

УДК: 613:632.952:628.113

ГІГІЄНІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ГРАНИЧНО ДОПУСТИМОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ НОВОГО ФУНГІЦИДУ ДОДІНУ У ВОДІ ВОДОЙМ

Вавріневич О.П., Зінченко Т.І., Благая А.В., Омельчук С.А.

Інститут гігієни та екології

Національного медичного університету імені О.О. Богомольця, м. Київ

Досвід вітчизняних і зарубіжних вчених у галузі хімічного захисту сільськогосподарських культур визначає проблему впровадження у практику пестицидів, що широко використовуються як засоби боротьби із шкідниками і хворобами. Ці хімічні речовини накопичуються у ґрунті і, завдяки міграційним процесам, можуть надходити у поверхневі та підземні води, забруднюючи їх.

Забруднення вододжерел ксенобіотиками негативно впливає на якість питної води, що створює ризик небезпечного впливу на здоров'я населення. Результати досліджень останніх років свідчать, що у всьому світі склалася критична еколого-гігієнічна ситуація з якістю питної води та глобальним забрудненням відкритих водойм і підземних вододжерел, що знаходить висвітлення в численних дослідженнях [1-4].

Ситуація загострюється у зв'язку з тим, що сфера застосування хімічних речовин постійно розширюється, потреба сільськогосподарства у засобах захисту рослин, регуляторах росту рослин, біопрепаратах, добривах і інших агрохімікатах збільшується, при цьому зростає їх асортимент. Так, протягом 2000-2011 рр. було зареєстровано 3316 пестицидів та агрохімікатів, а кількість дозволених до використання в Україні на 2014 рік включає 2145 препаратів [5].

За даними Всесвітньої Організації Об'єднаних націй серед значної кількості хімічних сполук, що надходять в навколишнє середовище, частка пестицидів становить 3%, а в числі зареєстрованих захворювань нараховується від 25 до 30%, безпосередньо пов'язаних з використанням недоброякісної води. Безпека питної води набуває всесвітніх масштабів та займає особливе відображення в Програмі ООН, ВООЗ і інших міжнародних організацій. Так, рішеннями ООН десяти-

тиліття 2005-2015 рр. оголошено Міжнародною декадою «Вода для життя» [6].

З метою забезпечення населення України доброякісною питною водою створена загальнодержавна програма «Питна вода України на 2006-2020 роки», визначені шляхи забезпечення населення питною водою, яка відповідає гігієнічним вимогам. Програмами визначені головні напрямки подальших наукових досліджень в області хімічної безпеки населення, передбачені основні критерії та методи профілактики екологообумовлених захворювань [7-8].

Такими дійовими критеріями є еколого-гігієнічна оцінка вододжерел, що використовують для водопостачання населення. Особлива роль серед сучасних актуальних задач профілактичної медицини належить розробці та науковому обґрунтуванню безпечного вмісту пестицидів у воді водойм господарсько-питного водозабезпечення.

Метою роботи було проведення експериментальних лабораторних досліджень для встановлення порогових концентрацій додіну за впливом на органолептичні властивості, загальносанітарні, санітарно-токсикологічні показники якості води та обґрунтування гранично допустимої концентрації (ГДК) речовини у воді водойм.

Матеріали та методи дослідження. Нами проведено аналіз токсикологічних параметрів і критеріїв безпечності додіну, серію лабораторних досліджень з встановлення порогових концентрацій за основними критеріями шкідливості.

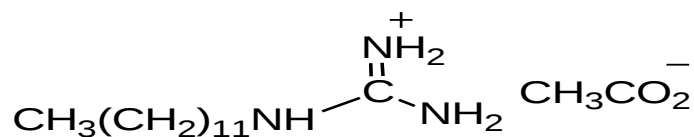
В лабораторних умовах вивчали вплив додіну на властивості води з використанням органолептичних, фізико-хімічних, фотометричних, мікробіологічних та математичних методів оцінки якості води у відповідності до [9-10].

Додін – діюча речовина препарату Силліт 400 К.С. відноситься до класу гуані-

динів, механізм його впливу пов'язаний з пошкоджуючою дією мембран клітин грибів. Препарат Силліт 400 К.С. – системний фунгіцид, який пропонується для захисту яблунь, черешень, виноградників, персиків,

груш, горіхів, шпинату, суниці від ураження комплексом грибкових хвороб.

Хімічна назва додіну – 1-додецил-гуанідин ацетат (IUPAC), виробництва АГРИФАР С.А. Структурна формула:



Основні фізико-хімічні властивості додіну наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні властивості фунгіциду додін.

