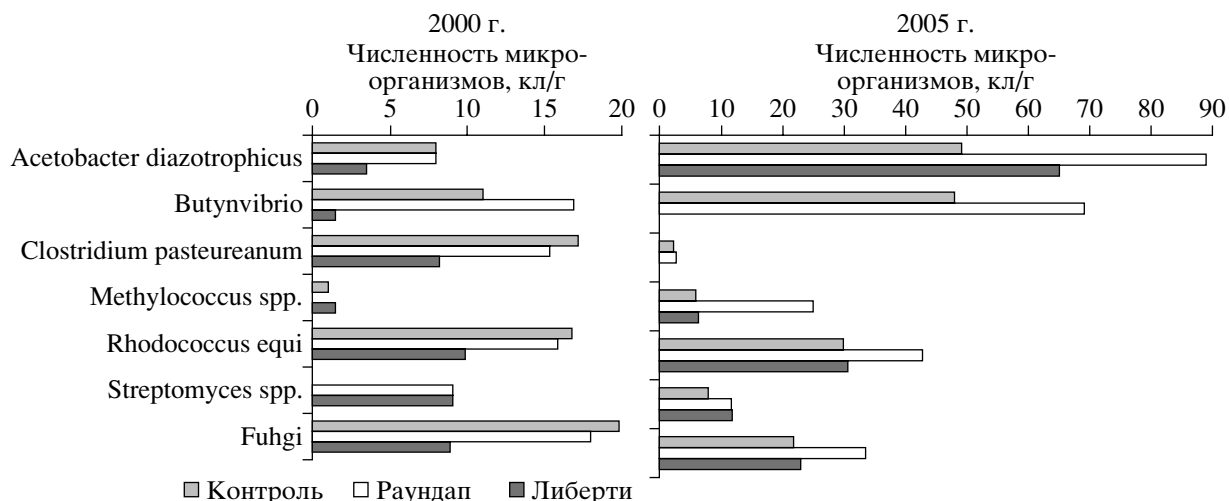
Содержание микроорганизмов, идентифицированных в незагрязненной дерново-подзолистой почве с участков многолетнего опыта

Микроорганизмы	% в ценозе	Микроорганизмы	% в ценозе
<i>Acetobacter diazotrophicus</i>	13.27	<i>Micromonospora</i> sp.	1.01
<i>Rhodococcus equi</i>	8.60	<i>Actinomadura roseola</i>	1.05
<i>Ruminococcus</i> sp.	8.23	<i>Cytophaga</i> sp.	0.95
<i>Butyrivibrio</i> sp.	6.64	<i>Acetobacterium</i> sp.	0.92
<i>Rhodococcus rhodochrous</i>	5.31	<i>Sphingobacterium spiritovorum</i>	0.89
<i>Artrobacter globiformis</i>	3.82	<i>Bacteroides ruminicola</i>	0.75
<i>Eubacterium lentum</i>	3.76	<i>Sphingomonas capsulata</i>	0.71
<i>Streptomyces</i> sp.	3.01	<i>Staphylococcus</i> sp.	0.68
<i>Aeromonas hydrophila</i>	2.89	<i>Agrobacterium radiobacter</i>	0.66
<i>Wolinella</i> sp.	2.72	<i>Corynebacterium</i> sp.	0.56
<i>Clostridium pasteurianum</i>	2.64	<i>Bacteroides fragilis</i>	0.44
<i>Bacillus</i> sp.	2.26	<i>Clostridium propionicum</i>	0.44
<i>Methylococcus</i> sp.	2.23	<i>Clostridium difficile</i>	0.43
<i>Propionibacterium</i> sp.	2.12	<i>Nocardia carnea</i>	0.34
<i>Bifidobacterium</i> sp.	2.03	<i>Nitrobacter</i> sp.	0.33
<i>Rhodococcus terrae</i>	1.66	<i>Desulfovibrio</i> sp.	0.32
<i>Xanthomonas</i> sp.	1.62	<i>Clostridium petfringens</i>	0.27
<i>Pseudonocardia</i> sp.	1.47	<i>Acinetobacter</i> sp.	0.15
<i>Micrococcus</i> sp.	1.30	<i>Bacteroides hypermegas</i>	0.14
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	1.28	<i>Ferrum Reducter</i>	0.11
<i>Pseudomonas putida</i>	1.23	<i>Aspergillus</i> sp.	0.05
<i>Bacillus/Cellulomonas</i>	1.11	<i>Eubacterium</i> sp.	0.05
<i>Bacillus subtilis</i>	1.10	<i>Selenomonas</i> sp.	0.03
<i>Pseudomonas vesicularis</i>	1.09	<i>Fungi</i>	7.31

