

УДК 632.954

НЕГАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ ГРУППЫ ИМИДАЗОЛИНОВ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ[§]

© 2023 г. В. В. Бычкова^{1,2,*}, И. А. Сазонова^{1,2}, П. С. Пиденко²,
С. А. Пиденко², Н. А. Бурмистрова²

¹Российский научно-исследовательский и проектно-технологический институт сорго и кукурузы
410050, Саратов, 1-й Институтский пр., 4, Россия

²Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, Россия

*E-mail: bychkova_vv@list.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 15.11.2022 г.

В настоящее время при использовании агрохимических способов борьбы с сорными растениями наилучшие результаты демонстрируют схемы на основе использования в севооборотах гербицидов сплошного действия в сочетании с селективными гербицидами, не оказывающими заметного угнетающего действия на возделываемые сельскохозяйственные культуры. Гербициды группы имидазолинов являются хорошо известными представителями селективных гербицидов, коммерческие препараты на их основе широко представлены на рынке. В то же время известны негативные последствия использования гербицидов группы имидазолинов, приводящие к нарушению естественного почвенного биоразнообразия, угнетению развития и снижению урожайности последующих культур в севооборотах и возникновению резистентных сорняков. В работе рассмотрены механизмы действия гербицидов группы имидазолинов, современное состояние методов их анализа в почве, а также подходы к снижению негативных эффектов при их использовании.

Ключевые слова: гербициды, имидазолины, имазапир, имазамокс, имазапик, методы анализа в почве, резистентность, негативное действие.

DOI: 10.31857/S0002188123020060, **EDN:** MSAXSU

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы высокой засоренности посевов сельскохозяйственных культур является крайне важным для развития устойчивого аграрного производства [1, 2]. Использование гербицидов в севооборотах в значительной степени позволяет решить данный вопрос. Однако при постоянном использовании гербицидов в севооборотах наблюдается комплекс негативных эффектов, связанных с их воздействием на окружающую среду и здоровье человека [3–5]. Данные эффекты критически важны для устойчивых гербицидов, к которым относятся имидазолины, которые широко применяют в сельском и лесном хозяйстве с 1984 г. [6, 7].

В настоящей работе рассмотрены механизмы действия гербицидов группы имидазолинов и современное состояние методов анализа имида-

золинов в почве. Особое внимание уделено обсуждению негативных эффектов при использовании имидазолинов, а также подходов и способов их минимизации.

ГЕРБИЦИДЫ ИМИДАЗОЛИНОВОГО РЯДА, КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Гербициды группы имидазолинов относятся к селективным гербицидам, избирательное действие которых может быть обусловлено различными причинами [8]. К гербицидам группы имидазолинов принадлежат соединения, имеющие в составе замещенное имидазольное кольцо, а также гетероциклические или ароматические фрагменты с различными функциональными группами (рис. 1).

Препараты, полученные на основе гербицидов группы имидазолинов, активны в отношении злаковых и двудольных сорняков (имазамокс, метазахлор, имазетапир), однолетних и многолет-

[§]Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-16-00102.

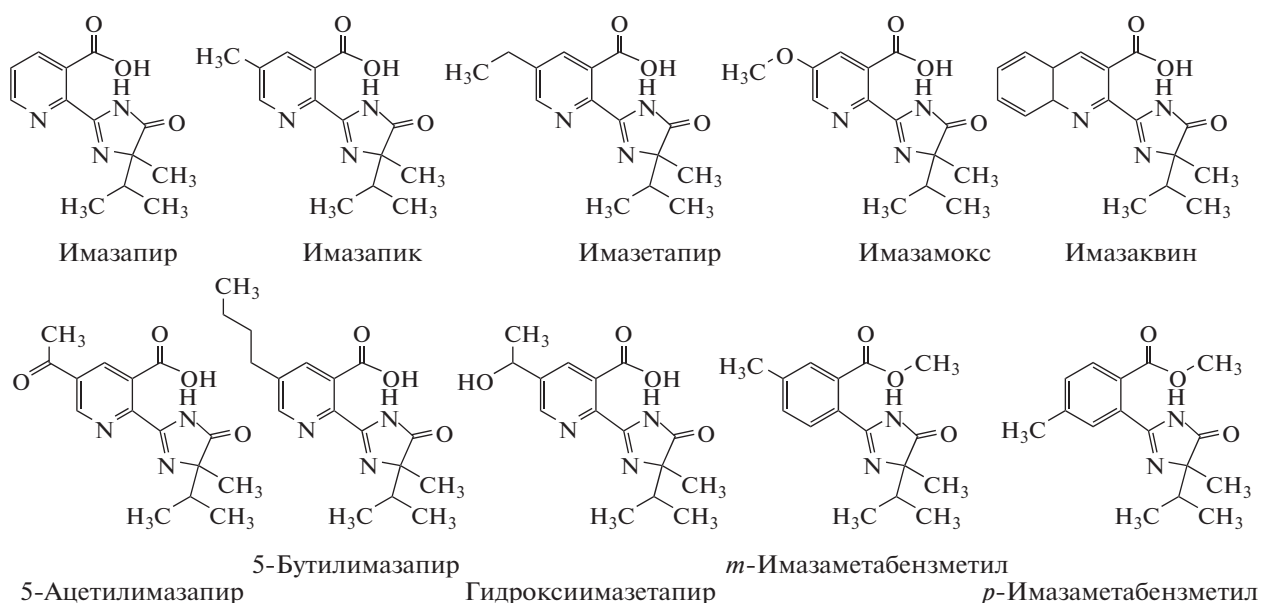


Рис. 1. Представители гербицидов группы имидазолинонов.

них трав, широколиственных растений и древесно-кустарниковой растительности (имазапир). Важным фактором, обуславливающим широкое применение данной группы гербицидов, является их высокая эффективность при сравнительно низких дозах и относительно низкая токсичность для животных [7, 9].