Показники	Значення показників
Фізичний стан	порошок
Колір	жовтуватий
Запах	плісняви, 5 балів
Відносна мол. маса	287,4 г/моль
Щільність	1,1661 при 20°C±0,5°C
Температура плавлення	133,3°C
Тиск пари	<1,69×10 ⁶ Па при 20°C
Розчинність у воді, г/дм ³	pH 4,9-0,87; pH 6,9-0,93; pH 9,1 буфер – 0,79 при 20°C
Розчинність в органічних розчинах, г/дм ³	н-гептан – 0,018; ксилон – <0,004; ацетон – 0,04; етанол – 57; н-октанол – 16,54; ацетонітрил – 0,044; етилацетат/дихлорметан – 0,015
Емпірична формула	C ₁₅ H ₃₃ N ₃ O ₂

Результати та їх обговорення. Чисельні дослідження в області гігієнічного нормування хімічних речовин у воді водойм, доводять, що у 10-15% лімітуючою ознакою шкідливості є погіршення органолептичних властивостей води, у 50-55 % – загально-санітарна ознака, 35 % – санітарно-токсикологічна лімітуюча ознака.

Експериментальні дослідження з вивчення впливу додіну на органолептичні властивості води включали запах, кольоровість, прозорість, каламутність, здатність до піноутворення та інші. Розчини готували на дехлорованій водопровідній воді; вивчалися концентрації речовини у воді від 2,0 до 0,0039 мг/дм³ (pH 7,5-8,5) при 20 та 60°C.

На основі аналізу результатів досліджень встановлені концентрації додіну, які надавали воді запах інтенсивністю 1 та 2 бали, при цьому 80% одораторів оцінювали його як запах плісняви, 20% – ґрунтовий.

Дослідами встановлено, що додін в концентраціях від 2,0 до 0,156 мг/дм³ надає

воді виразний запах плісняви інтенсивністю 5-3 бали. Найменші з досліджуваних концентрацій фунгіциду (0,016 до 0,0039 мг/дм³), відповідно до оцінки всіх одораторів, не впливали на запах води і не відрізнялися від контролю (“0” балів). Межа сприйняття запаху (1 бал) при 20°C встановлена при концентрації речовини 0,033 мг/дм³ (p≤0,05).

Концентрація фунгіциду яка надавала воді запах інтенсивністю 2 бали становила 0,064 мг/дм³. Підігрів розчинів до 60 °C суттєво не змінював інтенсивність і характер запаху води (табл. 2).

Таким чином, на основі аналізу результатів вивчення впливу додіну на запах води обґрунтовано порогову концентрацію 0,033 мг/дм³ при 20°C (ПК_{орг}).

Проведено вивчення впливу хлорування на запах води в присутності додіну в концентраціях 0,03 і 0,06 мг/дм³, при яких речовина надає воді запах плісняви інтенсивністю 1 та 2 бали.

Таблиця 2. Підсумкові дані з вивчення впливу додінку на запах води (при 20 та 60°C).

Інтенсивність запаху, бал	Температура води (°C)	Статистичні параметри				
		n	x	Sx	P	X-2Sx
1	20	80	0,0399	0,0034	8,5	0,0331
2		41	0,0692	0,0026	3,7	0,0640
1	60	95	0,0416	0,0032	7,7	0,0352
2		39	0,090	0,0010	1,1	0,0880

Як свідчать результати лабораторних досліджень, знезараження води методом хлорування в присутності додінку, не впливає на органолептичні показники, що свідчить про відсутність утворення у воді хлорпохідних сполук.

Важливе значення в гігієнічному відношенні має поведінка пестициду у водному середовищі, яка характеризується його стабільністю. Стабільність речовини у воді визначає швидкість і характер міграції, деградації, адсорбції, кумуляції, що відбуваються в природних умовах.

Стабільність запаху, якого надає воді досліджувана речовина, вивчали шляхом витримання у щільно закритих склянках. Запах води інтенсивністю 1 бал визначався одораторами впродовж 5-10 діб, що дозволяє віднести речовину до класу помірно стабільних сполук. За даними [11], період розкладання додінку на 90% (T_{90}) у воді складає < 3 діб, а період напіврозкладання (T_{50}) у системі вода-осад – 0,33 доби, водній фазі – 0,18 діб, шляхом фотолізу (при pH 7) – 12,6 діб, гідролізу (при 20 °C, pH 7) – 914 діб, 576 діб (pH 5), 1198 діб (pH 9) [12]. Враховуючи параметри стійкості речовини у воді, додін було віднесено до високостійких сполук у відповідності до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [13].

