

УДК 631.4

UDC 631.4

04.00.00 Геолого-минералогические науки

Geology

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ И
МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИИ
ПАКЛОБУТРАЗОЛА В ПОЧВЕ**

**EXPERIMENTAL RESEARCH AND
MODELING OF PACLOBUTRAZOL
MIGRATION IN SOIL**

Астайкина Анжелика Анатольевна
*Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
e-mail: astaikina-anzhel@mail.ru

Astaykina Anzhelika Anatolyevna
Moscow State University, Moscow, Russia
e-mail: astaikina-anzhel@mail.ru

Колупаева Виктория Николаевна
к.б.н.

Kolupaeva Victoria Nikolaevna
Cand.Biol.Sci.

Горбатов Виктор Сергеевич
к.б.н.
ФГБНУ ВНИИФ, р.п. Большие Вяземы, Россия

Gorbatov Victor Sergeevich
Cand.Biol.Sci.
*Russian Research Institute for Phytopathology,
Bolshye Vyazyomy, Russia*

Работа посвящена изучению миграции паклобутразола в дерново-подзолистых почвах. По данным полевого эксперимента миграция пестицида была ограничена глубиной 5 см. В лизиметрических водах паклобутразол был обнаружен на 11 сутки с момента внесения, хотя пестицид относится к среднеподвижным действующим веществам. Лизиметрический эксперимент показал, что существует риск появления паклобутразола в грунтовых водах при применении на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах. Прогноз с помощью математических моделей PEARL и MACRO предсказал миграцию паклобутразола в почве до 18 см. Модель MACRO 5.2 показала появление пестицида в стоке в концентрациях в несколько раз меньших данных эксперимента

In this study, we have investigated the migration of paclobutrazol in the sod-podzolics soils. The migration of pesticide was restricted with 5 cm in the field study. Paclobutrazol was found in 11 days after application in the lysimeter's water samples, though the pesticide is moderately mobile. The lysimeter study showed that the risk of ground water contamination would exist if application of paclobutrazol was on the sod-podzolics medium loamy soils. The modeling by PEARL 4.4.4 and MACRO 5.2 simulated the migration of paclobutrazol until 18 cm in the soil. MACRO was able to predict the leaching of pesticide. The simulated paclobutrazol losses by leaching were consistently lower than the observed

Ключевые слова: ПЕСТИЦИДЫ,
МОДЕЛИРОВАНИЕ, PEARL, MACRO,
ПРЕИМУЩЕСТВЕННЫЕ ПОТОКИ В ПОЧВАХ,
СУММАРНЫЙ СТОК

Keywords: PESTICIDES, MODELING, PEARL,
MACRO, PREFERENTIAL FLOW IN SOILS,
ACCUMULATED PERCOLATION

Известно, что с каждым годом мировой объем производства пестицидов неуклонно возрастает. Только в Российской Федерации по состоянию на 2014 год оборот рынка пестицидов составил 1,3 млрд. долларов США. Попадая в окружающую среду, они, как объекты чужеродной природы, могут приводить к неблагоприятным последствиям. Всем известен печальный пример массового использования инсектицида ДДТ в XX веке. В настоящее время, среди зарегистрированных

действующих веществ пестицидов едва найдутся вещества, относящиеся к первому классу опасности. Это стало возможным благодаря системе национальной регистрации пестицидов, которая ставит барьер к доступу на рынок недостаточно изученных и некачественных средств защиты растений. Регистрация пестицидов в значительной степени позволяет гарантировать отсутствие негативных последствий применения пестицидов путем их всестороннего изучения.

Целью данной работы было изучить миграцию нового для российского рынка пестицида паклобутразола в дерново-подзолистой почве в лизиметрическом эксперименте и сравнить результаты опытов с прогнозом по моделям PEARL и MACRO.

Объекты и методы исследования

Паклобутразол – регулятор роста растений и фунгицид, предназначенный для борьбы с альтернариозом, фомозом и мучнистой росой в посевах рапса. По физико-химическим показателям паклобутразол относится к нелетучим действующим веществам. По классификации стойкости фунгицид относится к стойким действующим веществам: $DT_{50}=21,7-618$ суток ($DT_{50(\text{геом.ср.лаб.})}=120$ суток). По классификации подвижности паклобутразол относится к среднеподвижным действующим веществам: $K_{\text{foc}}=34,7-665,3$ мл/г ($K_{\text{foc(ср.)}}=210,1$ мл/г) (EFSA, 2010).