медленнее, чем в верхнем слое 0–20 см из-за более низкой микробной активности. В лизиметрических водах в подповерхностном слое (20–35 см) почти сразу после внесения гербицида его концентрация достигала 0.77 мг/л. Через полтора месяца эта величина уменьшилась лишь вдвое, тогда как в поверхностном слое ГФ к этому времени уже не обнаружили. Максимальные концентрации АМФК находили в лизиметрических водах верхнего слоя почвы на 15-е сут после обработки, когда его концентрация достигала 0.74 мг/л, а через 1.5 мес. АМФК в почве также не обнаруживали [5].

ВОЗДЕЙСТВИЕ ГЛИФОСАТА НА ЭЛЕМЕНТЫ АГРОЦЕНОЗА

Глифосат, наряду с высоковыраженным гербицидным эффектом, наносит вред многим “нецелевым” организмам: полезным насекомым (паразитирующая оса, златоглазка, божья коровка) и дождевым червям, снижает деятельность азотфиксирующих бактерий, подавляет рост грибной микоризы, помогающей растениям усваивать влагу и питательные вещества, делает растения более уязвимыми для болезней. Изучение наиболее распространенных почвенных червей, встречающихся



Изменение численности ряда микроорганизмов в 5-см слое почвы в вариантах многолетнего опыта

ся в Новой Зеландии, показало, что неоднократно применение глифосата существенно влияет на их рост и выживание. Еженедельное применение низких доз гербицида (1/20 стандартной дозы) подавляло рост, увеличивало время созревания (взросления) и смертность этих животных.

ОЦЕНКА ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ГЛИФОСАТА НА АГРОЦЕНОЗ ПАРОВОГО ПОЛЯ

При оценке многолетнего применения глифосатсодержащих гербицидов на биологические свойства дерново-подзолистых почв было выявлено, что ценоз микроорганизмов в чистой почве (контрольной) представлен 48 видами (таблица), принадлежащими к 35 родам. В значительных количествах (10^6 – 10^8 кл/г почвы) идентифицированы низшие грибы, актиномицеты (роды *Rhodococcus*, *Streptomyces*, *Pseudonocardia*), бактерии: из грамположительных – аэробы и факультативные анаэробы (*Staphylococcus sp.*, *Bacillus sp.*), а также анаэробы (*Clostridium pasteurianum*, *Clostridium perfringens*, *Acetobacterium sp.*, *Bifidobacterium sp.*); из грамотрицательных – аэробы *Acetobacter diazotrophicus*, *Sphingobacterium spiritovorum*, *Xanthomonas sp.*, различные виды псевдомоноад, а также облигатные и факультативные анаэробы *Bacteroides ruminicola*, *Wolinella sp.*

Установлено, что, несмотря на близкие свойства глифосата и глюфосината, действие их на почвенные микроорганизмы несколько отличалось, хотя были виды, которые одинаково реагировали на присутствие фосфорорганических гербицидов “Раундапа” (на основе глифосата) и “Либерти” (на основе глюфосината) в почве.

Анализ образцов почвы 2000 г. показал достоверное уменьшение общей численности микроорганизмов в вариантах с применением гербицидов на 20 и 40%, соответственно обработанных “Раундапом” и “Либерти”, по сравнению с контролем (рисунок). Уменьшение численности происходило за счет исчезновения из микробного ценоза артробактера (*Arthrobacter globiformis*). Этот вид относится к широко распространенным почвенным бактериям; он участвует в ряде этапов круговорота углерода и азота в почве [36], поэтому снижение его численности следует считать негативным последствием воздействия изучаемых гербицидов на микробный ценоз почвы.

