

APPRAISING APPROACH TO THE EVALUATION OF SOIL AND ECOLOGICAL
SITUATION OF TECHNOGENIC LANDSCAPES OF SIBERIA (ANTHRACITE MINES,
BROWN COAL FIELDS)

Hossen I.N., Kulizhsky S.P., Danilova E.B., Sokolov D.A.

Key words: embryozems, surface coal mines, soil density, concentration of finely dispersed fractions, carbon of pedogenic organic substances, ball-bonitet

Abstract The article explores the evaluation of factors that restrict the recovery rate of soil in technogenic landscapes that are represented by Siberian anthracite mines and brown coal fields aged 30 years. Regardless similar climate condition, the soil status is not the same at the observed banks. This is revealed in the formation of mosaic soil that shows different environmental conditions of the fields. The authors point out that the main conditions that restrict the recovery of soil and environmental functions in technogenic landscapes are carbon pedogenic organic substances in soil formation on the soft sediments and concentration of finely dispersed fractions on the dense rocks. The authors calculated ball-bonitet of the investigated soil and plots on the basis of quantitative evaluation of soil properties. The article shows the relation between the degree of metamorphization of initial rocks and conditions of soil formation and soil and environmental condition that take place in technogenic landscape.

УДК 631.4:631.95

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИАНТРАНИЛИПРОЛА
В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

В. Н. Колупаева, кандидат биологических наук

В. С. Горбатов, кандидат биологических наук

И. В. Нюхина, инженер

Всероссийский НИИ фитопатологии

E-mail: v.kolupaeva@vniif.ru

Ключевые слова: пестициды, разложение, период полураспада, почва, грунтовые воды, уравнения аппроксимации динамики разложения, математические модели поведения пестицидов, стандартные сценарии входных данных

Реферат. Изучено разложение циантранилипрола в дерново-подзолистой почве в контролируемых лабораторных условиях. Кривая динамики деградации инсектицида, полученная в эксперименте, свидетельствует о двухступенчатом характере процесса – быстрое разложение сразу после внесения циантранилипрола сменяется заметным замедлением скорости. Использование уравнений Густавсона и Хольдена и биэкспоненциального значительно повышает точность описания динамики разложения по сравнению с экспоненциальной зависимостью, о чем свидетельствуют значения статистических параметров. Моделирование поведения циантранилипрола в условиях Московской области с помощью компьютерной модели PEARL и стандартных сценариев входных данных сельскохозяйственных регионов РФ показало, что пестицид способен мигрировать в грунтовые воды, прогнозные концентрации в стоке составили от 0,33 до 15,69 мкг/л в зависимости от способа описания деградации и длительности применения пестицида. Эта работа показала, что когда разложение отличается от кинетики первого порядка, использование нелинейных уравнений деградации является важным для прогноза остаточных количеств пестицидов в почвах и грунтовых водах. Использование биэкспоненциального уравнения для описания разложения циантранилипрола приводило к повышению расчетных концентраций в водном стоке на глубине 1 м и в почве в 8–10 и в 1,5–3 раза соответственно.

Циантранилипрол – действующее вещество, обладающее инсектицидной активностью для широкого спектра сельскохозяйственных культур – является эффективным средством против многих вредителей (белокрылки, трипсов, тлей и дрозophil) и в настоящее время проходит испытания для получения разрешения на использование в ЕС и РФ.

Важным показателем, определяющим поведение любого пестицида в почве и сопредельных средах, является скорость его разложения. Параметры скорости деградации используют для установления класса стойкости соединений, при принятии решений о необходимости испытаний пестицида в полевых условиях при регистрации, при параметризации математических моделей поведения пестицидов в окружающей среде. Так, ошибки в определении DT_{50} приводят к серьезным погрешностям определения прогнозных значений концентраций пестицидов в объектах окружающей среды. Точность определения показателей разложения зависит не только от качества полученных экспериментальных данных, но также от уравнений и способов, используемых для описания экспериментальной кривой разложения. Например, известны случаи, когда быстрое разложение вначале сменяется замедлением впоследствии, и для более корректного описания процесса разложения следует использовать уравнения, отличные от экспоненциального [1].

Поскольку циантранилипрол является новым действующим веществом, то статей, посвященных его поведению в объектах окружающей среды, немного. Известно, что роль фотолиза в разложении циантранилипрола на поверхности почвы невелика [2], скорость разложения в воде возрастает с увеличением pH [3], период полуразложения в почвах в полевых условиях варьирует от 9,2 до 20,8 суток и скорость разложения повышается при увеличении количества осадков [4]. Согласно данным обзора Европейского агентства по продовольственной безопасности, период полуразложения циантранилипрола в лабораторных исследованиях варьирует от 9 до 92 суток (среднее значение равно 34 суткам), в полевых – от 10 до 44 суток (среднее значение – 32), причем скорость разложения снижается с уменьшением pH почвы [5]. В обзоре также отмечается, что разложение циантранилипрола характеризуется двухступенчатостью, т.е. быстрым разложением сразу после внесения с по-

следующим замедлением скорости деградации, поэтому для аппроксимации экспериментальных данных используются уравнения, отличные от уравнения первого порядка.