Полевой и лизиметрический эксперимент проводили на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах, с нормальным строением почвенного профиля (лизиметры 5 и 6) и дерново-подзолистых пылевато-суглинистых почвах р.п. Большие Вяземы, Одинцовского района. В таблице 1 и 2 представлены физико-химические свойства почв.

Таблица 1.- Характеристика дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы (Большой лизиметр)

Горизонт	Глубина, см	Песок (0,05-2,0 мм), %	Пыль (0,002-0,05мм), %	Глина (<0,002 мм), %	ρ_b^* , кг/м ³	pH _{водн.}	C _{орг} ** , %	Kф***, м/сут [4]
A _{пах}	0-20	5,3	89,7	5,0	1280	5,81	2,18	0,70
A ₂	20-35	4,1	88,8	7,1	1450	5,73	0,77	0,54
B ₁	35-60	5,9	89,8	4,3	1490	5,73	0,65	0,36
B ₂	60-120	7,6	86,2	6,2	1500	4,50	0,60	0,18
B ₃	120-150	18,4	75,5	6,1	1560	4,50	0,81	0,08

Таблица 2.-Характеристика дерново-подзолистой почвы

Горизонт	Глубина, см	Песок (0,05-2,0 мм), %	Пыль, (0,002-0,05 мм), %	Глина, (< 0,002 мм), %	ρ_b^* , кг/м ³	pH _{водн.}	C _{орг} ** , %	Kф***, м/сут
A _{пах}	0-20	13	75	12	1200	6,0	1,5	0,14
A ₂	20-30	11	78	11	1400	5,5	0,5	0,14
A ₂ B	30-50	10	74	16	1600	5,0	0,3	0,14
B ₁	50-70	35	37	28	1600	5,0	0,2	0,14
B ₂	70-90	35	37	28	1600	5,0	0,2	0,14
C	90-200	49	34	17	1600	5,6	0,0	0,22

* ρ_b – плотность почвы,

** Сорг – содержание органического углерода,

*** Kф – коэффициент фильтрации

Для прогноза концентраций паклобутразола в почве и грунтовых водах использовали математические модели PEARL и MACRO.

Модель PEARL – хроматографическая потоковая модель, в которую входит подмодель SWAP для расчетов водного потока и почвенной температуры [3]. Экспериментальным обеспечением гидрофизического блока модели являются основные гидрофизические функции: основная гидрофизическая характеристика (ОГХ), а также функция влагопроводности. Перенос веществ в почве описывается конвективно-дисперсионным уравнением, а динамика разложения – уравнением кинетики первого порядка. Сорбция пестицидов равновесных участков почвы описывается изотермой Фрейндлиха. Сорбция на неравновесных участках - с помощью более сложного кинетического уравнения, учитывающего различие коэффициентов сорбции для равновесных и неравновесных участков [9].

В отличие от модели PEARL, модель MACRO учитывает наличие в почве преимущественных потоков (ПП), возникающих вследствие трещин набухания, усадки и формирования макропор различного происхождения [2]. Водный поток и транспорт вещества в микропорах рассчитываются с использованием уравнения Ричардса и конвективно-дисперсионного уравнения. Поток в макропорах основан на более простом балансовом подходе, когда градиент влажности равен 0. Обмен между двумя доменами (макропорами и микропорами) определяется с помощью эффективного радиуса агрегата [6, 7, 8], который рассчитывается на основании описания структуры и сложения почвенного профиля. Необходимые значения параметров аппроксимации ОГХ и описание почвенной структуры для модели MACRO приведены в таблице 3.