В то же время отмечено увеличение количества в составе микробного ценоза почвы актиномицетов-родококков (*Rhodococcus rhodochrous*) и стрептомицетов (*Streptomyces sp.*), бактерий – аэробных микрококков (*Micrococcus sp.*), анаэробных (*Bifidobacterium sp.*, *Butyrivibrio sp.*, *Propionibacterium sp.*). В варианте с применением “Либерти” отмечено уменьшение численности грибов в почвенных образцах [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из представленных данных, при многолетнем систематическом применении указанных фосфорсодержащих гербицидов происходит достоверное увеличение в дерново-подзолистой почве общей численности микроорганизмов за счет значительного увеличения количества в ней родококков, микрококков и некоторых анаэробных видов бактерий. Отсюда можно сделать вывод, что фосфорорганическая основа изучаемых гербицидов является биоразлагаемой аэробно-анаэробным консорциумом почвенных микро-

организмов и может подвергаться трансформации, благодаря чему увеличивается общее число микроорганизмов и изменяется структура микробного сообщества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fest C., Schmidt K.J.* Organophosphorus pesticides. Springer-Verlag. Berlin, 1982. 126 s.
2. *Hilderbrand R.L., Henderson T.O.* Phosphonic acids in nature. In The role of phosphonates in living systems. Ed R.I. Hilderbrand. C.R.C. Press. Inc. Boca Raton, Florida, 1983. ISBN 0-84935-724-1 P. 5-30.
3. *Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A.* Glyphosate a Unique Global Herbicide. American Chemical Society, Washington D.C., 1997. 121 p.
4. *Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н.* Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985. 352 с.
5. *Veiga F., Zapata J.M., Marcos M.L.F., Alvarez E.* Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain // *Sci. Total Environ.* 2001. V. 271. № (1-3). 135-144.
6. *Jaworski E.G.* Mode of action of N-phosphonomethylglycine: inhibition of aromatic amino acid biosynthesis // *Agric. Food Chem.* 1972. V. 20. P. 195-198.
7. *Wauchope R.D., Buttler T.M., Hornsby A.G., Augustijn-Beckers P.W.M., Burt J.P.* The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making Rev // *Environ Contam Toxicol.* 1992. V. 123. P. 1-155.
8. *Rueppel M., Brightwell B., Schaefer J., Marcel J.* Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water // *J. Agric. Food Chem.* 1977. V. 25. P. 517-528.
9. *Cheah U.B., Kirkwood R.C., Lum K.Y.* Degradation of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils // *J. Agric. Food Chem.* 1998. V. 46. № 3. P. 1217-1223.
10. *Eberbach P.* Applying non-steady-state compartmental analysis to investigate the simultaneous degradation of soluble and sorbed glyphosate (N-(phosphonomethyl)glycine) in four soils // *Pest. Sci.* V. 52. № 3. 229-240.
11. *Thompson D.G., Pitt D.G., Buscarini T.M., Staznik B., Thomas D.R.* Comparative fate of glyphosate and triclopyr herbicides in the forest floor and mineral soil of an Acadian forest regeneration site // *Canad. J. Forest research-revue Canadienne de recherche forestiere* 2000. V. 30. № 11. P. 1808-1816.
12. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории РФ. М.: Изд-во Агрорус, 2006. 15 с.
13. *Biederbeck V.O., Campbell C.A., Hunter J.H.* Tillage effects on soil microbial and biochemical characteristics in a fallow-wheat rotation in a Dark Brown soil // *Canad. J. soil sci.* 1997. V. 77. № 2. P. 309-316.
14. *Bromilow R.H., Evans A.A., Nicholls P.H., Todd A.D., Briggs G.G.* The effect on soil fertility of repeated applications of pesticides over 20 years // *Pest. sci.* 1996. V. 48. № 1. P. 63-72.
15. *Zaranyika M.F., Nyandoro M.G.* Degradation of glyphosate in the aquatic environment: an enzymic kinetic model that takes into account microbial degradation of both free and colloidal (or sediment) particle adsorbed glyphosate // *J. Agric. Food Chem.* 1993. V. 41. P. 838-842.
16. *Tomlin C.* The Pesticide Manual. Cambridge CB4 WF: The Royal Society of Chemistry, 1994. P. 541-542.
17. *Ravelin P., Liegeois M.H., Chevallier D., Tissut M.* Soil thin-layer chromatography and pesticide mobility through soil microstructures - New technical approach // *Journal of chromatography* 1999. V. 864. № 1. P. 145-154.
18. *Glass R.* Adsorption of glyphosate in soil and clay minerals // *J. Agric. Food Chem.* 1987. V. 35. P. 497-500.
19. *Gimsing A.L., Borggaard O.K.* Effect of phosphate on the adsorption of glyphosate on soils, clay minerals and oxides // *Inter. j. Environ. Analitic. Chem.* 2002. V. 82 № 8-9. P. 545-552.
20. *Kogan M., Metz A., Ortega.* Adsorption of glyphosate in Chilean soils and its relationship with unoccupied phosphate binding sites // *Pesquisa agropecuaria Brasileira.* 2003. V. 38. № 4. P. 513-519.
21. *Yu Y., Zhou Q.X.* Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils // *Chemosphere.* 2005. V. 58. № 6 P. 811-816.
22. *Morillo E., Undabeytia T., Maqueda C., Ramos A.* Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition // *Chemosphere.* 2000. V. 40. № 1. P. 103-107.
23. *Piccolo A., Celano G., Conte P.* Adsorption of glyphosate by humic substances // *J. Agric. Food Chem.* 1996. V. 44. P. 2242-2246.
24. *Sprankle P., Meggit W., Penner D.* Rapid inactivation of glyphosate in the soil // *Weed Sci.* 1975. V. 23. P. 224-228.
25. *Gimsing A.L., Borggaard O.K.* Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides // *Clay minerals.* 2002. V. 37. № 3. P. 509-515.
26. *Gerritse R.G., Beltran J., Hernandez F.* Adsorption of atrazine, simazine, and glyphosate in soils of the Gnangara Mound, Western Australia // *Australian j. soil research.* 1996. V. 34. № 4. P. 599-607.
27. *Piccolo A., Celano G., Arienzo M., Mirabella A.* Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils // *Journal of environmental science and health part B-pesticides food contaminated and agricultural wastes* 1994. V. 29. № 6. P. 1105-1115.
28. *Salazar L.C., Appleby A.P.* Herbicidal activity of glyphosate in soil // *Weed Sci.* 1982. V. 30. P. 463-466.
29. *Piccolo A., Celano G.* Hydrogen-bonding interactions between the herbicide glyphosate and water-soluble humic substances // *Environ. Toxicol. Chem.* 1994. V. 13. № 11. P. 1737-1741.
30. *McConnell J.S., Hossner L.R.* pH-dependent adsorption isotherms of glyphosate // *J. Agric. Food Chem.* 1985. V. 33. № 6. P. 1075-1078.

