

Исследование и моделирование миграции трех пестицидов в грунтовые воды*

В. Н. КОЛУПАЕВА¹, В. С. ГОРБАТОВ¹, А. А. КОКОРЕВА^{1,2}, А. М. СТУПКИНА¹, Н. Н. БУТЬКО¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, ул. Институт, вл. 5, р.п. Большие Вяземы, Одинцовский р-н, Московская обл., 143050, Российская Федерация

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 12, Москва, 119991, Российская Федерация

Резюме. Моделирование миграции пестицидов широко используют в исследовательских и регуляторных целях. Несмотря на это имеются нерешенные вопросы, касающиеся параметризации и настройки моделей. В лизиметрическом опыте были получены данные о миграции трех пестицидов – циантранилипрола, паклобутразола и метрибузина в почве. Математическое моделирование их миграции проводили с использованием модели PEARL. Для анализа причин, приводящих к несоответствию измеренных и рассчитанных концентраций, а также определения размеров возникающих ошибок и их влияния на оценку риска миграции пестицидов сравнивали экспериментальные и прогнозные концентрации изучаемых пестицидов в лизиметрическом стоке для нескольких вариантов расчета. Наилучшее соответствие экспериментальным данным отмечено при расчете с использованием экспериментально определенного параметра гидродинамической дисперсии. По результатам расчета средневзвешенных и 80 % перцентилей концентраций пестицидов в стоке, имитирующем ежегодное применение в течение 25 лет, аналогичного проводимым при оценке риска миграции пестицидов при их регистрации для стандартного сценария Москва, прогнозные концентрации были выше, чем расчет для лизиметра, поскольку стандартные сценарии должны моделировать уязвимую ситуацию, называемую «сценарием наихудшего случая». При представлении экспериментальных данных и результатов моделирования целесообразно использовать перцентиль концентраций, который позволяет охарактеризовать вероятность наступления события. В целом в большинстве случаев с использованием моделирования можно получить адекватный прогноз концентраций пестицидов в стоке, который можно использовать при оценке риска их применения.

Ключевые слова: пестицид, лизиметр, миграция, водный сток, моделирование, оценка риска.

Сведения об авторах: В. Н. Колупаева, кандидат биологических наук, зав. лабораторией (e-mail: amulanya@gmail.com); В. С. Горбатов, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник; А. А. Кокорева, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник; А. М. Ступкина, младший научный сотрудник; Н. Н. Бутько, технолог.

Для цитирования: Исследование и моделирование миграции трех пестицидов в грунтовые воды / В. Н. Колупаева, В. С. Горбатов, А. А. Кокорева и др. // Достижения науки и техники АПК. 2024. Т. 38. № 2. С. 11–15. doi: 10.53859/02352451_2024_38_2_11

*работа выполнена по теме Госзадания FGGU-2022-0012.

Study and modelling of migration of three pesticides into groundwater

V. N. Kolupaeva¹, V. S. Gorbатов¹, A. A. Kokoreva^{1,2}, A. M. Stupkina¹, N. N. But'ko¹

¹All-Russian Research Institute of Phytopathology, ul. Institut, vl.5, r.p. Bol'shie Vyazemy, Odintsovskii r-n, Moskovskaya obl., 143050, Russian Federation

²Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, str. 12, Moskva, 119991, Russian Federation

Abstract. Pesticide migration modelling is widely used for research and regulatory purposes. Despite this, there are unresolved issues regarding the parameterisation and tuning of models. In a lysimeter experiment, data were obtained on the migration of three pesticides – cyantraniliprole, paclobutrazol and metribuzin in the soil. Mathematical modelling of their migration was carried out using the PEARL model under experimental conditions. To analyse the reasons leading to the discrepancy between the measured and calculated concentrations, as well as to determine the size of the resulting errors and their impact on the assessment of the risk of pesticides migration, experimental and predicted concentrations of the studied pesticides in the lysimeteric runoff were compared for several calculation options. The best agreement with experimental data was observed in calculations using the experimentally determined hydrodynamic dispersion parameter. Based on the results of calculating the average-weighted and 80% percentile concentrations of pesticides in runoff simulating annual application for 25 years, similar to those carried out when assessing the risk of migration of pesticides during their registration for the standard Moscow scenario, the predicted concentrations were higher than the calculation for the lysimeter, since standard scenarios should simulate a vulnerable situation called a "worst case scenario." When presenting experimental data and modelling results, it is advisable to use a concentration percentile, which allows one to characterise the probability of an event occurring. In general, in most cases, modelling can provide an adequate prediction of pesticide concentrations in runoff, which can be used in assessing the risk of their use.