Механизм действия имидазолинонов обусловлен их способностью ингибировать фермент ацетогидроксикислотную синтазу (AHAS, ацетолактат-синтаза), которая отвечает за синтез разветвленных аминокислот, таких как лейцин, изолейцин и валин растений и микроорганизмов [10]. Поглощение имидазолинонов листьями и корнями растений и проникновение в меристему приводит к нарушению процесса синтеза белка и нуклеиновых кислот и, как следствие, препятствует прорастанию семян, росту и развитию восприимчивых к имидазолинонам растений, в том числе многих видов сорняков. Фитотоксические эффекты и генетические изменения при использовании имидазолинонов отмечают как в неустойчивых, так и в устойчивых к ним видах растений [11, 12]. Гербициды группы имидазолинонов могут достаточно долго сохраняться в поверхностном слое почвы, препятствуя прорастанию семян [13].

Активность гербицидов группы имидазолинонов на растения зависит от многих факторов, в том числе почвенно-климатических, а также доз и сроков применения препаратов [14–16]. Имидазолиноны способны накапливаться в почве, увеличивая ее фитотоксичность. При этом уста-

новлены корреляции между содержанием остаточных количеств имидазолинонов в почве и ее составом [17, 18]. Вследствие высокой устойчивости имидазолинонов фитотоксические свойства почвы могут сохраняться различное время от нескольких месяцев (имазетапир) до 2-х лет (имазапир) [19]. Основным способом деструкции имидазолинонов является биodeградация [20], которая происходит в стерильной почве в 2.3–4.4 раза медленнее по сравнению с таковой в естественных условиях [21].

УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТЕНИЙ К ДЕЙСТВИЮ ГЕРБИЦИДОВ ГРУППЫ ИМИДАЗОЛИНОНОВ

Устойчивость к действию гербицидов у растений приобретает с помощью традиционных методов биотехнологии, а также в результате генетических модификаций. Гены устойчивости к действию гербицидов могут возникать спонтанно или в результате потери чувствительности пораженного участка после многократного воздействия гербицида [22, 23]. Таким способом в 1993 г. выделен устойчивый к имидазолинонам рис (*Oryza sativa* L.), из единственного выжившего растения, полученного путем химического мутагенеза [24]. Эффективность применения имазетапира составляет до 93% при борьбе с красным рисом (*Oryza sativa* var *slyvatica* L.) при внесении 70–140 г/га после появления всходов. Препараты имазетапира успешно используют для борьбы с сорным красным рисом [25].

Для других культур, в частности подсолнечника (*Helianthus annuus* L.), применяют технологии, не предполагающие введения чужеродного генетического материала и вызывающие толерантность к гербицидам группы имидазолинонов в результате природной мутации гена *ALS* (*Amyotrophic Lateral Sclerosis*) [26, 27].

Другими примерами устойчивых к имидазолинонам культурных растений, полученных нетрансгенным путем, являются соя (*Glycine max* L.) [28, 29] и нут (*Cicer arietinum*) [30–32].

Использование различных генетических методов позволило получить широкий ряд устойчивых к имидазолинонам трансгенных растений, таких как кукуруза (*Zea mays* L.), пшеница (*Triticum aestivum* L.), рис (*Oryza sativa* L. *Indica*), рапс (*B. napus* L.) и подсолнечник (*Helianthus annuus* L.) [33–35].

Значительное распространение устойчивых к гербицидам трансгенных сельскохозяйственных растений приводит к быстрому увеличению числа резистентных, в том числе к имидазолинонам, сорных растений [34]. На конец 2021 г. в мире зарегистрирован 191 случай устойчивости сорняков к имидазолинонам [36].

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ИМИДАЗОЛИНОНОВ

Разработка современных и доступных методов определения имидазолинонов в почве и сельскохозяйственной продукции на уровнях 1 мкг/кг является необходимым для успешного развития интенсивных сельскохозяйственных технологий. Контроль за содержанием гербицидов группы имидазолинонов включает методы определения отдельных аналитов [37], энантиомеров [15, 38] и при их совместном присутствии с другими гербицидами [39–41]. Наиболее распространенными методами для определения имидазолинонов являются хроматографические методы в сочетании со спектрофотометрическими (УФ) и масс-спектрометрическими (МС) детекторами — газовая хроматография (ГХ) [18], высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [15, 42, 43], мицеллярная электрокинетическая хроматография [43].

Значительное внимание при разработке методов определения гербицидов уделяется совершенствованию отдельных стадий анализа, которые включают этапы пробоподготовки и предварительной подготовки проб. Стадии предварительного извлечения и концентрирования аналитов, которые позволяют снизить пределы обнаружения ($c_{\text{мин}}$) аналитов и устранить мешающее влияние компонентов матрицы, должны быть экономически вы-

годными и соответствовать принципам “зеленой” химии [45]. Разделение и предварительное концентрирование имидазолинонов, как и других гербицидов, проводится методами жидкостной (ЖЖЭ) и твердофазной (ТФЭ) экстракции. Определенные трудности связаны с полярностью молекул имидазолинонов, что не позволяет проводить ЖЖЭ-ацетонитрилом или метанолом, которые широко используют при одновременном определении различных групп гербицидов.

Подход к оптимизации условий ВЭЖХ-УФ для одновременного определения имазапика и имазапира в щелочных экстрактах (0.5 М NaOH) предложен в работе [46]. Разработанный метод позволяет определить имазапик и имазапир в образцах воды и почвы при их одновременном присутствии с пределом обнаружения 0.45 и 0.25 мг/л соответственно. ЖЖЭ 0.5 М NaOH и ВЭЖХ-УФ-определение использовали для оценки уровня загрязнения имазапиком и имазапиром почв рисовых полей [47]. Смесь ацетонитрил—вода (80 : 20% об.) в сочетании с ВЭЖХ-МС использовали для простого и экспрессного метода одновременной идентификации и определения 111 пестицидов различных классов, в том числе имазапира и имазетапира, в пищевых продуктах и природных объектах ($c_{\text{мин}}$ — 0.05 (0.1) мкг/(л) кг) [39].

Аналитические схемы, включающие извлечение, очистку экстрактов, получение летучего производного имазамокса и условия ГХ-разделения на насадочных колонках различной химической природы, рассмотрены в работе [48]. Показано, что после ЖЖЭ-раствором NaOH предел обнаружения имазамокса в почве составил 0.02 мг/кг, полнота извлечения — 76.8%.