В серіях дослідів встановлено, що присутність у воді додінку в концентраціях від 0,0039 до 2,0 мг/дм³ не впливає на прозорість, колірність води і не сприяє піноутворенню при 20 і 60 °C; порогова концентрація за цими показниками становить більше 2,0 мг/дм³.

Узагальнення результатів вивчення впливу додінку на органолептичні показники якості води дозволило обґрунтувати порогову величину за органолептичним критерієм шкідливості концентрацію 0,033 мг/дм³ та визначити лімітуючу ознаку шкідливої дії – запах при температурі 20°C.

Враховуючи те, що пестициди характеризуються біоцидною активністю, надходження їх у водойми може впливати на перебіг природних процесів самоочищення та обумовлювати несприятливі умови для окислення органічних речовин, було проведено серію лабораторних досліджень з вивчення впливу додінку на санітарний стан води.

Хімічні забруднювачі можуть гальмувати перебіг біохімічних процесів окислення речовин внаслідок пригнічення розвитку водної сапрофітної мікрофлори. Такий вплив може призводити до поширення зони забруднення водойми. З іншого боку, негативний характер впливу пестицидів може призвести до збільшення кількості спожитого кисню, що в свою чергу викликає анаеробні умови у водоймі та погіршення показників санітарного стану. З цих причин важливо визначити вплив на біохімічне споживання кисню (БСК) в присутності хімічної речовини.

Для оцінки здатності додінку до біохімічного окислення в умовах природного самоочищення водного середовища проведено вивчення інтенсивності біохімічного споживання кисню (БСК₂₀), чисельності та відмирання сапрофітної мікрофлори, динаміки мінералізації азотовмісних речовин, динаміки рівня вмісту розчинного у воді кисню, визначення активної реакції води (pH).

Згідно методичних підходів чинних в Україні [9-10], вивчення впливу додінку на загальносанітарний стан водойм проводили в 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30 добу інкубації при концентраціях від 0,003 до 0,3 мг/дм³. Вибір діапазону концентрацій обумовлений результатами визначення порогової концентрації додінку у воді за органолептичною ознакою шкідливості (0,03 мг/дм³).

Обґрунтування порогової концентрації додінку за впливом на динаміку процесу самоочищення води водних об'єктів проведено в лабораторних умовах на модельних

водоймах, якими служили скляні ємкості (20,0 дм³). Останні заповнювалися річковою водою, в якій вносили відповідні концентрації досліджуваної речовини.

Результати дослідів показали, що під впливом фунгіциду додін у концентраціях від 0,003 до 0,3 мг/дм³ біохімічна потреба кисню (БПК) у воді протягом усього періоду спостережень достовірно не відрізнялась від контролю і відхилення складали 1-3%. Це дозволяє віднести фунгіцид до групи нейтральних речовин, при наявності яких у воді відсутнє біохімічне окислення органічних речовин.

Доведено, що міграція і транслокація хімічних речовин у воді, в значній мірі, залежить від складу бактеріальної флори. Наявність деяких пестицидів у воді може становити небезпеку для флори та фауни, порушуючи біоценоз водного середовища. Негативний вплив пестицидів на екологічний стан води може проявлятися зміною кількис-

них і якісних співвідношень та строком виживання санітарно-показових мікроорганізмів.

В практиці гігієнічного нормування шкідливих речовин у воді водойм прийняті індикаторні мікроорганізми сапрофітні бактерії, які в свою чергу, є показником активності і патогенної флори. Контроль динаміки росту та розвитку сапрофітних бактерій проводили по мікробному числу.

При вивченні поведінки водної сапрофітної мікрофлори у контролі (модельна водойма без досліджуваної речовини) відмічалося деяке поступове зниження чисельності мікробів. Подібну динаміку спостерігали у воді модельної водойми з мінімальною концентрацією додін у 0,003 мг/дм³. При подальшому підвищенні концентрації додін у 0,03 та 0,3 мг/дм³ встановлено значне зниження чисельності водної мікрофлори, починаючи з 1-3 доби інкубації (рисунок).