Keywords: pesticide; lysimeter; migration; water flow; modelling; risk assessment.

Author Details: V. N. Kolupaeva, Cand. Sc. (Biol.), head of laboratory (e-mail: amulanya@gmail.com); V. S. Gorbатов, Cand. Sc. (Biol.), leading research fellow; A. A. Kokoreva, Cand. Sc. (Biol.), leading research fellow; A. M. Stupkina, junior research fellow; N. N. But'ko, technologist.

For citation: Kolupaeva VN, Gorbатов VS, Kokoreva AA, et al. [Study and modelling of migration of three pesticides into groundwater]. Dostizheniya nauki i tekhniki APK. 2024;38(2):11–15. Russian. doi: 10.53859/02352451_2024_38_2_11

Вертикальная миграция пестицидов в почвенном профиле – распространенное явление, нередко приводящее к загрязнению грунтовых вод. Об этом свидетельствуют данные полевых и лизиметрических экспериментов, а также результаты мониторинговых исследований, проводимых в разных странах [1, 2, 3]. В частности, в грунтовых водах обнаруживают пестициды, как уже запрещенные к использованию в нашей и других странах (атразин, симазин, диурон, мекопроп, молинат, дихлорпроп, линурон) [2], так и широко используемые в сельском хозяйстве (бенгтазон, С-метолахлор, МЦПА, тербутилазин, имидаклоприд, клопиралид, глифосат, метрибузин и другие) [1, 4]. Поэтому сегодня перед научным сообществом и регулирующими органами стоит задача оценки потенциальной подвижности и прогноза

миграции пестицидов. Полевые и лизиметрические опыты по изучению миграции средств защиты растений в почве представляются длительными, трудоемкими и дорогостоящими, в связи с этим растет роль математического моделирования, как полезного инструмента для изучения и предсказания вертикальной мобильности пестицидов [5, 6, 7]. В частности, математическую модель PEARL используют при регистрации пестицидов для оценки риска в РФ и ЕС [8, 9, 10]. Несмотря на то, что модели PEARL, MACRO, PRZM и PELMO широко применяют более 20 лет, сохраняются вопросы, касающиеся процедуры параметризации, калибровки и валидации моделей, и собственно способности моделей адекватно прогнозировать концентрации пестицидов в грунтовых водах [7, 11, 12].

Цель исследований – изучить в лизиметрическом эксперименте миграцию трех пестицидов, провести моделирование их миграции с использованием модели PEARL, оценить точность прогноза, выявить причины расхождения экспериментальных и прогнозных значений.

Условия, материалы и методы. Исследование миграции пестицидов за пределы лизиметра проводили в больших лизиметрах МГУ им. Ломоносова (г. Москва). Почва в лизиметрах дерново-подзолистая среднесуглинистая (Albic Glossic Retisols по WRB) [6, 11].

Для исследования были выбраны пестициды, различающиеся по физико-химическим свойствам: циантранилипрол – слаборастворим в воде (14,2 мг/л), умеренно стойкий ($DT_{50, \text{пол}} = 32,4$ сут) и умеренно подвижный ($K_{\text{oc, cp}} = 241$ мл/г); паклобутразол – слаборастворим в воде (22,9 мг/л), стойкий ($DT_{50, \text{пол}} = 112$ сут), умеренно подвижный ($K_{\text{oc, cp}} = 100$ мл/г); метрибузин – сильно растворим в воде (10700 мг/л), нестойкий ($DT_{50, \text{пол}} = 7$ сут) и подвижный ($K_{\text{oc, cp}} = 48$ мл/г). Свойства пестицидов приведены по базе данных Pesticide Properties Database (PPDB) [13].