Возможность одновременного определения остаточных количеств пестицидов различной природы в почве методом ВЭЖХ-МС/МС с использованием различных элюентов изучена в [40]. Показано, что наиболее эффективным методом является последовательная экстракция метанолом и водой. Степень извлечения имидазолинонов при их определении одновременно с другими пестицидами на уровнях 1/10 мкг/кг составила 43/56 и 73/58% для имазетапира и имазапира соответственно.

Процедура чувствительного (5 мг/кг) экспресс-анализа (20 мин) ряда имидазолинонов (имазамокс, имазапик, имазапир, имазахин и имазетапир) в почве основана на ВЭЖХ-МС/МС-определении при использовании комбинации ЖЖЭ-аналитов водным раствором ацетата аммония (0.5 М) и дисперсионной ТФЭ [41].

Сравнение 3-х методов пробоподготовки (ультразвуковая экстракция, матричное твердофазное диспергирование, ТФЭ) проводили при изучении устойчивости премиксов имазетапира и имазамокса в глинистых и супесчаных почвах методом ГХ-МС/МС [18]. Показатели извлечения гербицидов уменьшались в ряду матричное твердофазное диспергирование > ТФЭ > ультразвуковая экстракция.

Двумерная ЖХ (2D-ЖХ) с многоволновым УФ-детектором позволила провести одновременное прямое определение энантиомеров имазапира, имазетапира и имазаметабенза [49]. В работе использовали последовательное разделение гербицидов на ахиральной колонке C18 и их энантиомеров с использованием хирального белка AGPTM. Полученные параметры энантиомеров (энантиомерное разрешение >1.12, энантиомерное отношение ~1, энантиомерная доля ~0.5) показали, что гербициды присутствуют в почве в виде рацематов.

Основными направлениями в плане совершенствования методов пробоподготовки гербицидов являются: 1 — уменьшение количества токсичных реагентов и растворителей, в частности за счет миниатюризации и автоматизации [50] и 2 — использование альтернативных прямых аналитических методов определения, не требующих реагентов или растворителей [51]. В частности, известны примеры определения имидазолинонов методами биоанализа [52, 53].

Особого внимания заслуживает метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), который позволяет существенно уменьшить объем проб и растворителей по сравнению с традиционными ЖЖЭ и ТФЭ и успешно применяется при определении остаточных количеств имидазолинонов в различных матрицах [37, 44, 54]. QuEChERS основан на экстракции аналитов ацетонитрилом и включает дополнительную стадию очистки на основе дисперсионно-твердофазной экстракции. Опыт сочетания пробоподготовки QuEChERS и мицеллярной электрокинетической хроматографии представлен в работе [44] и использован для определения в почве 23-х совместно используемых пестицидов различных классов, в том числе имазапира (степень извлечения — $41 \pm 8\%$, $c_{\text{мин}}$ — 0.015 мг/кг). QuEChERS в сочетании с трехквადрупольной ЖХ-МС/МС использовали для оценки периода полураспада имазетапира и имазапира [37]. Предложенный метод характеризуется достаточно высокой чувствительностью и селективностью и позволил определить имазетапир/имазапик в почвах с пределами обнаружения 2.2/2.0 и нижней границей определяе-

мых содержаний 6.6/6.1 мкг/кг соответственно. Одновременный анализ энантиомеров имазетапира, имазамокса и имазапира в различных культурах (соя, арахис, пшеница, кукуруза, рис) реализован при использовании QuEChERS в сочетании с ВЭЖХ-МС/МС [54].

В ряде работ рассмотрена возможность использования в качестве материала для ТФЭ имидазолинонов полимеров с молекулярными отпечатками (молекулярно-импринтированных полимеров, МИП). Синтез МИП для имазетапира на поверхности стеклянных капилляров описан в работе [55]. Предложенный подход к ТФЭ в сочетании с ВЭЖХ использовали для определения 5-ти имидазолинонов. Степень извлечения аналитов составила в образцах риса 60.6–99.5%, арахиса — 79.1–123% и почвы — 61.3–116%, линейный диапазон для имазамета, имазамокса, имазопировой кислоты и имазетапира — 0.50–50 мкг/л, для имзахиновой кислоты — 1.0–100 мкг/л, предел обнаружения — 0.070–0.29 мкг/л.

МИП для имазетапира на поверхности хлорметилированной полистирольной смолы использовали для определения имазетапира в образцах почвы методом ВЭЖХ-УФ в диапазоне 0.10–5.00 мкг/мл, $c_{\text{мин}}$ — 15 нг/г [56]. Высокая степень извлечения имазетапира 91.1–97.5% позволила определить следовые количества гербицида в почвах.

Синтез МИП на поверхности магнитных микрочастиц для определения имазетапира предложен в работе [57]. МИП характеризуется высокими адсорбционными свойствами (34.85 мг/г). Показано, что при определении аналита методом ВЭЖХ-УФ в искусственно загрязненных образцах молока степень извлечения составила 86.9–103.2% в диапазоне 5–100 мкг/л с пределом обнаружения 2.13 мкг/л.

НЕГАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИМИДАЗОЛИНОНОВ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

В последние годы отмечено постоянное увеличение использования гербицидов в сочетании с устойчивыми к гербицидам сельскохозяйственными культурами и, как следствие, рост нагрузки на окружающую среду [58]. Известно, что для эффективного разложения остатков гербицидов в почве необходимо соблюдение некоторых почвенно-климатических условий: достаточная влажность почвы, необходимый уровень pH, а также повышенная температура. В засушливых условиях, а также в условиях низких температур скорость деградации гербицидов почвенной микробиотой

может быть значительно снижена, что приводит к накоплению гербицидов и их сохранности в почве до следующего сезона [59], к изменению почвенного биоразнообразия [60], развитию устойчивых сорняков и самопроизвольному появлению новых растений из-за утечки генов среди родственных видов [34, 61–63]. Например, при перекрестном опылении может происходить обмен генов (перенос трансгенного признака) между растениями одного или разных видов. В результате ауткроссинга определенных культур такие признаки как устойчивость к гербицидам, а также утечка генов от сельскохозяйственных культур к близкородственным сорным растениям и наоборот являются актуальной и серьезной проблемой. Примером может служить передача генов от культурного подсолнечника к диким видам, наиболее устойчивым к действию имидазолинона. Другим примером передачи трансгенных признаков родственным сорнякам путем опыления [64] является возникновение гибридных форм между сортом зернового сорго (*Sorghum bicolor* L.) и родственным ему алеппским сорго (*S. halepense* L.) [65], пшеницей и эгилопсом цилиндрическим (*A. cylindrica*) [66], культурным и красным рисом (*Oryza sativa* var *sylvatica* L.) [67].