Цель работы – изучить разложение нового инсектицида циантранилипрола в дерново-подзолистой почве в стандартных лабораторных условиях; по результатам проведенного эксперимента рассчитать параметры разложения пестицида по уравнениям кинетики первого порядка и двухступенчатого разложения; использовать полученные параметры для прогноза концентраций циантранилипрола в почве и стоке грунтовых вод с помощью компьютерной модели PEARL в условиях Московской области в случае однократного и ежегодного в течение 20 лет его использования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пестицид. В опыте был использован инсектицид циантранилипрол, который характеризуется высокой растворимостью в воде – 14,2 мг/л; низкой летучестью – давление пара равно $5,13 \times 10^{-12}$ мПа; стойкостью в почвах от низкой до высокой – DT_{50} в лабораторных опытах варьирует от 8,7 до 91,9, в полевых – от 16,9 до 51,3 суток; умеренной сорбционной способностью – K_{oc} 157–361 [6].

Почва. Была использована типичная для Нечёрнозёмной зоны России дерново-подзолистая почва, образец был взят с пахотного горизонта почвы опытного хозяйства ФГБНУ ВНИИФ. Характеристика почвы:

Гранулометрический состав, %	
песок	13
пыль	75
глина	12
ОС/ОМ, %	1,5/2,6
pH	5,6
Плотность, кг/м ³	1200

Лабораторный инкубационный опыт. В полиэтиленовые пакеты размером 7×14 см² насыпали 50 г воздушно-сухой почвы, обработанной препаратом, содержащим циантранилипрол в дозе, соответствующей 2 кг/га по действующему веществу, что является пятикратной дозой по сравнению с рекомендуемой, а затем увлажняли до уровня, соответствующего 60% предельной полевой влагоёмкости (ППВ). Пакет запаивали

и помещали в стандартные условия с температурой воздуха 20°C. Через выбранные промежутки времени 2 пакета (двукратная повторность) извлекали из термостата и определяли остаточные количества циантринилипрола в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Сроки отбора проб – 0, 7, 14, 28, 60 и 98 суток.

Метод определения циантринилипрола. Определение циантринилипрола в почве проводили в соответствии с методическими указаниями [7]. Метод основан на извлечении циантринилипрола из почвенных проб ацетонитрилом, очистке полученных экстрактов на картриджах Диапак C₈ и Диапак C с последующим определением циантринилипрола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием УФ-детектора. Используемый хроматограф – KNAUER, колонка с обращенной фазой для ВЭЖХ Kromasil 100–5-C₁₈, подвижная фаза – ацетонитрил + 0,1%-й водный раствор уксусной кислоты (50+50 по объему); длина волны УФ-детектора – 265 нм; время удерживания циантринилипрола – 13 мин; предел обнаружения 2,5 мкг/кг, открываемость – 94,0%.

Методы расчета DT_{50} . Существует большое количество кинетических уравнений для описания динамики разложения пестицидов в почве. Наиболее широко используется уравнение первого порядка, характеристики которого приведены в табл. 1. Как правило, для определения

параметров разложения пестицидов по уравнению первого порядка данные по остаточным количествам действующего вещества логарифмируют, затем в программе Excel проводят регрессионный анализ зависимости натурального логарифма концентрации пестицида от времени (срока) с момента наблюдения. В результате получается линейная зависимость между датой с момента внесения и логарифмом концентрации. Угол наклона кривой является константой скорости разложения. Однако при логарифмировании изменяется вес концентраций по сравнению с нетрансформированными значениями [8], т.е. в статистических расчетах вес наименьших концентраций возрастает, что приводит к отличиям в полученных параметрах разложения (DT_{50} и DT_{90}). Чтобы избежать подобного искажения данных, предлагается использовать программу Degkin, которая разработана рабочей группой FOCUS [8], реализована в пакете анализа «Поиск решения» Excel и доступна для скачивания [9].

Этот пакет также позволяет находить коэффициенты уравнений, описывающих двухступенчатый характер процесса разложения, – уравнений Густавсона и Хольдена (FOMC – First-Order Multi-Compartment) [8, 10] и биэкспоненциального (DFOP – Double First-Order in Parallel model) [8, 11], а также параметры разложения – DT_{50} и DT_{90} . Описание этих уравнений приведено в табл. 1.