Метрибузин – системный гербицид из группы триазинов для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорняками в посадках томатов, картофеля, розы эфиромасличной, люцерны 2-го года вегетации. Паклобутразол – регулятор роста растений с фунгицидными свойствами, предназначен для борьбы с альтерна-

Таблица 1. Среднегодовые и сезонные значения температуры воздуха и количества осадков (метеостанция МГУ)

Период	Средняя температура воздуха, °C				Среднее количество осадков, мм			
	1997–2014 гг.	2015 г.	2016 г.	2017 г.	1997–2014 гг.	2015 г.	2016 г.	2017 г.
Год	5,8	7,1	6,5	6,5	732	761	822	955
Весна	6,0	7,4	7,8	6,7	136	177	146	220
Лето	18,3	17,9	19,5	17,6	228	228	349	335
Осень	5,6	6,3	4,4	6,2	197	150	200	179
Зима	-6,9	-3,5	-5,7	-4,3	170	204	125	219

риозом, фомозом и мучнистой росой в посевах рапса. Циантранилипрол – новый инсектицид широкого спектра действия. Разрешён для применения в Аргентине, Канаде, США, Великобритании, ряде стран ЕС. В РФ он зарегистрирован в 2019 г., как действующее вещество инсектицидов Беневиа, МД (100 г/л) и Веримарк, КР (200 г/л), которые рекомендованы для борьбы с вредителями в посадках капусты, томатов, огурца и лука.

Пестициды вносили в почву в июне с использованием ранцевого опрыскивателя в максимально рекомендованных дозах: циантранилипрол (технический образец) – в 2015 и 2016 гг. в дозе 0,4 кг/га, паклобутразол (технический образец) – в 2015 г. в дозе 0,125 кг/га, метрибузин (Лазурит, СП (700 г/кг) – в 2016 и 2017 гг. в дозе 0,98 кг/га. Лизиметр оставляли незасеянным. Образцы лизиметрического стока отбирали не реже 1 раза в месяц. Кроме этого, регулярно фиксировали объем водного стока из лизиметров. Количественное определение содержания пестицидов в воде проводили методами высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии. Предел определения пестицидов в воде для циантранилипрола составлял 0,5 мкг/л, для паклобутразола и метрибузина – 1 мкг/л.

Для прогноза концентраций пестицидов использовали физически обоснованную модель PEARL, в которой описание движения воды и растворенных веществ в почве основывается на дифференциальном уравнении Ричардса. В многолетних расчетах использовали средние значения периода полураспада и констант сорбции пестицидов, взятые из базы данных PPDB [13], а также

стандартные почвенно-климатические сценарии, реализованные в виде входных файлов к модели (сценарий Москва) [8]. Моделировали вариант без выращивания сельскохозяйственных культур. Для моделирования лизиметрического эксперимента использовали значения DT_{50} и K_{oc} , определенные в лабораторном эксперименте, свойства экспериментальной почвы и актуальные метеоданные. В первом варианте расчета значение шага смешения задано по умолчанию, как это указано в руководстве к модели (5 см), во втором варианте расчета величина параметра шага смешения составляла 50 см и была определена для этой почвы ранее в лабораторном колоночном эксперименте [7]. В третьем варианте помимо экспериментального значения шага смешения введены показатели, рекомендованные для использования по умолчанию и описывающие неравновесную сорбцию пестицидов [14, 15].

В течение трех лет эксперимента (2015–2017 гг.) среднегодовые температуры были выше, чем за многолетний период 1997–2014 гг. (табл. 1), что соответствует общемировой тенденции потепления климата в средних широтах. Причем в нашем исследовании отмечено увеличение зимних (повышение составило 1,2...3,4 °C) и весенних (0,7...1,8 °C) температур, тогда как летом в 2015 и 2017 гг. и осенью в 2016 г. наблюдаемая температура была ниже многолетних значений. Среднее количество осадков в течение эксперимента превышало среднее многолетние значения: в 2015 г. на 29 мм, в 2016 г. – на

90 мм и в 2017 г. – на 223 мм, что также соответствует характеру изменений климата. Что касается сезонности распределения осадков, то наибольшее превышение среднеемноголетних значений отмечено летом в 2016 и 2017 гг. – 121 и 107 мм соответственно. То есть, очевидно, что условия проведения лизиметрического опыта в 2015–2017 гг. способствовали транспорту пестицидов, летние и осенние температуры воздуха были близки к среднеемноголетним значениям, а количество осадков значительно превышало норму.