Негативным фактором является также действие гербицидов на окружающую среду и здоровье человека [68], их экотоксичность (побочное действие на почвенные микроорганизмы, сельскохозяйственную фауну и флору). На примере гидробионтов показана высокая токсичность для них новых химических классов гербицидов [9].

Вследствие применения гербицидов развивается устойчивая сорная растительность, приводящая к снижению урожайности сельскохозяйственных культур [69, 70]. Одним из таких сорняков является сорный рис (*Oryza sativa* f. *spontanea* или *Oryza sativa* complex), произрастающий на рисовых полях и признанный основным сорняком риса во всей Азии, который может привести к потере урожая от 5 до 100% [71, 72]. К негативным последствиям применения гербицидов можно также отнести развитие сорной растительности, связанной в том числе с перемещением генов в популяциях сорняков [33, 73]. Например, ген устойчивости к гербицидам, в частности к имазетапире, выявлен у канолы (*Brassica napus*) [74]. Подробные исследования устойчивости различных популяций *Alopecurus myosuroides* Huds к гербицидным комплексам с использованием имидазолинонов представлены в работе [75].

Одним из недостатков использования устойчивых к гербицидам растений является появление “суперсорняков”, которые возникают в ре-

зультате естественного переноса сорняками гена устойчивости к устойчивым к гербицидам культурным растениям [34].

В то же время использование имидазолинонов в некоторых случаях является практически безальтернативным, например при борьбе с заразной подсолнечника. Предлагают на сегодняшний день схемы борьбы с заразной подсолнечника препаратами на основе трибенурон-метила в связи с необходимостью возделывания гибридов, устойчивых не менее чем к 8-ми расам заразы и отсутствием действия трибенурон-метила на злаковые сорняки и двудольные сорняки на средних и поздних стадиях вегетации.

На современном этапе выявлено, что большинство сортов и гибридов сельскохозяйственных культур характеризуются повышенной чувствительностью к действию гербицидов группы имидазолинонов. Оставшееся количество препарата в почве может вызвать негативное влияние на культуры в севообороте. Выявлено, что в результате использования имазетапира наблюдали отрицательное влияние на кукурузу (*Zea mays* L.) [76], а у таких культур, как перец чили (*Capsicum annuum* L.), сахарная свекла (*Beta vulgaris* L.) и томаты (*Solanum lycopersicum* L.) проявлялась высокая чувствительность к имазетапире через 300 сут после применения [77]. Традиционным подходом снижения негативного последствия гербицидов группы имидазолинонов является научно обоснованные севообороты. С целью снижения высокой активности гербицидов группы имидазолинонов в почве и негативного влияния на пшеницу (*Triticum aestivum* L.) и ячмень (*Hordeum vulgare* L.) необходимо выдерживать период покая между посевами до 540 сут [66]. В опыте по изучению влияния имидазолинонов на культуры ячменя (*Hordeum vulgare* L.), овса (*Avena sativa*) и пшеницы (*Triticum aestivum* L.) показано, что смесь имазамокса и имазапира оказывала наименьший негативный эффект на эти культуры, чем имазапир в чистом виде. Это связано с высоким накопительным эффектом имазапира в почве. Также исследование показало, что ячмень (*Hordeum vulgare* L.) был более чувствителен к имидазолинонам, чем другие озимые злаки [78]. Изучено влияние остаточных количеств имидазолинонов в почве при использовании смеси имазамокса (33 г) и имазапира (15 г) в производстве устойчивого подсолнечника (*Helianthus annuus* L.) на рост и урожайность последующих культур в севообороте (озимой мягкой пшеницы (*Triticum aestivum* L.), ячменя (*Hordeum vulgare* L.), озимого масличного рапса (*Brassica napus* L.), кукурузы (*Zea mays* L.) и сахарной свеклы (*Beta vulgaris* L.))

[79]. Показано, что через 4 мес. после применения смеси на участках подсолнечника, рост и урожайность семян значительно снизились (на 35.7 и 23.7% соответственно). При посеве сахарной свеклы через 9 мес. после применения смеси на этих участках показатели урожайности свеклы снизились на 26.7 и 11.6% соответственно. Только на 2-й год на тех же участках севооборота изученные показатели рапса и сахарной свеклы существенно не пострадали от остатков смеси [79].

В то же время комплексный характер почвенной матрицы, ее неоднородность по составу и гидрогеологическим условиям в пределах даже небольших по площади полей снижают эффективность описанного выше подхода. Альтернативный вариант снижения негативных последствий имидазолинов гербицидов представлен в работе [80]. В работе описан препарат на основе полидиаллилдиметиламмоний-хлорида и монтмориллонита с контролируемым высвобождением имазапира. Связывание имазапира с матрицей позволяет уменьшить скорость его вымывания и, как следствие, снизить уровень загрязнения почвы и воды. Показана возможность электростатических взаимодействий поликатиона с поверхностью и интеркаляции поликатиона в монтмориллоните. Добавление высоких концентраций имазапира в композит 0.16 г/г позволяет достигать высокой гербицидной нагрузки (66% активного имазапира). Биотесты в почвенной колонке показали снижение вымывания имазапира более чем в 2 раза при сохранении хорошей гербицидной активности. К сожалению, коммерческие препараты с использованием данного подхода до сих пор не разработаны.

В работе [81] предложен метод снижения остаточной концентрации имидазолинов в почве путем внесения композита β -циклодекстрина и хитозана. Сорбция имидазолинов на композите позволила достичь уровня остаточных концентраций имидазолинов ниже пределов детектирования в течение 21 сут во всех исследованных почвах.