Таблица 1

Уравнения, используемые для описания разложения пестицидов в почве

Показатели	Уравнение I порядка	Уравнение Густавсона и Хольдена (FOMC)	Биэкспоненциальное уравнение (DFOP)
Характеристика уравнения	Экспоненциальное	Экспоненциальное для множества фаз	Экспоненциальное для 2 фаз
Интегральная форма	$M = M_0 e^{-kt}$	$M = \frac{M_0}{\left(\frac{t}{\beta} + 1\right)^\alpha}$	$M = M_1 e^{-k_1 t} + M_2 e^{-k_2 t}$
Дифференциальная форма	$\frac{dM}{dt} = -kM$	$\frac{dM}{dt} = \frac{\alpha}{\beta} M \left(\frac{t}{\beta} + 1\right)^{-1}$	$\frac{dM}{dt} = -\frac{k_1 q e^{-k_1 t} + k_2 (1-q) e^{-k_2 t}}{q e^{-k_1 t} + (1-q) e^{-k_2 t}} M_0$
Определяемые параметры	k	α, β	k_1, k_2, q

Примечание. M – количество пестицида в момент времени t ; M_0 – количество пестицида в момент времени $t = 0$; k, k_1, k_2 – константы скорости; α, β – параметры, влияющие на форму кривой разложения; q – доля пестицида в части 1.

Следует также отметить, что в случае разложения или исчезновения пестицида в почве или других объектах окружающей среды математические модели призваны дать простое и рациональное описание экспериментальных данных, но ни в какой степени не представляют сложные и многофазные превращения, происходящие с пестицидом. Выбирая ту или иную модель, следует иметь в виду, что чем более сложный тип кинетики выбирается, тем больше параметров определяется и больше экспериментальных точек для анализа требует модель.

Статистические показатели точности описания кривой разложения. Адекватность прогноза оценивали с помощью суммы квадратов отклонений прогнозных значений концентрации пестицида в почве от экспериментальных (1), коэффициента вариации (2) и коэффициента детерминации (3):

$$RSS = \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2 \text{ (residual sum square); (1)}$$

$$SRMSE = \frac{1}{x} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}$$

$$\text{(scaled root mean square error); (2)}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\text{(coefficient of determination), (3)}$$

где x_i и y_i – экспериментальные и прогнозные значения соответственно;

$\bar{x}$ – среднее экспериментальных значений;

n – объем выборки.

Прогнозирование поведения циантранилипрола в почве Московской области. Модель PEARL используется при регистрации средств защиты растений в РФ и ЕС для оценки миграции и разложения пестицидов в почвенном профиле. Потоки воды в почве рассчитываются согласно закону Дарси и уравнению Ричардса. Для определения основных гидрофизических функций используется уравнение Ван-Генухтена. Дegradaция вещества описывается уравнением кинетики первого порядка. Влияние температуры описывается уравнением Аррениуса, влажности – степенной функцией Уолкера. Полагается, что одновременно протекают два типа сорбции: равновесная, которая происходит мгновенно и количество сорбированного вещества определяется уравнением Фрейндлиха, и неравновесная (процесс описывается с помощью уравнения кинетики первого порядка и уравнения Фрейндлиха) [12, 13].

Стандартные сценарии входных данных были разработаны для девяти сельскохозяйственных регионов Российской Федерации и реализованы в качестве входных файлов и базы данных для имитационной модели PEARL [14,15]. Они представляют собой совокупность климатических, почвенных и агрономических условий, характеризующих определенный сельскохозяйственный регион и являющихся набором входных данных для математической модели.

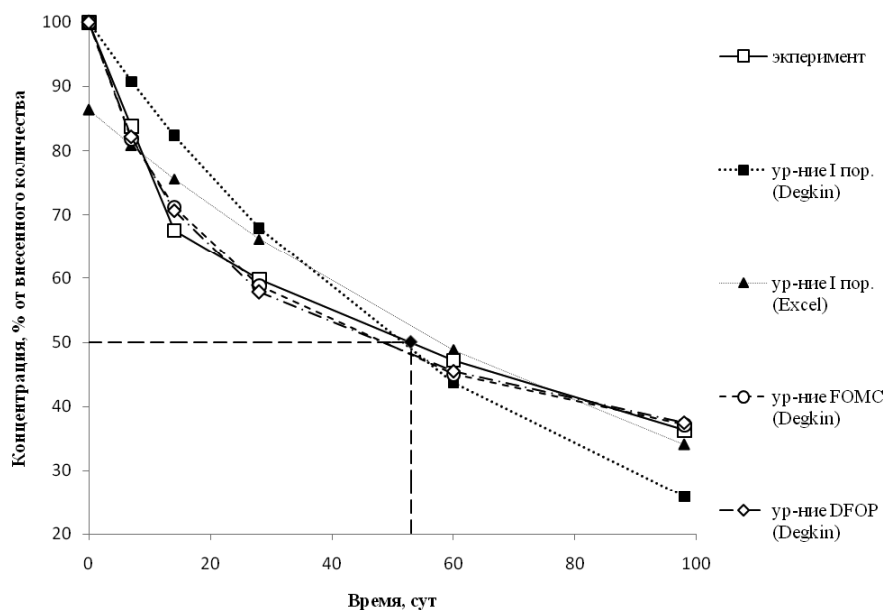
Для моделирования поведения циантранилипрола в почве пестицид вносили 1 июня путем опрыскивания почвы без культуры (пар) в дозе, соответствующей максимально рекомендуемой, однократно и при многолетнем внесении ежегодно в течение 20 лет (с 1995 по 2014 г.). В результате моделирования определяли максимальные и максимальные средневзвешенные годовые концентрации циантранилипрола в водном стоке на глубине 1 м, а также концентрацию пестицида в почве через 1 год после обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение скорости разложения циантранилипрола в лабораторных условиях. На графике представлена экспериментальная кривая разложения циантранилипрола в лабораторных условиях. Как видно из рисунка, определенное графически значение периода полуразложения равно 53 суткам.