Пестициды, выбранные нами для изучения, характеризуются разной сорбционной способностью. Ме-

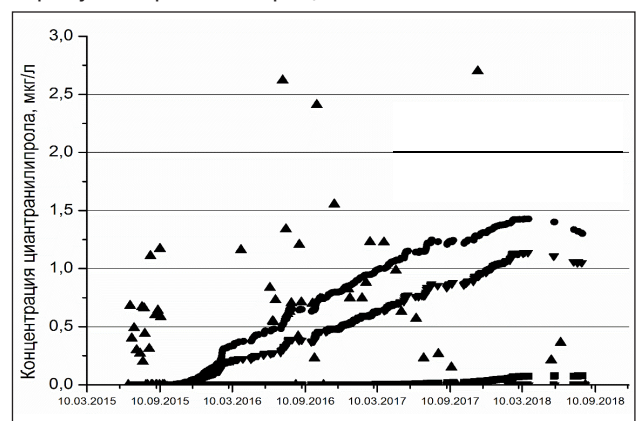


Рис. 1. Прогнозные и фактические концентрации циантранилипрола в стоке: —■— рутинный прогноз; —●— прогноз, дисперсия; —▲— прогноз, сорбция; ▲ — эксперимент.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные концентрации пестицидов в водном стоке при рекомендованной норме применения и ПДК_{вод}

Пестицид	Концентрация в стоке, мкг/л						ПДК _{вод} , мкг/л
	эксперимент			расчет (среднее)			
	максимум	среднее	80 % перцентиль	рутинный	дисперсия	дисперсия + сорбция	
Циантранилипрол	2,6	0,6	0,9	0,0	0,5	0,3	100
Паклобутразол	3,1	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	-*
Метрибузин	14,0	0,9	0,0	0,0	0,2	0,2	100

*нормативы не разработаны.

трибузин наиболее подвижный из них ($K_{f_{oc}}$ варьирует от 26,8 до 81,5 мл/г [13]), циантранилипрол – умеренно подвижный ($K_{f_{oc}}$ 155...266 мл/г [13]), сорбция паклобутразола варьирует в большом диапазоне в зависимости от свойств почвы, а его подвижность можно классифицировать от низкой до высокой [8] ($K_{f_{oc}}$ от 34,7 до 666,3 мл/г [13]).

Результаты и обсуждение. В лизиметрическом стоке были обнаружены все пестициды: циантранилипрол (рис. 1) – в 75 % образцов, метрибузин (рис. 2) – в 6,3 % (в 1 из 16 проанализированных образцов), паклобутразол – в 15 % (в 3 из 20-и). Усредненные актуальные концентрации пестицидов в стоке были близки, при этом максимальное значение для метрибузина составляло 14 мкг/л, для паклобутразола – 3,1 мкг/л, для циантранилипрола – 2,6 мкг/л (табл. 2). Различия в процентном отношении образцов с пестицидами можно объяснить тем фактом, что данные по циантранилипролу представлены за 3 года наблюдения, по метрибузину – за 1,5 года, по паклобутразолу – за 1 год. В течение трех лет эксперимента циантранилипрол двигался в почве с преимущественными водными потоками по макропорам и трещинам, а также с хроматографическим потоком влаги, с этим связана большая доля образцов с пестицидом. Что касается метрибузина и паклобутразола, то скорее всего, мы наблюдали быстрый однократный проскок веществ по крупным капиллярам. Тот факт, что метрибузин был найден в водном стоке только однократно, через месяц после внесения в почву, но в большой концентрации, можно объяснить кроме всего прочего также высокой скоростью разложения метрибузина, усредненное значение периода разложения для этого вещества составляет около 7 суток [13]. Далее это соединение разлагается, следовательно, не мигрирует из почвы. Паклобутразол, наоборот, достаточно персистентный (DT_{50} 121 сут), следовательно, его остатки длительно сохраняются в почве и способны передвигаться с током воды. В эксперименте он был определен в лизиметрических

водах через один и через два месяца после обработки, а также в образцах, отобранных в апреле следующего года. Возможно, чтобы учесть частоту встречаемости пестицида в образцах, следует использовать вместо средних значений 80% перцентиль, который равен 0,9, 0,1 и 0,0 мкг/л для циантранилипрола, паклобутразола и метрибузина соответственно.

Различия в параметризации модели касаются значения параметра шага смещения (параметра гидродинамической дисперсии), который учитывает величину дисперсии скорости потока в порах разного размера и показателей неравновесной сорбции. Второй вариант расчета дал наиболее приближенные к экспериментальным прогнозные концентрации (см. табл. 2): наилучший – для циантранилипрола (0,6 мкг/л эксперимент и 0,5 мкг/л прогноз), удовлетворительный – для метрибузина (0,9 и 0,2 мкг/л соответственно). Наличие паклобутразола в стоке не было спрогнозировано.