Перспективным способом снижения остаточного уровня гербицидов ряда имидазолинов в почве является использование специализированных биологических препаратов. На рынке РФ представлен препарат на основе живой культуры штамма *Rhodococcus erythropolis* [82]. *Rhodococcus erythropolis* выделяет в окружающую среду ряд гидролитических ферментов, активно расщепляющих молекулы гербицидов на безопасные компоненты. Очевидно, что несмотря на положительный эффект от применения подобных препаратов, их использование связано со значительными ограни-

чениями, в первую очередь с необходимостью поддержания достаточной влажности почвы и отсутствием в ней следов препаратов, негативно влияющих на используемую живую культуру. Разработчики отмечали снижение популяции активного штамма в течение достаточно быстрого времени, которое вероятно может значительно уменьшиться при взаимодействии с активной аборигенной почвенной микробиотой.

Метод фиторемедиации почв от остатков имидазолинов представлен в работе [83]. Было изучено 7 видов растений: канавалия мечевидная (*Canavalia ensiformis*), соя (*Glycine max*), рис (*Oryza sativa*), плевел многоцветковый (*Lolium multiflorum*), горошек посевной (*Vicia sativa*) и консорциум лядвенец рогатый (*Lotus corniculatus*) + клевер ползучий (*Trifolium repens*) на предмет их способности фитостимулировать почву и усиливать деградацию имазетапира, имазапика и имазапира. Биodeградацию имидазолинов оценивали путем количественного определения остатков гербицидов в почве методом ЖХ. Отметили, что бобовые виды *Canavalia ensiformis*, *Glycine max*, *Vicia sativa* и консорциум *Lotus corniculatus* + *Trifolium repens* показали большую способность стимулировать рост почвенных микробов, что привело к средним показателям биodeградации 91, 92 и 93% для гербицидов имазетапир, имазапик и имазапир соответственно.

Фитотоксическое последствие имидазолинов на сидеральную культуру — озимое тритикале изучено в работе [84]. Показано, что применение приема сидерации с использованием регулятора роста снижало последствие имидазолинов в 5–10 раз в зависимости от почвенно-климатических условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение гербицидов ряда имидазолинов является быстроразвивающимся и крайне эффективным агротехническим приемом при культивировании значительного числа основных сельскохозяйственных культур. Возделывание устойчивых к имидазолинам растений позволяет повысить урожайность, при этом снизить экономические затраты на обработку почвы и механическую очистку семян от сорных примесей. В то же время гербицидам этой группы свойственны недостатки, связанные со значительными ограничениями в севооборотах, возможностью развития резистентных сорняков и потенциальному снижению почвенного биоразнообразия и плодородия.

Для совершенствования технологий использования гербицидов группы имидазолинов необ-

ходимо расширять и углублять исследования по созданию альтернативных методов и способов снижения негативных последствий использования гербицидов этой группы и разработке более доступных и эффективных методов их контроля в почвах и сельскохозяйственных растениях.

Пиденко П.С. благодарит Совет по грантам Президента РФ (стипендия № СП-1690.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спиридонов Ю.Я., Жемчужин С.Г., Королева Л.М., Босак Г.С. Современное состояние проблемы изучения и применения гербицидов (дайджест публикаций за 2017–2019 гг.) // *Агрохимия*. 2021. № 3. С. 88–96.
2. Спиридонов Ю.Я., Жемчужин С.Г., Клейменова И.Ю., Босак Г.С. Современное состояние проблемы изучения и применения гербицидов (дайджест публикаций за 2014–2017 гг.) // *Агрохимия*. 2019. № 6. С. 81–91.
3. Rani L., Thapa K., Kanojia N., Sharma N., Singh S., Grewal A.S., Srivastav A.L., Kaushal J. An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 283. № 10. P. 124657.
4. Koutros S., Silverman D.T., Alavanja M.C.R., Andreotti G., Lerro C.C., Heltshe S., Lynch C.F., Sandler D.P., Blair A., Freeman L.E.B. Occupational exposure to pesticides and bladder cancer risk // *Inter. J. Epidemiol.* 2016. V. 45. № 3. P. 792–805.
5. Golombieski J.I., Sutili F.J., Salbego J., Seben D., Gressler L.T., da Cunha J.A., Gressler L.T., Zanella R., Vaucher R. de A., Marchesan E., Baldisserotto B. Imazapyr + imazapic herbicide determines acute toxicity in silver catfish *Rhamdia quelen* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* V. 128. P. 91–99.
6. Peoples T.R. Arsenal herbicide (AC 252925): A developmental overview // *Proc. South. Weed Sci. Soc.* 1984. V. 37. P. 378–387.
7. Shaner D.L. Imidazolinone herbicides // *Encyclopedia of agrochemicals* / Eds. Plummer D., Ragsdale N. Hoboken: John Wiley and Sons, 2003. P. 769–784.
8. Hathway D.E. Molecular mechanisms of herbicide selectivity. Oxford Univ. Press, 1989. 214 p.
9. Федорова А.А., Зинчук О.А., Бессчетнова Л.М., Сороколетова Г.В. Хроническая токсичность имидазолинонового гербицида имазетапир для пресноводных организмов разных систематических групп // *Научн. журн. КубГАУ*. 2016. № 123. С. 1–12.
10. Болтухина Е.В., Чернышев В.П., Шешенев А.Е., Каракотов С.Д. Перспективы применения гербицида имазамокс // *Вестн. защиты раст.* 2017. Т. 91. № 1. С. 38–42.
11. Arda H., Kaya A., Alyuruk G. Physiological and genetic effects of imazamox treatment on imidazolinone-sensitive and resistant sunflower hybrids // *Water Air Soil Pollut.* 2020. V. 231. № 3. P. 118.
12. Vega T., Gil M., Martin G., Moschen S., Picardi L., Nestares G. Stress response and detoxification mechanisms involved in non-target-site herbicide resistance in sunflower // *Crop Sci.* 2020. V. 60. № 4. P. 1809–1822.
13. Якимович Е.А., Сорока С.В., Ивашкевич А.А. Методические рекомендации по борьбе с борщевиком Сосновского. Минск: РНДUP “Институт защиты растений”, 2011. 76 с.
14. Bondareva L., Fedorova N. Pesticides: Behavior in agricultural soil and plants // *Molecules*. 2021. V. 26. № 17. P. 5370.
15. Buerge I.J., Bächli A., Kasteel R., Portmann R., López-Cabeza R., Schwab L.F., Poiger T. Behavior of the chiral herbicide imazamox in soils: pH-dependent, enantioselective degradation, formation and degradation of several chiral metabolites // *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. № 10. P. 5725–5732.
16. Bhardwaj L., Pandey J., Dubey S.K. Effects of herbicides on soil enzymes and their regulatory factors in agroecosystem: A Review // *Plant, Soil and Microbes in Tropical Ecosystems*. Springer Nature, 2021. 88 p.
17. Yavari S., Sapari N.B., Malakahmad A., Razali M.A.B., Gervais T.S., Yavari S. Adsorption–desorption behavior of polar imidazolinone herbicides in tropical paddy fields soils // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2020. V. 104. P. 121–127.
18. Rani D., Duhan A., Punia S.S., Yadav D.B., Duhan S. Behavior of pre-mix formulation of imazethapyr and imazamox herbicides in two different soils // *Environ. Monit. Assess.* 2019. V. 191. № 1. P. 1–8.
19. Senseman S.A. Herbicide handbook. 9th Edit. Weed Science Society of America, Champaign, 2007. 458 p.
20. Quivet E., Faure R., Georges J., Paisse J.O., Herbreteau B. Kinetic studies of imazapyr photolysis and characterization of the main photoproducts // *Toxicol. Environ. Chem.* 2004. V. 86. № 4. P. 195–204.
21. Wang X.D., Zhou S.M., Wang A.L. Biodegradation of imazapyr in typical soils in Zhejiang Province, China // *J. Environ. Sci.* 2005. V. 17. № 4. P. 593–597.
22. Gray J., Shattuck J., Bradford K. Herbicide tolerance in agricultural crops, biotechnology for sustainability // *Biotechnol. Agric. Forest.* 2010. V. 67. P. 211–236.
23. Duke S.O. Taking stock of herbicide-resistant crops ten years after introduction // *Pest Manag. Sci.* 2005. V. 61. P. 211–218.
24. Steele G.L., Chandler J.M., McCauley G.N. Control of red rice (*Oryza sativa*) in imidazolinone-tolerant rice (*O. sativa*) // *Weed Technol.* 2002. V. 16. № 3. P. 627–630.
25. Jin M., Chen L., Deng X.W., Tang X. Development of herbicide resistance genes and their application in rice // *Crop J.* 2021. V. 10. № 1. P. 26–35.
26. Pfenning M., Palfay G., Guillet T. The Clearfield® technology – A new broad-spectrum post-emergence weed control system for European sunflower growers // *J. Plant Dis. Protect.* 2008. V. 21. P. 649–654.
27. Arda H., Kaya A., Alyuruk G. Physiological and genetic effects of imazamox treatment on imidazolinone-sensitive and resistant sunflower hybrids // *Water Air Soil Pollut.* 2020. V. 231. № 3. P. 1–12.
28. Parihar B.S., Tripathi B.P., Sinha P.K. Effect of chemical weed management in yield and economics of soy-