Таблица 3.-Параметры аппроксимации ОГХ дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы (Большой лизиметр) и морфологическое описание структуры для модели MACRO

Слой, см	$Q_r, \text{ м}^3/\text{м}^3$	$Q_s, \text{ м}^3/\text{м}^3$	n	$\alpha, \text{ см}^{-1}$	Класс структуры*	Сложение**	Тип структуры***
0-5	0,0005	0,4850	1,2487	0,0265	средний	умеренная	зернистая
5-10	0,0005	0,4850	1,2487	0,0265	средний	умеренная	зернистая
10-20	0,0005	0,4850	1,2487	0,0265	средний	умеренная	зернистая
20-40	0,0001	0,4360	1,0195	0,0269	средний	умеренная	пластинчатая
40-60	0,0004	0,4253	1,2619	0,0191	средний	умеренная	призматическая
60-80	0,0007	0,4355	1,2568	0,0215	грубый	умеренная	призматическая
80-100	0,0001	0,4271	1,2601	0,018	грубый	умеренная	блочная

*класс структуры выделяется по средним размерам индивидуальных агрегатов:

** Сложение (качество структуры) выделяется по степени оструктуренности: умеренная структура, хорошо оформленные различимые агрегаты, умеренно прочные и почти не видимые в ненарушенном состоянии; при нарушении почва распадается на много целых агрегатов, немного разломанных агрегатов и мало неагрегированного материала;

***тип структуры выделяется по форме агрегатов:зернистая; пластинчатая; блочная; призматическая

Входные данные модели PEARL отличаются от входных данных модели MACRO тем, что в характеристиках почвенного профиля отсутствует описание морфологической структуры.

Лизиметры Почвенного стационара МГУ

Для изучения миграции паклобутразола в почве и возможного загрязнения им грунтовых вод использовали Большие лизиметры

Почвенного стационара, которые были построены по проекту Н.А. Качинского в 1960 году. Подробное описание лизиметров представлено в работе Карпачевского Л.О. и Умаровой А.Б. [1].

Лизиметрический эксперимент проводили в течение вегетационного периода 2015 года. В июне месяце на поверхность лизиметров внесли паклобутразол с помощью опрыскивателя в дозах 0,125 кг/га и 1,0 кг/га по действующему веществу, что составляет рекомендованную и увеличенную в 8 раз норму применения. Отбор почвенных образцов проводили в день обработки и на 123 сутки после обработки. Лизиметрические воды отбирали по мере заполнения мерных сосудов вплоть до наступления морозного периода.

Методика проведения полевого опыта

Разложение и миграцию паклобутразола экспериментально изучали на опытном поле в ФГБНУ ВНИИФ (Московская область, Одинцовский район) с использованием техники полевого колоночного опыта. Методика полевого колоночного опыта позволяет точно дозировать количество внесенного в почву пестицида и исключает его поверхностный смыв, что дает возможность более корректно оценить показатели деградации и миграции действующего вещества в почве.

Предварительно отобрали смешанный образец почвы с глубины 0-10 см на участке, где предполагалось проводить опыт. Почву высушивали до воздушно-сухого состояния, размалывали на мельнице и пропускали через сито с диаметром отверстий 1 мм. В одноразовые парафиновые стаканчики брали навески почвы по 50 г, которые обрабатывали водным раствором препаративной формы паклобутразола с нормой применения 1 л/га (0,5 л/га x 2 обработки) с учетом площади поперечного сечения трубы (диаметр - 100 мм). Обработанную почву в стаканчиках тщательно перемешивали и переносили в полиэтиленовые пакеты (8 x 16 см), два из которых помещали в морозильную камеру до последующего анализа (срок 0 суток).

На типичном ровном участке поля (без растений) в почву с помощью насадки и молотка забивали трубы из полипропилена (с внутренним диаметром 100 мм, длиной 300 мм) таким образом, чтобы над поверхностью почвы оставался край трубы высотой около 1 см. Трубы размещали друг от друга на расстоянии около 2 м. Обработку проводили 8 июня 2015 года. На выровненную поверхность почвы в колонке равномерно насыпали обработанную препаратом навеску почвы, соответствующую рекомендованной дозе 0,125 кг/га по д.в. и слегка ее уплотняли и засыпали сверху 1-2 см слоем необработанной почвы. Пробоотбор проводили по слоям на 0, 7, 14, 28, 56, 84 и 114 сутки после обработки. В указанное время трубы выкапывали с помощью лопаты. В лабораторных условиях с помощью длинного шпателя почвенную колонку разделяли на три слоя по 10 см высотой. Образцы взвешивали, определяли влажность и хранили до анализа в полиэтиленовых пакетах при -18°C .