Из графика (см. рис. 1) следует, что в некоторые промежутки времени различия между экспериментальными и расчетными концентрациями циантранилипрола довольно значительны. В первый год эксперимента в 2015 г. циантранилипрол был обнаружен в стоке уже через месяц после обработки, в то время как по наилучшему прогнозу инсектицид появляется в стоке только в ноябре 2015 г. Далее в 2017 и 2018 гг., когда циантранилипрол в почву не вносили, он также обнаруживался в стоке, но его концентрации снижались, в то время как согласно прогноза в 2017 г. еще происходит рост концентраций циантранилипрола в стоке и только в 2018 г. концентрация начинает снижаться. То есть, модель занижает скорость выноса пестицида и завышает длительность его обнаружения в стоке.

Одной из причин ошибок моделирования выступает недоучет моделью (или исследователем при параметризации) некоторых процессов, происходящих в почве с пестицидом [9, 11]. Например, это касается движения веществ по преимущественным путям миграции. Настраивая модель с учетом определенных для этой почвы параметров дисперсии (см. рис. 1), нам удастся значительно улучшить качество прогноза – добиться более раннего выноса и концентраций пестицида в стоке, близких к экспериментальным. Вторым процессом, недоучтенным при моделировании миграции пестицидов, служит неравновесная сорбция – увеличение коэффициентов сорбции веществ со временем их нахождения в почве. Этот процесс учтен в варианте, показанном треугольниками (см. рис. 1), и мы получаем для этого варианта прогноза снижение расчетных концентраций, по сравнению с вариантом дисперсии. То есть, настраивая модель по водному стоку, а также с учетом параметров дисперсии (шага смещения) и неравновесной сорбции, можно повышать качество прогноза и добиваться большей сходимости прогнозных и экспериментальных значений концентраций.

Метрибузин – сильно подвижный пестицид (см. рис. 2), в консервативном (рутинном) прогнозе его вынос за

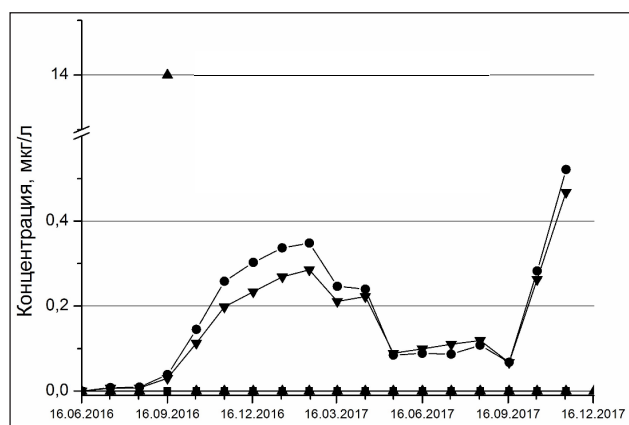


Рис. 2. Прогнозные и актуальные концентрации метрибузина в стоке: ■ – рутинный прогноз; ● – прогноз, дисперсия; ▼ – прогноз, сорбция; ▲ – эксперимент.

Таблица 3. Прогноз концентраций пестицидов в водном стоке для стандартного сценария Москва

Пестицид	Концентрация в стоке, мкг/л					
	среднее			80 % перцентиль		
	рутинный	дисперсия	дисперсия + сорбция	рутинный	дисперсия	дисперсия + сорбция
Циантранилипрол	0,3	3,1	3,3	0,6	3,9	4,2
Паклобутразол	0,1	0,9	0,9	0,2	1,2	1,2
Метрибузин	0,0	0,3	0,5	0,0	0,5	0,8

пределы почвенного профиля в значимых количествах ($>0,1$ мкг/л) не прогнозируется, но в вариантах расчетов с учетом параметра дисперсии и неравновесной сорбции прогнозируется вынос через 2 месяца после первой обработки (см. рис. 2). Для паклобутразола модель во всех трех вариантах расчетов не прогнозирует наличие пестицида в лизиметрическом стоке, в то время как в эксперименте он был обнаружен трижды – через месяц после обработки (3,1 мкг/л), через 2 месяца (1,8 мкг/л) и весной следующего года, через 10 месяцев после внесения (0,2 мкг/л). Паклобутразол обладает высокой адсорбционной способностью, поэтому миграция его с хроматографическим потоком влаги происходит медленно. Вследствие этого модель PEARL не прогнозирует его появление в стоке. Но наряду с этим происходит быстрый вынос вещества по преимущественным путям миграции, спровоцированный обильными осадками или снеготаянием. То есть, несмотря на значительные различия в текущих концентрациях, усредненные значения за весь наблюдаемый период в эксперименте и прогнозе с учетом дисперсии для циантранилипрола и метрибузина оказываются близкими.