- bean (*Glycine max* L.) // J. Pharm. Phytochem. 2019. V. 8. № 6. P. 2289–2290.
29. Vijay J., Mallareddy M., Shekar K., Reddy T.P., Padmaja B. Effect of sequential application of herbicides on weed control in soybean (*Glycine max*) // Inter. J. Pure App. Biosci. 2018. V. 6. № 1. P. 543–546.
 30. Jefferies M.L., Willenborg C.J., Tar'an B. Response of conventional and imidazolinone-resistant chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars to imazamox and/or imazethapyr applied post-emergence // Canad. J. Plant Sci. 2016. V. 96. № 1. P. 48–58.
 31. Kashyap A.K., Kushwaha H.S., Mishra H. Effect of herbicides on weeds, yield and economics of chickpea // Indian J. Weed Sci. 2022. V. 54. № 2. P. 182–186.
 32. Galili S., Hershenhorn J., Edelman M., Sobolev V., Smirnov E., Amir-Segev O., Bellalou A., Dor E. Novel mutation in the acetohydroxyacid synthase (AHAS), gene confers imidazolinone resistance in chickpea *Cicer arietinum* L. plants // Plants. 2021. V. 10. № 12. P. 2791.
 33. Knezevic S.Z. Use of herbicide-tolerant crops as part of an integrated weed management program. 2010. <https://extensionpublications.unl.edu/assets/pdf/g1484.pdf>. (дата обращения: 18.10.2022).
 34. Prakash N.R., Chaudhary J.R., Tripathi A., Joshi N., Padhan B.K., Yadav S., Kumar R. Breeding for herbicide tolerance in crops: a review // Res. J. Biotechnol. 2020. V. 15. № 4. P. 154–162.
 35. Shoba D., Raveendran M., Manonmani S., Utharasu S. Development and genetic characterization of a novel herbicide (Imazethapyr) tolerant mutant in rice (*Oryza sativa* L.) // Rice. 2017. V. 10. № 1. P. 1–12.
 36. Heap I. The international herbicide-resistant weed database. <http://www.weedscience.org/Pages/SOASummary.aspx> (дата обращения: 18.10.2022).
 37. da Costa Marinho M.I., Costa A.I.G., Vieira N.M., Paiva M.C.G., de Freitas F.C.L., da Silva A.A. Validation and application of a QuEChERS based method for estimation of half-life of imidazolinone herbicides in soils by LC-ESI-MS/MS // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 167. № 15. P. 212–217.
 38. Polo-Díez L.M., Santos-Delgado M.J., Valencia-Cabrerizo Y., León-Barrios Y. Simultaneous enantiomeric determinations of acid and ester imidazolinone herbicides in a soil sample by two-dimensional direct chiral liquid chromatography // Talanta. 2015. V. 144. P. 375–381.
 39. Амелин В.Г., Андоралов А.М. Высокоэффективная жидкостная хроматография времяпролетная масс-спектрометрия в идентификации и определении 111 пестицидов в пищевых продуктах, кормах, воде и почве // Журн. аналит. хим. 2016. Т. 71. № 1. С. 85–95.
 40. Colazzo M., Pareja L., Cesio M.V., Heinzen H. Multi-residue method for trace pesticide analysis in soils by LC-QQQ-MS/MS and its application to real samples // Inter. J. Environ. Anal. Chem. 2018. V. 98. № 14. P. 1292–1308.
 41. Kemmerich M., Bernardi G., Adaime M.B., Zanella R., Prestes O.D. A simple and efficient method for imidazolinone herbicides determination in soil by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry // J. Chromatograph. A. 2015. V. 1412. P. 82–89.
 42. Определение остаточных количеств имазамокса и имазапира в семенах подсолнечника, сои и растительных маслах при совместном присутствии методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Метод. указ. МУК 4.1.2214-07. Роспотребнадзор, 2009.
 43. Krynskiy A.J., Stout S.J., Nejad H., Cavalier T.C. Multiresidue determination and confirmation of imidazolinone herbicides in soil by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry // J. AOAC Inter. 1999. V. 82. № 4. P. 956–962.
 44. Большаков Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В. Опыт сочетания пробоподготовки QuEChERS и мицеллярной электрокинетической хроматографии при определении пестицидов в почве // Агрохимия. 2014. № 2. С. 81–91.
 45. Jagirani M.S., Ozalp O., Soylak M. New trend in the extraction of pesticides from the environmental and food samples applying microextraction based green chemistry scenario: A review // Crit. Rev. Anal. Chem. 2022. V. 52. № 6. P. 1343–1369.
 46. Bajrai F.S.M., Ismail B.S., Mardiana-Jansar K. Optimization method for simultaneous extraction and detection of imazapic and imazapyr herbicides in soil and water using HPLC-UV with verification of LC-MS // Sains Malaysiana. 2017. V. 46. № 12. P. 2339–2348.
 47. Bzour M., Zuki F.M., Mispan M.S., Jodeh S., Abdel-Latif M. Determination of the leaching potential and residues activity of imidazolinone herbicide in clearfield rice soil using high-performance liquid chromatography // Bul. Environ. Contam. Toxicol. 2019. V. 103. № 2. P. 1–8.
 48. Кислушко П.М., Арашкович С.А. Определение остаточных количеств имазамокса в растениях гороха, почве и воде методом газожидкостной хроматографии // Защита растений. 2022. Т. 41. С. 287–295.
 49. Polo-Díez L.M., Santos-Delgado M.J., Valencia-Cabrerizo Y., León-Barrios Y. Simultaneous enantiomeric determinations of acid and ester imidazolinone herbicides in a soil sample by two-dimensional direct chiral liquid chromatography // Talanta. 2015. V. 144. P. 375–381.
 50. Pena-Pereira F., Bendicho C., Pavlović D.M., Martín-Esteban A., Díaz-Álvarez M., Pan Y., Cooper J., Yang Z., Safarik I., Pospiskova K., Segundo M.A. Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern – a review // Anal. Chim. Acta. 2021. V. 1158. P. 238108.
 51. Armenta S., Garrigues S., De la Guardia M. Green analytical chemistry // TrAC Trends Anal. Chem. 2008. V. 27. № 6. P. 497–511.
 52. Wołejko E., Wydro U., Odziejewicz J.I., Koronkiewicz A., Jabłońska-Trypuć A. Biomonitoring of soil contaminated with herbicides // Water. 2022. V. 14. № 10. P. 1534.
 53. Liman R., Ciğerci İ.H., Öztürk N.S. Determination of genotoxic effects of Imazethapyr herbicide in *Allium cepa* root cells by mitotic activity, chromosome aberration, and comet assay // Pestic. Biochem. Phys. 2015. V. 118. P. 38–42.