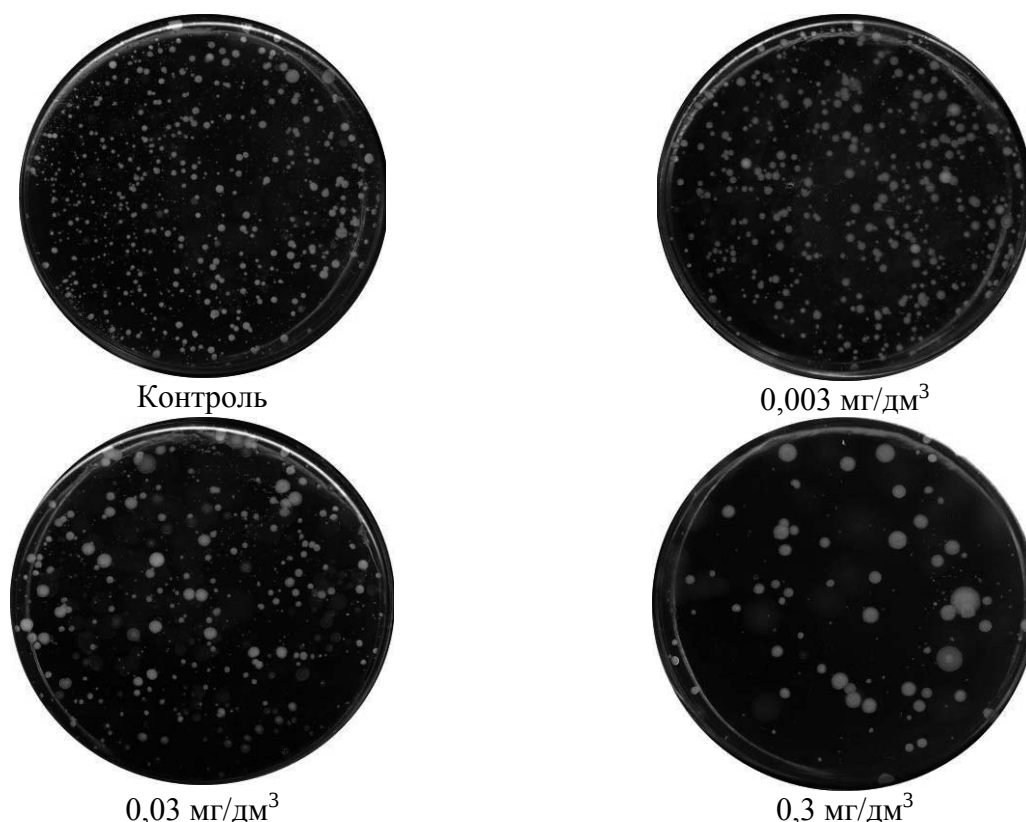


Рисунок. Вплив різних концентрацій додін у на сапрофітну мікрофлору води водойм.

При проведенні статистичної обробки результатів аналізу отриманих даних [14] встановлено, що концентрації додін у воді модельних водойм 0,03 та 0,3 мг/дм³ викли-

кали гальмування росту бактерій. У посівах води з максимальною концентрацією ступінь гальмування був більш вираженим, починаючи з 1 доби і спостерігався впродовж всьо-

го періоду досліджень. Отримані результати статистично достовірні ($p \leq 0,05$ при $t=2,58-5,07$).

Таким чином доведено, що додін в концентраціях на рівні $0,03-0,3$ мг/дм³ викликав бактеріостатичну дію на водні мікроорганізми. Концентрація додіну $0,003$ мг/дм³ є пороговою за впливом на процес росту та відмирання водних сапрофітних мікроорганізмів.

Процеси мінералізації азотвмісних органічних речовин в присутності додіну відбувалися дещо пасивно. Про це свідчить динаміка окислення аміаку, вміст якого знизився лише на 20 добу спостережень при концентраціях діючої речовини від $0,03$ до $0,3$ мг/дм³ і відрізнявся від контрольних величин на 46-48%. При цьому кількість азоту нітритів збільшилась на 25 добу ($p < 0,05$), азоту нітратів залишалась на рівні контрольних величин ($p > 0,05$). Процес мінералізації стабілізувався на 30 день експериментів у всіх дослідних водоймах і відрізнявся від контролю на 8-13%.

Важливим показником впливу пестицидів на санітарний стан водойм є кисневий режим. На основі аналізу результатів досліджень встановлено, що у воді всіх експериментальних водойм розчинний кисень був на рівні контрольних зразків. Досліджувані

концентрації додіну не викликали впливу на вміст іонів водню у воді протягом всього періоду спостережень і не відрізнявся від контрольних величин більш ніж на 1-3% ($p > 0,05$).