Параметры разложения, определенные по уравнению первого порядка с использованием пакетов Excel и Degkin, представлены в табл. 2. Из таблицы следует, что значения периодов полуразложения, рассчитанные по уравнению порядка с логарифмической трансформацией данных (Excel) и с нетрансформированными значениями (Degkin), заметно различаются, что говорит о вкладе логарифмирования в ошибку при расчете параметров деградации пестицидов по линейной регрессии.

На рисунке экспериментальная кривая значительно отличается от прогнозных кривых, рассчитанных по уравнению первого порядка. На графике видно, что в течение двух недель после начала опыта наблюдается быстрое разложение циантранилипрола с последующим замедлением скорости этого процесса. Для того чтобы адекватно описать полученную экспериментально кривую, требуется использовать уравнения, отличные от уравнения первого порядка, например, уравнение Густавсона и Хольдена и биэкспоненциальное [8].



Экспериментальный и расчетные графики динамики разложения циантранилипрола в почве

Таблица 2

Аппроксимация кривой разложения циантранилипрола

Способ аппроксимации	DT ₅₀ , сут	DT ₉₀ , сут	Параметры разложения
Уравнение I порядка (Excel)	73,0	242,5	$k = 0,0946$
Уравнение I порядка (Degkin)	49,9	165,7	$k = 0,0139$
Уравнение Густавсона и Хольдена (Degkin)	45,2	1906,5	$\alpha = 0,460; \beta = 12,860$
Биэкспоненциальное уравнение (Degkin)	45,0	374,0	$k_1 = 0,0720; k_2 = 0,0048; q = 0,4$

Расчет по уравнениям, описывающим нелинейный характер кривой разложения, показал снижение периода разложения 50% циантранилипрола и удлинение периода, необходимого для распада 90% внесенного пестицида (см. табл. 2). Статистические параметры (табл. 3) также подтверждают, что точность описания разложения повышается при использовании уравнений, отличных от уравнения первого порядка. Как видно на рисунке, эти расчетные кривые практически совпадают с экспериментальной. Сравнивая данные уравнения между собой, можно отметить из преимуществ биэкспоненциального уравнения перед уравнением Густавсона и Хольдена то, что оно может превращаться в простую экспоненциальную модель, если скорость разложения в обеих фазах одинакова, а из недостатков – то, что оно имеет на один определяемый параметр больше, что, следовательно, предъявляет более высокие требования к количеству и качеству экспериментальных данных. Биэкспоненциальное уравнение предполагает, что весь пестицид в почве находится в двух фазах (средах, компатментах, отделах, состояниях), не связанных между собой, разложение пестицида

в каждом из которых следует уравнению первого порядка и происходит с разной скоростью.

С чем же связано непостоянство в скорости разложения пестицидов? Скоу [16] предположил, что только пестицид, находящийся в почвенном растворе, доступен разложению. Количество вещества в этой фракции постепенно уменьшается из-за процессов сорбции и диффузии [17]. Это может вызывать снижение скорости разложения на поздних стадиях.

Еще одно предположение связано с тем фактом, что в полевых условиях исчезновение пестицида из почвы сразу после обработки происходит путем испарения и фотоллиза на поверхности почвы. Со временем пестицид перемещается в почву глубже, и эти процессы ослабевают [18], что приводит к снижению скорости разложения. Наконец, в лабораторных опытах по разложению пестицидов микробиологическая активность в течение эксперимента падает в связи со снижением количества питательных веществ [19], что также может приводить к уменьшению скорости деградации. Это влияние, однако, можно устранить, ограничив длительность лабораторных опытов (не более 100 суток) [20].

Таблица 3

Статистический анализ адекватности описания разложения циантринилипрола в почве с помощью математических уравнений

Способ аппроксимации	Сумма квадратов отклонений	Коэффициент вариации	Коэффициент детерминации
Уравнение I порядка (Excel)	873,4	12,07	0,927
Уравнение I порядка (Degkin)	454,5	8,70	0,959
Уравнение Густавсона и Хольдена (Degkin)	23,7	1,99	0,996
Биэкспоненциальное уравнение (Degkin)	20,8	1,86	0,996

Отметим, что полученные в эксперименте значения периода полуразложения попадают в диапазон значений от 8,7 до 91,9 суток, полученный в лабораторных опытах в ЕС и США [5, 6], а значения разложения 90% пестицида – в диапазон от 66,2 до 376 суток, кроме расчета по уравнению Густавсона и Хольдена.