54. Li R., Hu M., Liu K., Zhang H., Li X., Tan H. Trace enantioselective determination of imidazolinone herbicides in various food matrices using a modified QuEChERS method and ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry // *Food Anal. Methods*. 2019. V. 12. № 12. P. 2647–2664.
55. Chen Y., Feng T., Li G., Hu Y. Molecularly imprinted polymer as a novel solid-phase microextraction coating for the selective enrichment of trace imidazolinones in rice, peanut, and soil // *J. Sep. Sci.* 2015. V. 38. № 2. P. 301–308.
56. Zhou Y., Yang Y. i., Ma M., Sun Z., Wu S., Gong B. Preparation of imazethapyr surface molecularly imprinted polymers for its selective recognition of imazethapyr in soil samples // *J. Anal. Methods Chem.* 2018. V. 2018. № 3. P. 1–9.
57. Jia S., Zhou Y., Li J., Gong B., Ma S., Ou J. Highly selective enrichment and direct determination of imazethapyr residues from milk using magnetic solid-phase extraction based on restricted-access molecularly imprinted polymers // *Anal. Methods*. 2021. V. 13. № 3. P. 426–435.
58. Peerzada A.M., O'Donnell C., Adkins S. Optimizing herbicide use in herbicide-tolerant crops: challenges, opportunities, and recommendations // *Agron. Crops*. 2019. P. 283–316.
59. Gallans S., Carlson S. Herbicide carryover injury to cover crops. <https://practicalfarmers.org/wp-content/uploads/2018/12/herbicide-injury.pdf>. (дата обращения: 18.10.2022).
60. Satorre E.H., de la Fuente E.B., Mas M.T., Suárez S.A., Kruk B.C., Guglielmini A., Verdu A.M.C. Crop rotation effects on weed communities of soybean (*Glycine max* L. Merr.) agricultural fields of the Flat Inland Pampa // *Crop Protect.* 2020. V. 130. P. 105068.
61. Chen L.J., Lee D.S., Song Z.P., Suh H.S., Lu B.R. Gene flow from cultivated rice (*Oryza sativa*) to its weedy and wild relatives // *Ann. Bot.* 2004. V. 93. № 1. P. 67–73.
62. Sudianto E., Beng-Kah S., Ting-Xiang N., Saldain N.E., Scott R.C., Burgos N.R. Clearfield® rice: Its development, success, and key challenges on a global perspective // *Crop Protect.* 2013. V. 49. P. 40–51.
63. Bourdineaud J.P. Toxicity of the herbicides used on herbicide-tolerant crops, and societal consequences of their use in France // *Drug Chem. Toxicol.* 2020. P. 1–24.
64. Vrbničanin S., Božić D., Pavlović D. Gene flow from herbicide-resistant crops to wild relatives // *Herbicide resistance in crops and weeds* / Ed. Pacanoski Z. InTechOpen, 2017. P. 37–63.
65. Naidu V., Ranganath A.R.G. Herbicide tolerant crops emerging tool in weed management // *Author Page No.* 2011. V. 173. P. 173.
66. Seefeldt S.S., Zemetra R., Youngand F.L., Jones S. Production of herbicide-resistance jointed goat grass (*Aegilops cylindrica*) × wheat (*Triticum aestivum*) hybrids in the field by natural hybridization // *Weed Sci.* 1998. V. 46. № 6. P. 632–634.
67. Tan S., Evans R.R., Dahmer M.L., Singh B.K., Shaner D.L. Imidazolinone-tolerant crops: history, current status and future // *Pest. Manag.* 2005. V. 61. № 3. P. 246–257.
68. Hunt N., Hill J., Liebman M. Reducing freshwater toxicity while maintaining weed control, profits, and productivity: effects of increased crop rotation diversity and reduced herbicide usage *Environ // Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 1707–1717.
69. Senior I.J., Dale P.J. Herbicide-tolerant crops in agriculture: oilseed rape as a case study // *Plant Breeding*. 2002. V. 121. № 2. P. 97–107.
70. Sharkey S.M., Williams B.J., Parker K.M. Herbicide drift from genetically engineered herbicide-tolerant crops // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. № 23. P. 15559–15568.
71. Azmi M., Karim S.M.R. Weedy rice – biology, ecology and management // *Malaysian Agricultural Research and Development Institute (MARDI)*. Kuala Lumpur, 2008. 56 p.
72. Ruzmi R., Ahmad-Hamdani M.S., Mazlan N. Ser-653-Asn substitution in the acetohydroxyacid synthase gene confers resistance in weedy rice to imidazolinone herbicides in Malaysia // *PLoS One*. 2020. V. 15. № 9. P. e0227397.
73. Ball D.A., Peterson C.J. Herbicide tolerance in imidazolinone-resistant wheat for weed management in the Pacific Northwest USA. In *Wheat production in stressed environments*. Developments in Plant Breeding, V. 12. Springer, Dordrecht, 2007. P. 243–250.
74. Hall L., Topinka K., Huffman J., Davis L., Good A. Pollen flow between herbicide-resistant *Brassica napus* is the cause of multiple-resistant *B. napus* volunteers // *Weed Sci.* 2000. V. 48. P. 688–694.
75. Löbmann A., Christen O., Petersen J. Response of *Alopecurus myosuroides* Huds. to varying intensities of acetolactate synthase-inhibiting herbicides in a crop rotation including imidazolinone-tolerant oilseed rape // *J. Plant. Dis. Prot.* 2021. V. 128. P. 203–214.
76. Curran W.S., Knake E.L., Liebl R.A. Corn (*Zea mays*) following use of clomazone, chlorimuron, imazaquin, and imazethapyr // *Weed Technol.* 1991. V. 5. P. 539–544.
77. Alister C., Kogan M. Efficacy of imidazolinone herbicides applied to imidazolinone-resistant maize and their carryover effect on rotational crops // *Crop Protect.* 2005. V. 24. P. 375–379.
78. Scursoni J.A., Montoya J.C., Vigna M.R., Gigón R., Istiart C., Pugni J.P.R., López R., Porfiri C. Impact of imazamox and imazapyr carryover on wheat, barley, and oat // *Weed Technol.* 2017. V. 31. № 6. P. 838–846.
79. Süzer S., Büyük H. Residual effects of spraying imidazolinone-family herbicides on Clearfield®* sunflower