Как видно на рисунке 3, в рутинном варианте прогноза (когда неравновесная сорбция не учитывается, а параметр дисперсии – шаг смешения задается по умолчанию) прогнозируемые концентрации пестицидов значительно ниже, чем в двух других вариантах. Первое появление в стоке в вариантах с настройкой по дисперсии для циантранилипрола и метрибузина в значимых концентрациях (более 0,1 мкг/л) прогнозируется осенью в первый год применения, а паклобутразола – только на третий год. Этот факт свидетельствует о том, что малоподвижные пестициды также выносятся в подземные воды, только их движение в почве происходит очень медленно, поэтому в одно- или даже двухлетних исследованиях вынос пестицидов не фиксируется исследователями.

Полученная форма кривых выноса пестицидов также различается. Для подвижного метрибузина мы видим резкие ежегодные пики выноса, которые выше в годы, когда погодные условия способствовали миграции, и снижение концентрации пестицида в стоке к концу года после его разложения. Для циантранилипрола прогнозируемые пики концентраций более сглаженные, а для стойкого и малоподвижного паклобутразола отмечены небольшие колебания концентраций. Для всех пестицидов не отмечено постоянного роста прогнозных концентраций от года к году, а имеется выход кривой на плато и колебание в некотором диапазоне – для циантранилипрола от 2,0 до 4,0 мкг/л, для паклобутразола – от 1,0 до 1,2 мкг/л, а для подвижного и нестойкого метрибузина мы видим ежегодный резкий рост концентрации после обработки и далее ее снижение практически до нуля.

При оценке риска применения пестицидов как правило актуальные концентрации в воде сопоставляются с допустимыми пороговыми значениями. В РФ в качестве допустимой концентрации используют гигиенический

норматив – предельно допустимую концентрацию в воде водоемов ($\text{ПДК}_{\text{вод}}$). Для циантранилипрола и метрибузина величина этого показателя равна 100 мкг/л, что значительно выше экспериментальных максимальных, средних и прогнозных концентраций во всех вариантах расчета (см. табл. 2, 3). Это свидетельствует о том, что по действующей сегодня процедуре оценки риска эти пестициды могут считаться безопасными для грунтовых вод. Для паклобутразола гигиенический норматив

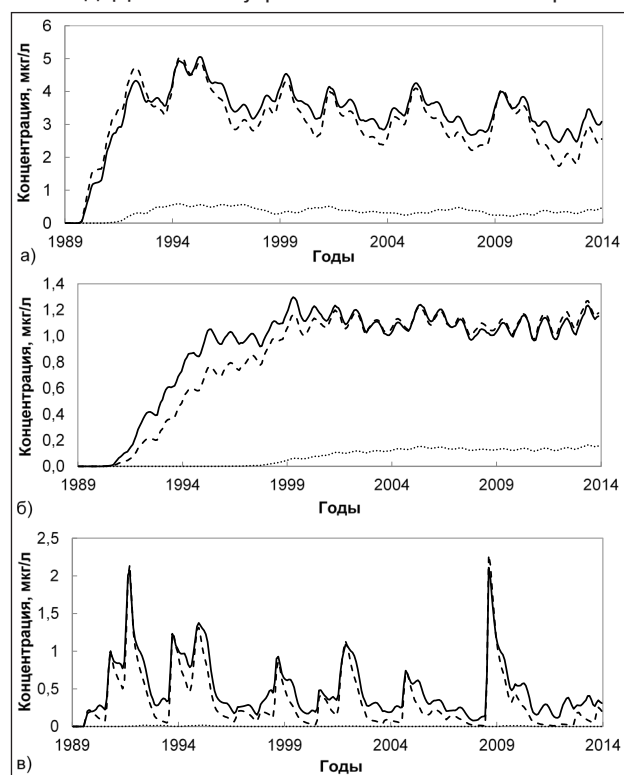


Рис. 3. Прогноз концентраций в водном стоке циантранилипрола (а), паклобутразола (б) и метрибузина (в) для сценария Москва при ежегодном применении в течение 25 лет: ---- – прогноз, дисперсия; – рутинный прогноз; — — — — прогноз сорбция.