Методика определения паклобутразола в почве и в воде

Количественное определение содержания паклобутразола в почве и в воде проводили методом капиллярной газожидкостной хроматографии. За основу определения были взяты Методические указания (МУК 4.1.2785-10.4.1 от 24.11.2010 г.) «Определение остаточных количеств паклобутразола в воде, почве, зеленой массе, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии». Метод основан на газохроматографическом определении остаточных количеств паклобутразола на капиллярной колонке с регистрацией вещества на термоионном детекторе (ТИД) после экстракции из почвенных образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем. Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с термоионным детектором

(ТИД). Колонка капиллярная ZB-1 (30,0 м*0,32 мм*0,25 мкм). Выход паклобутразола на уровне 0,10 мг/кг (86,7%) в дерново-подзолистой почве.

Результаты и их обсуждение

По данным лизиметрического эксперимента были получены концентрации паклобутразола в стоке из почв. На рисунке 1 представлена динамика содержания пестицида в лизиметрических водах.

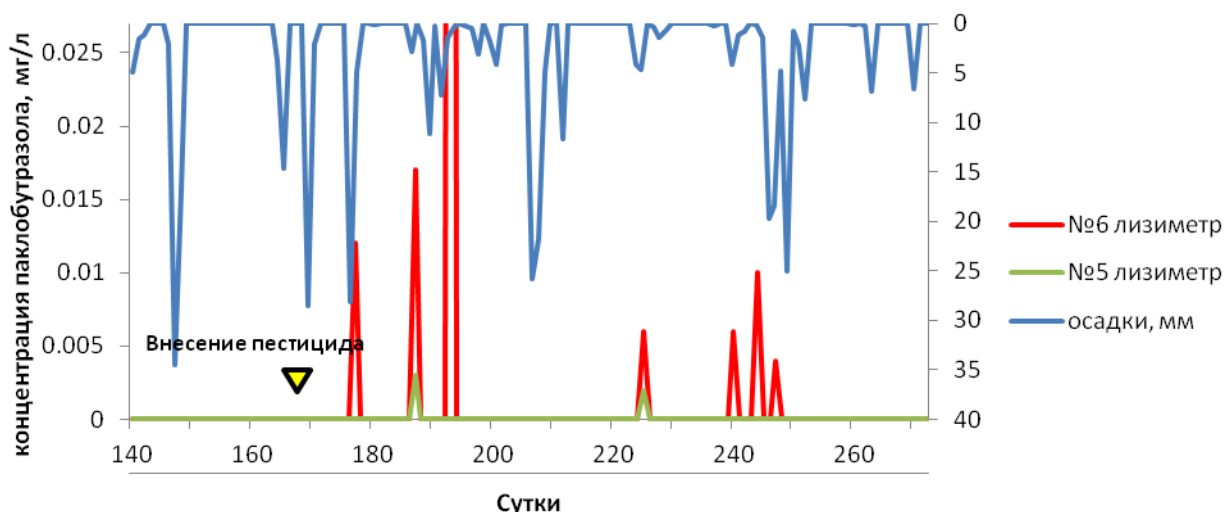


Рис.1 Динамика содержания паклобутразола в лизиметрических водах

Обнаружение паклобутразола совпадало с периодом интенсивных осадков, за 14 суток после обработки выпало 76,3 мм осадков, за 30 суток – 101,6 мм. В одном лизиметре (с меньшей дозой применения) паклобутразол в стоке был обнаружен дважды, в другом лизиметре – более 6-ти раз. Максимальная концентрация пестицида в лизиметрической воде наблюдалась в период обильных дождей на 27 сутки после обработки и составила 0,261 мг/л. Суммарный вынос паклобутразола с лизиметрическими водами составил 0,01% в первом лизиметре и 0,2% во втором от внесенного количества (111 мг и 217 мг соответственно). Остаточное количество паклобутразола в почве в конце вегетационного сезона в лизиметрах составило 0,10% от внесенного количества (217 мг в 6 лизиметре). Полученные данные подтверждают потенциальную возможность попадания паклобутразола в грунтовые воды при

применении на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах, в которых вещества могут мигрировать с быстрыми преимущественными потоками.

В отличие от лизиметрического эксперимента, где пестицид был обнаружен в стоке на глубине 175 см, в полевом колоночном эксперименте миграция паклобутразола в почве была ограничена 5 см. Данные о содержании паклобутразола (мг/кг) в образцах дерново-подзолистой почвы и его количестве (запасе) в слоях почвенных колонок (мг) приведены в таблице 4.