31. *Torstensson L.* Behavior of glyphosate in soils and its degradation. In: Grossbard E, Atkinson D, editors. The herbicide glyphosate. London: Butterworths, 1985. P. 137–149.
32. *Carlisle S.M., Trevors J.T.* Glyphosate in the environment // *Water Air Soil Pollution*. 1988. V. 39. P. 409–420.
33. *Celia M., Esmeralda M., Tomas U., Francisco M.* Adsorption of glyphosate and Cu (II) on a natural fulvic acid complex: mutual influence // *Chemosphere*. 1998. V. 37. P. 1063–1072.
34. *Sprankle P., Meggit W., Penner D.* Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in soil // *Weed Science*. 1975. V. 23. P. 229–234.
35. *Crisanto T., Sanchez-Martin M.J., Sanchez-Camazano M.* Mobility of pesticides in soils. Influence of soil properties and pesticide structure // *Toxicol Environ Chem*. 1994. V. 45. P. 97–104.
36. *Mc Nabb A., Shuttleworth R., Behme R.* e.a. Fatty acid characterization of rapidly growing pathogenic aerobic actinomycetes as a means of identification // *J. Clin. Microbiol.* 1997. V. 35. P. 361–368.
37. *Спиридонов Ю.Я., Ларина Г.Е., Протасова Л.Д., Верховицева Н.В., Степанов А.Л.* Опыт многолетнего применения производных глифосата и глюфосината в эоценозе парового поля // *Вестник защиты растений*. 2006. № 2. С. 3–14.

Studying the Effect of Glyphosphate Herbicides on an Agrocenosis

M. G. Zharikov and Yu. Ya. Spiridonov

Research Institute of Phytopathology, Russian Academy of Agricultural Sciences

Bolshie Vyazemy, Odintsovo raion, Moscow oblast, 143050 Russia,

E-mail: spiridonov@vniif.rosmail.com

Literature data on the migration, sorption, and detoxification of glyphosphate under different climatic conditions were reviewed. The effect of toxic residual glyphosphate (glufosinate) herbicides on the agrocenoses of a fallow field in the Moscow region was studied in a field experiment.