Моделирование разложения и миграции циантринилипрола в дерново-подзолистой почве в Московской области. Был проведен прогноз концентраций циантринилипрола в почве и стоке грунтовых вод на глубине 1 м при однократном и многолетнем ежегодном применении пестицида с использованием компьютерной модели PEARL и стандартного сценария входных данных к модели для Московской области. Концентрации в почве определяли при однократном внесении через 1 год после обработки, а при многократном внесении – за 1 сутки до следующей обработки. В стоке определяли максимальную прогнозную концентрацию и годовую максимальную средневзвешенную концентрацию (за тот год, с 1 ян-

варя по 31 декабря, в котором наблюдалось максимальное значение). Предполагается, что в дальнейшем максимальная и средневзвешенная концентрации будут использоваться для оценки риска пестицида для водных организмов по острой и хронической токсичности соответственно.

В первом варианте расчетов принимали, что разложение инсектицида происходит с постоянной скоростью и следует уравнению первого порядка с периодом полуразложения, равным 49,9 суток (как было определено с использованием программы Degkin и описано выше). Во втором варианте расчетов весь пестицид в почве был разделен на 2 части – в первой он был подвержен быстрому разложению с периодом полураспада 45 суток (в нашем случае это 40% от общего количества), во второй – разлагался с низкой скоростью и DT_{50} равным 344 суток (остальные 60% пестицида), и для описания разложения использовалось биэкспоненциальное уравнение. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Прогнозные концентрации циантринилипрола в стоке грунтовых вод и почве

Способ расчета	Внесение	Доза, кг/га	Параметры разложения	В стоке в стоке грунтовых вод на глубине 1 м, мкг/л		В почве, мкг/кг
				максимальная	средневзвешенная	
Уравнение I порядка	Однократное	0,4	$k = 0,0139 \text{ сут}^{-1}$ ($DT_{50} = 49,9 \text{ сут}$)	0,33	0,31	0,119
	Ежегодное, 20 лет	0,4	$k = 0,0139 \text{ сут}^{-1}$ ($DT_{50} = 49,9 \text{ сут}$)	1,90	1,76	0,183
Биэкспоненциальное уравнение	Однократное	0,16 (жидкая фаза)	$k_1 = 0,0720 \text{ сут}^{-1}$ ($DT_{50} = 9,6 \text{ сут}$)	0	0	0
		0,24 (твердая фаза)	$k_2 = 0,0048 \text{ сут}^{-1}$ ($DT_{50} = 144,4 \text{ сут}$)	3,34	3,12	0,158
		0,4 (почва)	$k_1 = 0,0720 \text{ сут}^{-1}$; $k_2 = 0,0048 \text{ сут}^{-1}$	3,34	3,12	0,158
	Ежегодное, 20 лет	0,16 (жидкая фаза)	$k_1 = 0,0720 \text{ сут}^{-1}$ ($DT_{50} = 9,6 \text{ сут}$)	0	0	0
		0,24 (твердая фаза)	$k_2 = 0,0048 \text{ сут}^{-1}$ ($DT_{50} = 144,4 \text{ сут}$)	15,69	13,91	0,532
		0,4 (почва)	$k_1 = 0,0720 \text{ сут}^{-1}$; $k_2 = 0,0048 \text{ сут}^{-1}$	15,69	13,91	0,532

Здесь следует уточнить, что среди множества компьютерных моделей, описывающих транспорт пестицидов, только две дают возможность моделировать их разложение с помощью уравнений, отличных от уравнения первого порядка. Это модели MACRO и PRZM. MACRO позволяет описывать разложение вещества в четырех средах: твердой и жидкой фазах микропор и макропор, PRZM – в двух фазах: твердой и жидкой. Для каждой из фаз используется уравнение первого порядка. Однако, используя в расчетах компьютерную модель PEARL и имея рассчитанные значения доли пестицида в жидкой ($q = 0,4$) и в твердой фазах ($1-q = 1-0,4 = 0,6$), а также скорости разложения в твердой и жидкой фазах $k_1 = 0,0720$ и $k_2 = 0,0048$ соответственно (см. табл. 2), также можно посчитать прогнозные концентрации вещества в почве и стоке для жидкой и твердой фаз отдельно, а затем их суммировать (см. табл. 4).

Согласно прогнозу, при однократном применении в обоих случаях, при экспоненциальном и биэкспоненциальном описании разложения, пестицид появлялся на метровой глубине в почве через два года после обработки и его концентрация достигла максимума на пятый год. При ежегодном применении циантранилипрол также достигал глубины 1 м на второй год после первого применения, и прогнозные концентрации изменялись в зависимости от погодных условий года.