Таблица 4.-Результаты определения паклобутразола в дерново-подзолистой почве (Московская обл.)

Дата пробоотбора	Время после обработки, сут.	Слой почвы, см	Вес слоя почвы, кг	Содержание паклобутразола, мг/кг	Количество паклобутразола в слое, мг	% от внесенного количества паклобутразола
08.06.15г.	0	–	0,050*	1,980	0,099	100,0
15.06.15г.	7	0-10	0,906	0,113	0,102	103,0
22.06.15г.	14	0-5	0,456	0,257	0,117	118,2
06.07.15г.	28	0-5	0,625	0,135	0,084	84,8
03.08.15г.	56	0-5	0,510	0,130	0,066	66,7
31.08.15г.	84	0-5	0,577	0,113	0,065	65,7
30.09.15г.	114	0-5	0,702	0,040	0,028	28,3

* – навеска почвы, обработанная в лаборатории

По данным полевого колоночного эксперимента остаточное количество паклобутразола в почве в конце вегетационного сезона составило 28,30%.

По данным моделирования с помощью моделей PEARL и MACRO были получены динамики остаточных количеств паклобутразола в профиле дерново-подзолистой почвы. Во входных данных обеих моделей использовали период полураспада паклобутразола по данным полевого эксперимента ($DT_{50}=85$ суток), усредненный коэффициент сорбции из обзора Европейского Агентства по Продовольственной Безопасности EFSA и метеоданные Обсерватории МГУ за 2015 год. На рисунке 2

представлена динамика содержания паклобутразола в дерново-подзолистой почве.

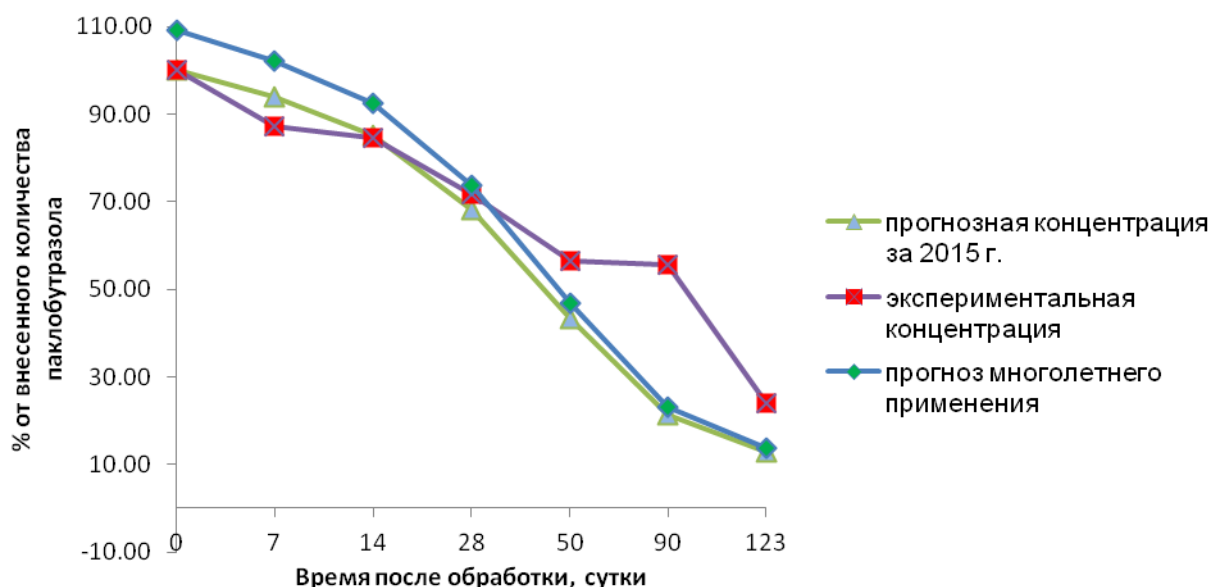


Рис.2 Динамика содержания паклобутразола в дерново-подзолистой почве (прогнозные данные и данные эксперимента)

Модели PEARL 4.4.4 и MACRO 5.2 предсказали миграцию паклобутразола в почвах до глубины 18 см в количествах ниже предела обнаружения аналитического метода.