На підставі аналізу отриманих даних вивчення особливостей впливу додіну на санітарний режим водойм обґрунтовано порогову концентрацію за загальносанітарним показником шкідливості на рівні $0,003$ мг/дм³. Загальносанітарну лімітуючу межу дії слід оцінити як критерій реальної безпеки для гідросфери.

Ступінь ризику негативного впливу пестициду за санітарно-токсикологічним критерієм шкідливості оцінювали за максимальною недіючою концентрацією (МНК) речовини розрахунковим методом.

Виходячи із обґрунтованої допустимої добової дози (ДДД= $0,1$ мг/кг), середньодобового споживання води (3 дм³), середньостатистичної маси тіла дорослої людини (60 кг) МНК становить $0,2$ мг/дм³.

На основі аналізу результатів комплексних експериментальних досліджень за органолептичним, загальносанітарним та санітарно-токсикологічним критеріями шкідливості обґрунтована та затверджена гранично допустима концентрація додіну у воді водойм (табл. 3).

Таблиця 3. Порогові концентрації додіну за основними показниками шкідливості.

Показники шкідливості	Характер прояву	Концентрація, мг/дм ³
Органолептичні	поріг	$0,03$
Загальносанітарні	поріг	$0,003$
Санітарно-токсикологічні	недіюча концентрація	$0,2$
ГДК		$0,003$

Встановлено лімітуючий критерій – загальносанітарний (вплив на ріст та відмирання мікроорганізмів і порушення процесу мінералізації). За даними порівняльного аналізу результатів вивчення впливу додіну на показники якості води ГДК становить $0,003$ мг/дм³ (табл. 3).

Розроблено та затверджено метод високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) визначення залишкових кількостей додіну у воді, який дозволяє контролювати обґрунтований гігієнічний норматив.

Висновки

1. На основі проведених досліджень обґрунтовано порогову концентрацію додіну за органолептичним показником шкідливого впливу на якість води на рівні $0,03$ мг/дм³. Лімітуючий критерій – запах води при 20°C .

2. Встановлено порогову концентрацію додіну за загальносанітарним критерієм шкідливості $0,003 \text{ мг/дм}^3$. Лімітуючий показник шкідливої дії – бактеріостатичний вплив на чисельність водної сапрофітної мікрофлори та порушення процесу мінералізації органічних азотовмісних речовин.

3. Розрахована максимально недіюча концентрація додіну (МНК) за санітарно-токсикологічним критерієм шкідливості – $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

4. Проведено комплексну санітарно-токсикологічну оцінку фунгіциду додіну та обґрунтовано гранично допустиму концентрацію (ГДК) у воді водних об'єктів на рівні $0,003 \text{ мг/дм}^3$ (лімітуючий критерій шкідливості – загальносанітарний), яка затверджена Постановою Гол.держ.сан.лікаря України №26 від 26.11.2013 р.

5. Встановлено, що у відповідності до ДСанПіН 8.8.1.002-98 додін відноситься до високостійкий у воді сполук (І клас небезпечності).

ЛІТЕРАТУРА

1. Омельчук С.Т. Еколого-гігієнічні проблеми збереження здоров'я населення та охорони навколишнього середовища / С.Т. Омельчук, В.Г. Бардов, С.А. Омельчук [та ін.] // Збірник наукових праць Четвертої міжнародної науково-практичної конференції з народної та нетрадиційної медицини. – Київ. 2002. – С. 385-387.
2. Иванов А.В. Состояние здоровья населения на территориях интенсивного применения пестицидов / А.В. Иванов, В.В. Васильев // Гигиена и санитария. 2005. – №2. – С. 24-27.
3. Прокопов В.О. Гігієнічні проблеми водопостачання в Україні / В.О. Прокопов // Досвід та перспективи наукового супроводу проблем гігієнічної науки та практики. – К., 2011. – С. 106-132.
4. Прокопов В.О. Оцінка якості питної води з підземних вододжерел України з погляду впливу на стан здоров'я населення / В.О. Прокопов, О.Б. Липовецька // Наук. Вісник НМУ. 2012. – Вип.4. – С. 122-126.
5. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (Офіційне видання) / упоряд. В.У. Яшук, В.М. Ващенко, Р.М. Кривошея [та ін.]. – Київ: Юнівест Медіа, 2014. – 831 с.
6. Обзор результативности природоохранной деятельности. ООН, Нью-Йорк, Женева, 2000.
7. Загальнодержавна цільова програма “Питна вода України на 2006-2020 роки”, затв. Законом України від 03.03.2005 р. №2455-VI // Офіційний вісник України. 2005. – №13. – 655 с.
8. Шляхи забезпечення населення України якісною питною водою / К.Ю. Загороднюк, С.Т. Омельчук, Новікова [та ін.] // Гігієнічна наука та практика: сучасні реалії / Мат. XV з'їзду гігієністів України. – Львів, 2012. – С. 287-288.
9. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ №4263-87. – [Утв. 13.03.87]. – К.: М-во здравоохранения СССР, 1988. – 210 с.
10. Талакин А.В. Методические особенности гигиенического нормирования пестицидов в воде / А.В. Талакин, В.Н. Ракитский, Е.Ф. Горшкова [и др.] // Гигиена и санитария. 2004. – №1. – С. 56-58.
11. Peer Review of the pesticide risk assessment of the active substance dodine // EFSA Journal. 2010. – N8(6):1631.
12. Dodine (Ref: BAS 365F): [Електронний ресурс] режим доступу: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/263.htm>.
13. Державні санітарні норми і правила. «Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності» (ДСанПіН 8.8.1.002-98). Затв. Постановою головного державного санітарного лікаря України від 28.08.1998. – №2. – 20 с.
14. Антомонов М.Ю. Математичне забезпечення гігієнічних досліджень / М.Ю. Антомонов // Довкілля та здоров'я. 2001. – №2. – С. 57-58.

ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НОВОГО ФУНГИЦИДА ДОДИНА В ВОДЕ ВОДОЁМОВ

Вавриневич Е.П., Зинченко Т.И., Благая А.В., Омельчук С.А.

Среди современных актуальных задач профилактической медицины особая роль принадлежит разработке и научному обоснованию безопасного содержания пестицидов в воде хозяйственно-питьевого водопользования.

Целью исследований было проведение экспериментальных исследований по обоснованию предельно допустимой концентрации (ПДК) додина в воде водоёмов.

Для обоснования токсикологических параметров и критериев безопасности додина при поступлении в воду водоемов использованы органолептические, физико-химические, фотометрические, микробиологические и математические методы оценки качества воды.

В результате проведенных исследований были установлены пороговые концентрации додина по органолептическому показателю вредности на уровне $0,03 \text{ мг/дм}^3$ – лимитирующий критерий запах 20°C ; общесанитарному – $0,003 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий критерий – бактериостатическое влияние на водную микробную флору и нарушение процесса минерализации органических азотсодержащих веществ), санитарно-токсикологическому – $0,2 \text{ мг/дм}^3$.

Обоснована предельно допустимая концентрация додина в воде водных объектов на уровне $0,003 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий критерий вредности – общесанитарный).

HYGIENIC SUBSTANTIATION OF NEW FUNGICIDE DODINE MAXIMUM ALLOWABLE CONCENTRATION IN WATER OF WATER RESERVOIRS

O.P. Vavrinevych, T.I. Zinchenko, A.V. Blagaia, S.A. Omelchuk

Development and scientific substantiation of pesticides safe content in water used for domestic and drinking purposes are the key role of preventive medicine among other modern urgent tasks.

The aim of our studies was to carry out experimental research to substantiate the maximum allowable concentration (MAC) of dodine in water of water reservoirs.

Organoleptic, physical-chemical, photometric, microbiological and mathematical methods of water quality evaluation were used to substantiate dodine toxicological parameters and safety criteria for water of water reservoirs.

Threshold concentrations of dodine by organoleptic index were established at 0.03 mg/dm^3 (limiting criterion – smell at 20°C); by general-sanitary index – 0.003 mg/dm^3 (limiting criteria – bacteriostatic effects on the aquatic microbial flora and impact on the process of organic nitrogen-containing substances mineralization); by sanitary and toxicological index – 0.2 mg/dm^3 .

Maximum allowable concentration of dodine in water of water sources was substantiated at the level of 0.003 mg/dm^3 taking into account general sanitary limiting criterion of hazard.

УДК: 614.777:628.16:64.012.1

ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ ПИТНОЇ ВОДИ НА ХВОРОБИ ОРГАНІВ ТРАВЛЕННЯ ДОРΟΣЛОГО НАСЕЛЕННЯ (НА ПРИКЛАДІ м. ХЕРСОНА)

Липовецька О.Б.

ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва» НАМН України, м. Київ

Вступ. Питна вода є однією із важливих складових навколишнього середовища, яка не тільки має безпосередній вплив на процеси життєдіяльності людини, але в той