Как видно из табл. 4, концентрация пестицида в стоке на глубине 1 м значительно выше при его многократном использовании. Также в табл. 4 приведены две концентрации в стоке – максимальная пиковая за весь период наблюдения и годовая средневзвешенная максимальная (за 20 лет), первая оказывается несколько выше. Расчеты по биэкспоненциальному уравнению приводят к повышению прогнозных концентраций вещества в стоке для однократного применения почти в 10 раз, для многократного – в 8 раз и более. Все прогнозные концентрации инсектицида превысили допустимую пороговую величину, принятую в ЕС – 0,1 мкг/л, т.е. имеется высокая вероятность его

миграции в грунтовые воды в реальных условиях. ПДК для циантранилипрола для воды питьевого назначения в РФ еще не разработаны.

Что касается концентрации циантранилипрола в почве, то расчетные концентрации также выше при многолетнем применении, т.е. происходит аккумуляция пестицида в почве, однако через 5–7 лет ежегодного использования концентрация прекращает расти и выходит на плато. Применение биэкспоненциального уравнения для однократного применения приводит к повышению прогнозных значений концентраций в 1,5 раза, при многолетнем – почти в 3 раза.

Расчеты с помощью компьютерной модели показали, что динамика процесса разложения оказывает значительное влияние на судьбу пестицида в окружающей среде, в частности, на процессы миграции и аккумуляции в почвенном профиле. Замедление скорости разложения приводит к увеличению остаточных количеств токсикантов в почве и водах. Таким образом, повышение адекватности прогнозов поведения пестицидов в окружающей среде невозможно без корректного определения параметров их разложения.

ВЫВОДЫ

1. Период полуразложения циантранилипрола в дерново-подзолистой почве в лабораторных условиях варьировал от 44 до 50 суток в зависимости от способа аппроксимации кривой разложения, а также способа расчета.

2. Наблюдается двухступенчатый характер разложения циантранилипрола, который выражается в высокой скорости разложения в первый период после внесения вещества с последующим замедлением скорости. Для описания динамики разложения этого пестицида следует использовать уравнения, отличные от уравнения первого порядка.

3. Использование уравнений двухступенчатого разложения приводит к значительному изменению прогнозных величин концентраций пестицидов в почвах и водном стоке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kolupaeva V.N., Gorbatov V.S. Some approaches to the description of pesticide degradation in soil (with chlorsulfuron as an example) // Eurasian Soil Science. – 2000. – Vol. 33, N 2. – P. 179–183.
2. Photolysis of Chlorantraniliprole and Cyantraniliprole in Water and Soil: Verification of Degradation Pathways via Kinetics Modeling / A.K. Sharma, W.T. Zimmerman, S.K. Singles [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2014. – Vol. 62. – P. 6577–6584.

3. *Hydrolysis of Chlorantraniliprole and Cyantraniliprole in Various pH Buffer Solutions* / A. K. Sharma, W. T. Zimmerman, C. Lowrie, S. Chapleo // *J. Agric. Food Chem.* – 2014. – Vol. 62. – P. 3531–3536.
4. *Residue and Degradation of Cyantraniliprole and Its Main Metabolite in Pepper and Soil* / H. M. He, C. R. Zhang, Y. H. Zhu [et al.] // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 42, N 8. – P. 1177–1182.
5. *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance cyantraniliprole* // *EFSA Journal*. – 2014. – Vol. 12 (9), N 3814. – 249 p.
6. *Сведения о пестициде циантранилипрол* [Электрон. ресурс] // *Pesticide Properties Data Base* [Официальный сайт]. – Режим доступа: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb> (дата обращения: 28.02.2016).
7. *Методические указания по определению остаточных количеств циантранилипрола в воде, почве, капусте, плодах томата и томатном соке, в луке перце и луке репке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.* – М.: Федерал. центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015. – 32 с.
8. *Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration* // *Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics. EC Document Reference Sanco/10058/2005, version 2.0.* – 2006. – 434 p.
9. *Degradation Kinetics Software* [Электрон. ресурс] // *European Soil Data Centre (ESDAC)* [Официальный сайт]. – Режим доступа: <http://esdac.jrc.ec.europa.eu/> (дата обращения: 28.02.2016).
10. *Gustafson D.I., Holden L.R. Non-linear pesticide dissipation in soil: A new model based on spatial variability.* 1990. // *Environmental Science and Technology*. – 1990. – Vol. 24. – P. 1032–1038.
11. *Predicting sulfonylurea behaviour under field conditions* / M. J. Duffy, M. K. Hanafey, D. M. Linn [et al.] // *In Proceedings 1987 British Crop Protection Conference. Weeds, Brighton. 1987.* – Brighton, 1987. – P. 541–547.
12. *Pesticide Emission at Regional and Local scales: Pearl version 1.1.* / A. Tiktak, F. van den Berg, J. J. T. I. Boesten [et al.] // *User Manual. RIVM report 711401008, Alterra report 29.* – 2000. – P. 144.
13. *PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. Description of processes* / M. Leistra, A. M. A. van der Linden, J. J. T. I. Boesten [et al.] // *Alterra report 13, RIVM report 711401009.* – 2000. – P. 107.
14. *Колупаева В. Н., Горбатов В. С. Компьютерное моделирование миграции пестицидов в грунтовые воды* // *Агрохимия*. – 2011. – № 6. – С. 88–96.
15. *Колупаева В. Н., Горбатов В. С. Моделирование миграции пестицидов в грунтовые воды с помощью модели PEARL и стандартных сценариев регионов России.* 2015 // *Сб. тр. VI Междунар. науч. – практ. конф. «Актуальные проблемы исследования окружающей среды», посвящ. 150-летию со дня рождения Г. Н. Высоцкого, Сумы, 20–22 мая 2015 г. – Сумы, 2015.* – С. 161–166.
16. *Scow K. M. Effect of sorption-desorption and diffusion processes on the kinetics of biodegradation of organic chemicals in soil.* 1993 // *SSSA Special Publication*. – 1993. – N 32. – P. 73–114.
17. *Pignatello J. J. The measurement and interpretation of sorption and sorption rates of organic compounds in soil media.* 2000 // *Advances in Agronomy*. – 2000. – Vol. 69. – P. 1–73.
18. *Guidance for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of plant protection products in soil.* EFSA Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR) // *EFSA Journal*. – 2010. – Vol. 8 (12), N 1936. – 67 p.
19. *Anderson J. P. E. Handling and storage of soils for pesticide experiments* // *Pesticide Effects on Soil Microflora* / L. Somerville, M. P. Greaves (eds). – Taylor & Francis, London, New York, Philadelphia, 1987. – P. 45–60.
20. *ГОСТ 32633–2014. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение аэробной и анаэробной трансформации в почве.* – М.: Стандартинформ, 2015. – 18 с.
1. *Kolupaeva V. N., Gorbатов V. S. Some approaches to the description of pesticide degradation in soil (with chlorsulfuron as an example).* *Eurasian Soil Science*, Vol. 33, no. 2 (2000): 179–183.