Сравнение прогнозных и экспериментальных данных показало, что остаточное количество паклобутразола на конец вегетационного периода в полевом эксперименте составило 28,30%, что оказалось выше на 18% чем рассчитанное при помощи модели. Однако качественная оценка показала, что прогнозируемые динамики содержания пестицида близки для обоих случаев, коэффициент корреляции равен 0,95.

Помимо настройки моделей PEARL 4.4.4 и MACRO 5.2 по физико-химическим свойствам пестицида (период полураспада, коэффициент сорбции) необходима проверка работы моделей по водному стоку и настройка по параметрам ОГХ дерново-подзолистой почвы. Данные по суммарному стоку из профиля дерново-подзолистой почвы приведены на рисунке 3.

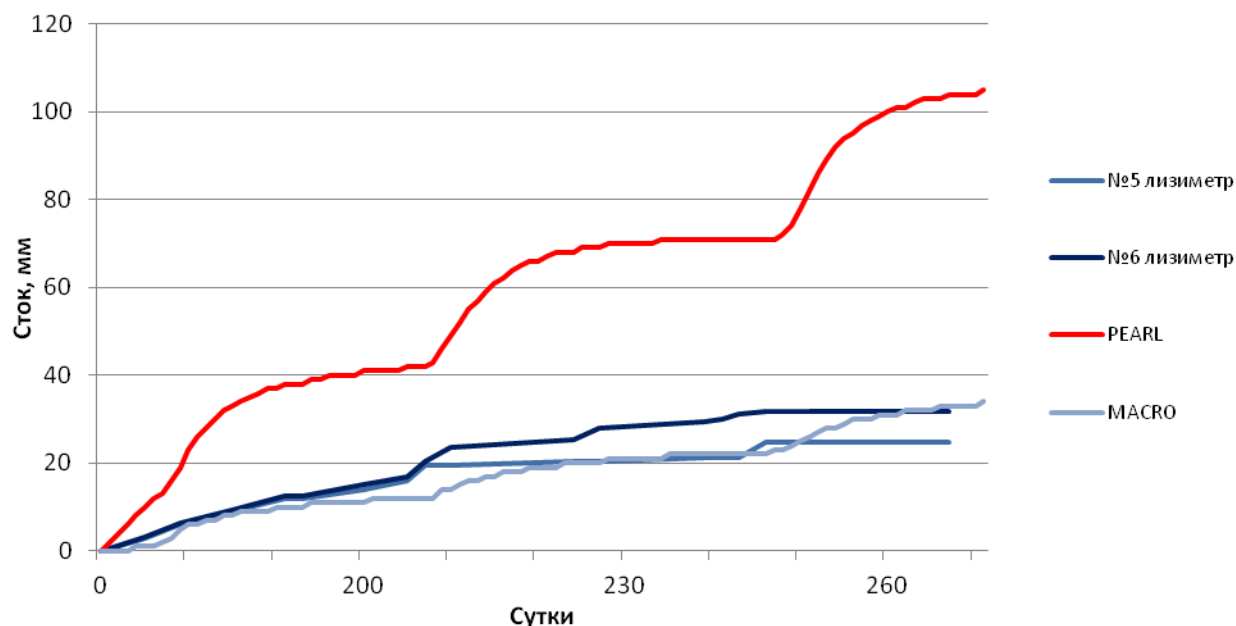


Рис.3 Суммарный сток из профиля дерново-подзолистой почвы

В результате, суммарный сток, рассчитанный моделью PEARL 4.4.4, в 3 раза был выше реально измеренного в лизиметрах, а сток, полученный с помощью модели MACRO, оказался близким по значениям к экспериментальному стоку. Хотя и в том и в другом случае для настройки водного блока моделей использовали одни и те же параметры аппроксимации ОГХ.

Модель PEARL 4.4.4 не прогнозировала наличие паклобутразола в стоке из профиля дерново-подзолистой почвы при однократном, что соответствует условиям эксперимента, и ежегодном внесении. Модель MACRO 5.2 предсказала появление паклобутразола в стоке на 11 сутки после даты внесения и в периоды, аналогичные данным эксперимента, в концентрациях в несколько раз меньших.

Выводы

Изучение миграции паклобутразола в почве на основе лизиметрического эксперимента показало что, хотя пестицид относится к среднеподвижным действующим веществам, он может попадать в грунтовые воды при применении на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах.

По данным полевого колоночного эксперимента миграция паклобутразола была ограничена 5 см и остаточное количество пестицида в почве в конце вегетационного сезона составило 28,30%.