не установлен. Принятое в ЕС допустимое пороговое значение содержания пестицида в питьевой воде равно 0,1 мкг/л, что в 1000 раз ниже $\text{ПДК}_{\text{вод}}$ для циантранилипрола и метрибузина. Поэтому, возможно, действующая схема оценки риска пестицидов для грунтовых вод будет пересмотрена, и антропоцентрический подход будет заменен на интегрированную систему оценки риска, включающую в себя экологические, экотоксикологические и гигиенические составляющие.

Выводы. Пестициды, разрешенные для применения в РФ, при использовании в рекомендованных нормах в условиях Нечерноземной зоны способны мигрировать за пределы почвенного профиля.

Настройка моделей выступает необходимым этапом работы, поскольку позволяет повысить точность прогноза. В частности, моделирование миграции циантранилипрола с учетом определенных в эксперименте параметров дисперсии увеличивает точность прогноза,

по сравнению с рутинным вариантом расчетов, где используется принятое по умолчанию значение шага смешения.

Моделирование сценария наихудшего случая, как это принято в регуляторных целях, когда симулируется многолетнее ежегодное внесение пестицида, показало, что концентрации пестицидов в стоке не растут из года

в год, а выходят на плато и варьируют в некотором диапазоне в зависимости от погодных условий и свойств действующего вещества.

Для изучения миграции и выноса пестицидов из почвенного профиля необходимы длительные эксперименты или мониторинговые исследования протяженностью три года и более.

Литература.

1. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring results May 1999 – June 2020. / N. Badawi, S. Karan, E. B. Haarder, et al. GEUS, 2022. 238 p. URL: https://data.geus.dk/pure-pdf/The_Danish_Pesticide_Leaching_Assessment_Programme_Monitoring_results_May_1999-June_2022_web.pdf (дата обращения: 02.02.2024). doi: 10.22008/gpub/38026.
2. Pesticide occurrence in groundwater and the physical characteristics in association with these detections in Ireland / S. L. McManus, K. G. Richards, J. Grant, et al. // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2014. Vol. 186. P. 7819–7836. doi: 10.1007/s10661-014-3970-8.
3. Baran N., Surdyk N., Auterives C. Pesticides in groundwater at a national scale (France): Impact of regulations, molecular properties, uses, hydrogeology and climatic conditions // *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 791. Article 148137. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167636921001481>. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148137.
4. Monitoring and risk assessment of pesticide residue in plant-soil-groundwater system about medlar planting in Golmud / X. Jing, W. Zhang, J. Xie, et al. // *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28. P. 26413–26426. doi: 10.1007/s11356-021-12403-0.
5. Колупаева В. Методы изучения миграции пестицидов: анализ, сравнение, рекомендации по использованию при оценке риска воздействия на грунтовые воды // *Биосфера*. 2022. Т. 14. № 3. С. 168–174. doi: 10.24855/biosfera.v14i3.692.
6. Study of the behavior of the new insecticide cyantraniliprole in large lysimeters of the Moscow State University / V. N. Kolupaeva, A. A. Kokoreva, A. A. Belik, et al. // *Open Agriculture*. 2019. Vol. 4. No. 1. P. 599–607. doi: 10.1515/opag-2019-0057.
7. Количественная оценка неоднородности потоков веществ по параметру «шаг смешения» для математических моделей миграции пестицидов в почвах / Е. В. Шейн, А. А. Белик, А. А. Кокорева и др. // *Почвоведение*. 2018. № 7. С. 852–858.
8. Экологическая оценка пестицидов: методические рекомендации / В. С. Горбатов, Р. С. Аптикаев, А. А. Астайкина и др. М.: МАКС Пресс, 2023. 144 с.
9. Шейн Е. В. Математические физически обоснованные модели в почвоведении: история развития, современное состояние, проблемы и перспективы (аналитический обзор) // *Почвоведение*. 2015. № 7. С. 816–823.
10. Колупаева В. Н., Горбатов В. С., Астайкина А. А. Прогноз концентраций пестицидов в почвах с помощью математической модели PEARL и его использование при оценке риска применения пестицидов для почвенных организмов // *Агрохимия*. 2017. № 2. С. 34–39.
11. Modelling water and pesticide transport in soil with MACRO 5.2: Calibration with lysimetric data / V. Kolupaeva, A. Kokoreva, A. Belik, et al. // *Agriculture-Basel*. 2022. Vol. 12. No. 4. P. 505–530. doi: 10.3390/agriculture12040505.
12. Прогноз миграции пестицидов в почвах: значение почвенного экспериментального обеспечения / Е. В. Шейн, А. А. Белик, А. А. Кокорева и др. // *Вестник Московского Университета. Серия 17: Почвоведение*. 2017. № 4. С. 45–51.
13. THE PPDB – Pesticide Properties Database. URL: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm> (дата обращения: 15.09.2023).
14. Guidance on how aged sorption studies for pesticides should be conducted, analysed and used in regulatory assessments. Commission guidance document. European Commission, 2021. 106 p.
15. Boesten J. J. T. I. Effects of aged sorption on pesticide leaching to groundwater simulated with PEARL // *Science of the Total Environment*. 2017. Vol. 576. P. 498–507. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.099.