2. Sharma A.K., Zimmerman W.T., Singles S.K., Malekani K., Swain S., Ryan D., Mcquorcodale G., Wardrope L. Photolysis of Chlorantraniliprole and Cyantraniliprole in Water and Soil: Verification of Degradation Pathways via Kinetics Modeling. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 62 (2014): 6577–6584.
3. Sharma A.K., Zimmerman W.T., Lowrie C., Chapleo S. Hydrolysis of Chlorantraniliprole and Cyantraniliprole in Various pH Buffer Solutions. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 62 (2014): 3531–3536.
4. He H.M., Zhang C.R., Zhu Y.H., Zhang C.P., Ping L.F., Zhao H.W.M., Tang T., Caix. M., Li Z. Residue and Degradation of Cyantraniliprole and Its Main Metabolite in Pepper and Soil. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 42, no. 8 (2014): 1177–1182.
5. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance cyantraniliprole. *EFSA Journal*, Vol. 12 (9), no. 3814 (2014): 249 p.
6. Svedenija o pesticide ciantraniliprol. Pesticide Properties Data Base. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb>.
7. Metodicheskie ukazaniya po opredelenie ostatochnyh kolichestv ciantraniliprola v vode, pochve, kapuste, plodah tomata i tomatnom soke, v luke pere i luke repke metodom vysokojeffektivnoj zhidkostnoj hromatografii [Methodical instructions by definition of the residual quantities centrino in water, soil, cabbage, fruits of tomato and tomato juice, Luka Luka pen and turnip by high-performance liquid chromatography]. Moscow: Federal'nyj centr gigeny i jepidemiologii Rospotrebnadzora, 2015. 32 p.
8. Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration. *Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics. EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0.2006.* 434 p.
9. Degradation Kinetics Software. *European Soil Data Centre (ESDAC)*. <http://esdac.jrc.ec.europa.eu/>.
10. Gustafson D.I., Holden L.R. Nonlinear pesticide dissipation in soil: A new model based on spatial variability. 1990. *Environmental Science and Technology*, Vol. 24 (1990): 1032–1038.
11. Duffy M.J., Hanafey M.K., Linn D.M., Russell M.H., Peter C.J. Predicting sulfonylurea behaviour under field conditions. In *Proceedings 1987 British Crop Protection Conference*. Weeds, Brighton. pp. 541–547.
12. Tiktak A., van den Berg F., Boesten J.J.T.I., Leistra M., van der Linden A.M.A., van Kraalingen D. Pesticide Emission at Regional and Local scales: Pearl version 1.1. *User Manual. RIVM report 711401008, Alterra report 29. 2000.* 144 p.
13. Leistra M., van der Linden A.M.A., Boesten J.J.T.I., Tiktak A., van den Berg F. PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. Description of processes [Alterra report 13, RIVM report 711401009. 2000]. 107 p.
14. Kolupaeva V.N., Gorbato V.S. *Agrohimija* [Agricultural Chemistry], no. 6 (2011): 88–96.
15. Kolupaeva V.N., Gorbato V.S. *Modelirovanie migracii pesticidov v gruntovye vody s pomoshh'ju modeli PEARL i standartnyh scenarijev regionov Rossii* [The conference proceedings]. Sumy, 2015. pp.161–166.
16. Scow K.M. Effect of sorption-desorption and diffusion processes on the kinetics of biodegradation of organic chemicals in soil.1993. *SSSA Special Publication*, no. 32 (1993): 73–114.
17. Pignatello J.J. The measurement and interpretation of sorption and sorption rates of organic compounds in soil media. 2000. *Advances in Agronom.*, Vol. 69 (2000): 1–73.
18. Guidance for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of plant protection products in soil. EFSA Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR). *EFSA Journal*, Vol. 8 (12), no. 1936 (2010). 67 p.
19. Anderson J.P.E. Handling and storage of soils for pesticide experiments. *Pesticide Effects on Soil Microflora*. Taylor & Francis, London, New York, Philadelphia, 1987. pp. 45–60.
20. *Metody ispytanij himicheskoy produkcii, predstavljajushhej opasnost» dlja okruzhajushhej sredy. Opredelenie ajerobnoj i anajerobnoj transformacii v pochve.* [GOST 32633–2014]. Moscow: Standartinform, 2015. 18 p.