- production from the point of view of crop rotation // *Helia*. 2010. V. 33. № 52. P. 25–35.
80. *Radian A., Mishaal Y.G.* Characterizing and designing polycation–clay nanocomposites as a basis for imazapyr controlled release formulations // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 5. P. 1511–1516.
 81. *Kaur P., Kaur P., Kaur N., Jain D., Singh K., Bhullar M.S.* Dissipation and phytotoxicity of imazethapyr and imazamox in soils amended with β -cyclodextrin-chitosan biocomposite // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 735. P. 139566.
 82. Bionovatic. Ресурсы. URL: <https://bionovatic.ru/catalog/restart>. (дата обращения: 10.09.2022).
 83. *Souto K.M., Jacques R.J.S., Zanella R., de Oliveira Machado S.L., Balbinot A., de Avila L.A.* Phytostimulation of lowland soil contaminated with imidazolinone herbicides // *Inter. J. Phytoremediat.* 2020. V. 22. № 7. P. 774–780.
 84. *Ладан С.С.* Фитотоксическое последствие имидазолинонов на сидеральную культуру и способы его уменьшения // *Плодородие*. 2021. № 6. С. 78–83.

Negative Effects of Imidazolinone Herbicides Usage: Problems and Desicions

V. V. Bychkova^{a,b,#}, I. A. Sazonova^{a,b}, P. S. Pidenko^b, S. A. Pidenko^b, and N. A. Burmistrova^b

^a*Russian Research and Design-Technological Institute of Sorghum and Corn
1st Institute Passage 4, Saratov 410050, Russia*

^b*Saratov Chernyshevsky State University
ul. Astrakhanskaya 83, Saratov 410012, Russia*

[#]*E-mail: bychkova_vv@list.ru*

Currently, in industrial agricultural production, the best results are demonstrated by technological schemes for weed control based on the use of complexes of non-selective and selective herbicides in crop rotations. Herbicides of the imidazolinone group are well-known representatives of selective herbicides class. Commercial drugs based on them are widely represented on the market. At the same time, the negative consequences of using herbicides of the imidazolinone group are well known. They lead to disruption of natural soil biodiversity, inhibition of growth and decreasing in the yield of subsequent crops in crop rotations and the emergence of resistant weeds. The manuscript discusses the mechanisms of action of herbicides of the imidazolinone group, the current state of methods of their analysis in the soil, as well as approaches to reducing the negative effects of their usage.

Key words: herbicides, imidazolinones, imazapir, imazamox, imazapik, methods of analysis in soil, resistance, negative effect.