References

1. Badawi N, Karan S, Haarder EB, et al. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring results May 1999 – June 2020 [Internet]. [place unknown]: GEUS; 2022 [cited 2024 Feb 2]. 238 p. Available from: https://data.geus.dk/pure-pdf/The_Danish_Pesticide_Leaching_Assessment_Programme_Monitoring_results_May_1999-June_2022_web.pdf. doi: 10.22008/gpub/38026.
2. McManus SL, Richards KG, Grant J, et al. Pesticide occurrence in groundwater and the physical characteristics in association with these detections in Ireland. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2014;186:7819–36. doi: 10.1007/s10661-014-3970-8.
3. Baran N, Surdyk N, Auterives C. Pesticides in groundwater at a national scale (France): Impact of regulations, molecular properties, uses, hydrogeology and climatic conditions. *Science of The Total Environment* [Internet]. 2021 [cited 2024 Feb 2];791: Article 148137. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167636921001481>. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148137.
4. Jing X, Zhang W, Xie J, et al. Monitoring and risk assessment of pesticide residue in plant-soil-groundwater system about medlar planting in Golmud. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28:26413–26. doi: 10.1007/s11356-021-12403-0.
5. Kolupaeva V. [Methods for studying the migration of pesticides: Analysis, comparison, recommendations for use in assessing the risk of exposure to groundwater]. *Biosfera*. 2022;14(3):168–74. Russian. doi: 10.24855/biosfera.v14i3.692.
6. Kolupaeva VN, Kokoreva AA, Belik AA, et al. Study of the behavior of the new insecticide cyantraniliprole in large lysimeters of the Moscow State University. *Open Agriculture*. 2019;4(1):599–607. doi: 10.1515/opag-2019-0057.
7. Shein EV, Belik AA, Kokoreva AA, et al. [Quantitative assessment of the heterogeneity of substance flows using the “mixing step” parameter for mathematical models of pesticide migration in soils]. *Pochvovedenie*. 2018;(7):852–8. Russian.
8. Gorbatov VS, Aptikaev RS, Astaikina AA, et al. *Ekologicheskaya otsenka pestitsidov: metodicheskie rekomendatsii* [Environmental assessment of pesticides: Guidelines]. Moscow: MAKS Press; 2023. 144 p. Russian.
9. Shein EV. [Mathematical physically based models in soil science: History of development, current state, problems and prospects (analytical review)]. *Pochvovedenie*. 2015;(7):816–23. Russian.
10. Kolupaeva VN, Gorbatov VS, Astaikina AA. [Prediction of pesticide concentrations in soils using the PEARL mathematical model and its use in assessing the risk of pesticide use for soil organisms]. *Agrokhimiya*. 2017;(2):34–9. Russian.
11. Kolupaeva V, Kokoreva A, Belik A, et al. Modelling water and pesticide transport in soil with MACRO 5.2: Calibration with lysimetric data. *Agriculture-Basel*. 2022;12(4):505–30. doi: 10.3390/agriculture12040505.
12. Shein EV, Belik AA, Kokoreva AA, et al. [Forecasting the migration of pesticides in soils: The importance of soil experimental support]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 17: Pochvovedenie*. 2017;(4):45–51. Russian.
13. THE PPDB – Pesticide Properties Database [Internet]. [place unknown]: University of Hertfordshire. [cited 2023 Sep 15]. Available from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>.
14. Guidance on how aged sorption studies for pesticides should be conducted, analysed and used in regulatory assessments. Commission guidance document. [place unknown]: European Commission; 2021. 106 p.
15. Boesten J.J.T.I. Effects of aged sorption on pesticide leaching to groundwater simulated with PEARL. *Science of the Total Environment*. 2017;576:498–507. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.099.