DEFINITION OF CYANTRANILIPROLE DECOMPOSITION PARAMETERS IN DERNO-PODZOLIC SOIL

Kolupaeva V.N., Gorbato V.S., Niukhina I.V.

Key words: pesticides, decomposition, period of decomposition, soil, ground waters, equation of approximate dynamics of decomposition, mathematical models of pesticides behavior, standard variants of input data.

Abstract. The article explores decomposition of ciantraniliprol in derno-podzolic soil in the laboratory conditions. The curve of insecticide degradation shows two-stage process: fast decomposition after applying ciantraniliprol is followed by speeding down. Equation of Gustafson and Holden and bioexponential equation increases the accuracy of description of decomposition in comparison with exponential relation. The design of the effect of ciantraniliprol by means of computer model PEARL in the conditions of Moscow region and standard variants of input data of agricultural regions has shown that this pesticide can migrate into the ground waters; its concentration in the ground waters varies from 0.33 to 15.69 mkg/l in relation to degradation description and duration of pesticide application. This research proves when decomposition differs from first-order kinetics, application of nonlinear equation of degradation is significant for forecasting the remnants of pesticides in soil and ground waters. Bioexponential equation resulted in higher concentrations of ciantraniliprol in 1 m deep ground waters and soil in 8-10 and 1.5-3 times correspondently.

УДК 636.2.034/578.8

ПРИРОДА АНТИТЕЛ К АНТИГЕНУ BLV ПО ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ИХ К ОПРЕДЕЛЕННОМУ КЛАССУ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ

¹П.Н. Смирнов, доктор ветеринарных наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ

²В.В. Храмцов, доктор ветеринарных наук, профессор

¹Т.В. Гарматарова, кандидат биологических наук

¹Новосибирский государственный аграрный
университет

²Институт экспериментальной ветеринарии
Сибири и Дальнего Востока

E-mail: ngaufiziologi@mail.ru

Ключевые слова: лейкозная инфекция (BLV), антитела к антигену gr 51 BLV, вторичный иммунодефицит, иммуноглобулины основных классов, 2-меркаптоэтанол

Реферат. Изложены результаты изучения природы антител к антигену gr 51 BLV у инфицированных этим вирусом животных, находящихся в разных стадиях лейкозного процесса. Исследования проведены на животных из изолированных стад с разной эпизоотической ситуацией по лейкозу крупного рогатого скота. Проведенные исследования позволили говорить о том, что при развитии лейкозного процесса специфические противовирусные (BLV) антитела представлены в основном IgG, несущими блокирующую функцию. В случаях, когда мы имеем дело со свежим очагом инфекции BLV, противовирусные антитела представлены в основном IgM. При постановке РИД в агаровом геле с gr 51 антигеном BLV с сыворотками крови, предварительно обработанными 2-меркаптоэтанолом (2-МЭ), повышается чувствительность реакции в среднем на 2,7%. Последнее, по-видимому, связано с тем, что 2-МЭ снимает ингибитор антител, тем самым повышается темп синтеза IgG антител.

Вирусная природа лейкоза крупного рогатого скота к настоящему времени не вызывает сомнений [1–7]. В этой связи состояние инфицированности животных BLV принято считать первой (бессимптомной) стадией лейкоза [8]. Как отмечали З.А. Бутенко, А.А. Фильченков [9], ретровирусы обычно вызывают персистентные инфекции у животных и человека. После интеграции онковирусы редко «покидают» геном инфицированных клеток [10].

Следовательно, инфицированные BLV животные составляют группу риска, хотя синтезируют

специфические (против BLV) антитела. Это нами было показано ранее [11–13].

Теоретический аспект данного вопроса состоит в изучении особенностей синтеза и природы противовирусных антител, причем в спонтанном варианте: по принадлежности к конкретному классу иммуноглобулинов (Ig).

Целью исследований являлось выяснение природы специфических противовирусных (BLV) антител у крупного рогатого скота, отнесенного на основании многократных исследований в группу гематологически больных лей-