Модели PEARL 4.4.4 и MACRO 5.2 предсказали миграцию паклобутразола в почвах до глубины 18 см. Возможно, это связано с использованием коэффициента сорбции K_{foc} из базы данных. Для повышения точности прогноза следует определить значение коэффициента сорбции в почвах лизиметра.

Сравнение экспериментальных и прогнозных данных показало, что прогнозируемые динамики содержания пестицида близки для обоих случаев, коэффициент корреляции равен 0,95.

Из двух моделей, только модель MACRO 5.2 спрогнозировала появление паклобутразола в стоке из профиля дерново-подзолистой почвы в концентрациях в несколько раз меньших, чем данные эксперимента.

Список литературы

1. Карпачевский Л.О., Умарова А.Б. Большие лизиметры Почвенного стационара МГУ // Агрохимический вестник. 2003. № 2. С. 5-6.
2. Кокорева А.А. Экспериментальное исследование и математическое моделирование миграции имидаклоприда в дерново-подзолистых почвах. Дисс....канд. биол. наук. М.2009.
3. Колупаева В.Н., Горбатов В.С. Компьютерное моделирование для оценки риска миграции пестицидов в грунтовые воды. Агрохимия, 2011, №6, с. 88-96.
4. Умарова А.Б. Почвенно-экологический мониторинг процессов переноса воды и веществ в модельных дерново-подзолистых почвах в условиях многолетнего лизиметрического опыта. Дисс....канд. биол. наук. М.1995.
5. EFSA. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance paclobutrazol, Parma, Italy, 2010.
6. Jarvis N. J. MACRO-a model of water movement and solute transport in macroporous soils // Reports and Dissertations no. 9, Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden. 1991. 58 p.
7. Jarvis N. J. The implications of preferential flow for the use of simulation models in the registration process // Proceedings of the 5th International Workshop, Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects, (eds.) A. Copin, G. Houins, L. Pussemier, J. F. Salombier, Brussels. 1995. Pp. 464-469.
8. Jarvis N.J. The MACRO model (Version 3.1). Technical description and sample simulations // Reports and Dissert. 19, Dept. Soil Sci., Swedish Univ. Agric. Sci., Uppsala, Sweden. 1994. 51 p.

9. Scorza R.P.J., Boesten J.J.T.I., Simulation of pesticide leaching in a cracking clay soil with the PEARL model // Society of Chemical Industry. 2005. Pp. 432-448.

References

1. Karpachevskij L.O., Umarova A.B. Bol'shie lizimetry Pochvennogo stacionara MGU // Agrohimicheskij vestnik. 2003. № 2. S. 5-6.
2. Kokoreva A.A. Jeksperimental'noe issledovanie i matematicheskoe modelirovanie migracii imidakloprida v dernovo-podzolistyh pochvah. Diss....kand. biol. nauk. M.2009.
3. Kolupaeva V.N., Gorbatov V.S. Komp'juternoe modelirovanie dlja ocenki riska migracii pesticidov v gruntovye vody. Agrohimija, 2011, №6, s. 88-96.
4. Umarova A.B. Pochvenno-jekologicheskij monitoring processov perenosa vody i veshhestv v model'nyh dernovo-podzolistyh pochvah v uslovijah mnogoletnego lizimetricheskogo opyta. Diss....kand. biol. nauk. M.1995.
5. EFSA. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance paclobutrazol, Parma, Italy, 2010.
6. Jarvis N. J. MACRO-a model of water movement and solute transport in macroporous soils // Reports and Dissertations no. 9, Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden. 1991. 58 p.
7. Jarvis N. J. The implications of preferential flow for the use of simulation models in the registration process // Proceedings of the 5th International Workshop, Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects, (eds.) A. Copin, G. Houins, L. Pussemier, J. F. Salombier, Brussels. 1995. Pp. 464-469.
8. Jarvis N.J. The MACRO model (Version 3.1). Technical description and sample simulations // Reports and Dissert. 19, Dept. Soil Sci., Swedish Univ. Agric. Sci., Uppsala, Sweden. 1994. 51 p.
9. Scorza R.P.J., Boesten J.J.T.I., Simulation of pesticide leaching in a cracking clay soil with the PEARL model // Society of Chemical Industry. 2005. Pp. 432-448.