

ГІГІЄНА ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ

УДК 613:632.954:632.95.024

ОЦІНКА ПОТЕНЦІЙНОЇ ЕКОТОКСИКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕЧНОСТІ ГЕРБІЦИДУ СТРАТОС УЛЬТРА І ЙОГО ДІЮЧОЇ РЕЧОВИНИ ЦИКЛОКСИДИМУ

*Гулай Т.О.¹, Омельчук С.Т.¹, Антоненко А.М.²**¹ – кафедра гігієни та екології №4, ² – кафедра гігієни та екології №1 Національного медичного університету імені О.О. Богомольця, м. Київ*

Вступ. На сьогоднішній день в Україні ні використовується понад 2697 хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) [17]. Недотримання правил та регламентів при їх застосуванні можуть призвести до забруднення навколишнього середовища. Серед об'єктів навколишнього середовища ґрунт та ґрунтові води займають перші місця за рівнем забруднення пестицидами [16].

Поступово накопичуючись у поверхневих шарах ґрунту ХЗЗР проникають у глибокі шари, а згодом проникають в поверхневі та підземні води. Так як в сільській місцевості ґрунтову воду використовують для пиття та приготування їжі, то ризик вживання контамінованої води значно зростає. Це може негативно позначитися на здоров'ї населення, а особливо дітей, які відносяться до груп підвищеного ризику [5,6].

Тому гігієнічна оцінка нових пестицидів, які використовуються для захисту посівів сільськогосподарських культур, є необхідним заходом для попередження негативного впливу ХЗЗР на навколишнє середовище та населення. Одним із таких нових препаратів є гербіцид фірми БАСФ (Німеччина) Стратос Ультра, (д.р. циклоксидим), який використовується для захисту посівів соняшника.

Мета роботи: гігієнічна оцінка потенційної екотоксикологічної небезпечності гербіциду Стратос Ультра і його діючої речовини циклоксидиму, оцінка ризику забруднення підземних вод.

Матеріали і методи. Препарат Стратос Ультра – системний гербіцид для боротьби із однолітніми і багаторічними бур'янами. Діюча речовина препарату – циклоксидим відноситься до системних циклогексационових гербіцидів. Препарат являє собою прозору рідину з помірним ароматичним запахом.

Натурні дослідження проведено згідно [1] в агрокліматичних умовах України при допустимих метеорологічних умовах. Обробку посівів соняшнику препаратом Стратос Ультра здійснено при максимальній нормі витрат 2,5 л/га, одноразово.

За методикою М.М. Мельникова було проведено розрахунок екотоксикологічної небезпечності (екотокс) для довкілля [2]. Екотокс дозволяє порівняти екотоксичність досліджуваної речовини з екотоксичністю ДДТ, яка прийнята за 1 умовну одиницю, та оцінити відносну небезпечність забруднення довкілля досліджуваною речовиною.

Розрахунок «екотоксу» досліджуваного гербіциду проведено за формулою:

$$E = \frac{P \times N}{ЛД50},$$

де, E – екотоксикологічна небезпечність;

P – період напівзникнення речовини з ґрунту, тижні, встановлений за результатами власних натурних досліджень;

N – норма витрати препарату за діючою речовиною з урахуванням кратності обробок, кг/га;

ЛД50 – середня смертельна концентрація, мг/кг.

Для оцінки можливого забруднення підземних вод циклоксидимом проведено розрахунок інтегрального вектору небезпечності (R) за методикою [11], а також розра-

хунок скринінгового індексу вимивання (LIX) [3], індекс LEACH [4].

Розрахунок проводили за наступними формулами:

– інтегральний вектор небезпечності – $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$,

де, x – індекс GUS; y – τ_{50} у воді; z – *biol.ef.*, що виражені в балах;

– індекс GUS = $\log(\tau_{50}) \times (4 - \log(K_{oc}))$,

де, τ_{50} – середнє значення періоду напівруйнування речовини у ґрунті, доба;

K_{oc} – константа органічним вуглецем;

– зона біологічної дії $Z_{\text{biol.ef.}} = LD_{50}/Lim_{ch}$,

де, LD_{50} – середньосмерельна доза при введенні в шлунок, мг/кг;

Lim_{ch} – поріг хронічної дії при пероральному надходженні;

– скринінговий індекс вимивання (LIX) $LIX = \exp(-k \times K_{oc})$,

де, k – константа рівняння першого порядку для речовини, доба⁻¹,

K_{oc} – коефіцієнт сорбції органічним вуглецем, мл/г о.в);

– індекс LEACH – $LEACH_{\text{mod.}} = \frac{S_w \times \tau_{50 \text{ field}}}{K_{oc}}$,

де, S_w – розчинність у воді, мг/л;

$\tau_{50 \text{ field}}$ – період напівруйнування речовини у ґрунті в натурних умовах, доба;

K_{oc} – коефіцієнт сорбції органічним вуглецем, мл/г о.в.

Математична обробка отриманих результатів проведена на персональному комп'ютері за допомогою програми «Microsoft Excel».

Результати та їх обговорення. Проведено оцінку стійкості циклоксидиму у водних системах. Встановлено, що гідроліз сполуки залежить від рН води: речовина більш стійка в нейтральному та лужному середовищі, а в кислому – швидко руйнується [7,8]. Період напівруйнування при рН 3 складав 1,1 доби, рН5 – 6,7, рН7 – 104 і рН9 – 102 доби, відповідно. В результаті гідролізу при рН 3 і 5 з першого дня дослідження було виявлено метаболіт ВН 517-TSO, а на 6 та 14 день виявлявся метаболіт ВН 517-T2S – що складав 70,3% і 50,9% відповідно [7,8,10]. При рН 7 і 9 єдиним метаболітом, що виявлявся у воді уже з самого початку досліду і визначався в кількості більше 10% був ВН 517-TSO [7,8,10]. Також утворювались метаболіти ВН 517-T1S і ВН 517-T2S – при рН 7 максимально 6,3 і 8,6%, відповідно, і при рН 9 – максимально 4,8 і 3,4%, відповідно [7,8,10].

Деградація циклоксидиму у водному середовищі значно прискорювалась під дією ультрафіолетових променів. Періоди напівруйнування циклоксидиму в результаті фотолізу складали при рН 5 - 5,8 годин, при рН 7-17,6 годин, рН 9-22,3 години відповідно [3].

Поведінку діючої речовини препарату Стратос Ультра циклоксидиму в системі «вода-осад» вивчали в двох природних системах: не проточній та проточній [7]. Встановлено, що в стерильних умовах розпад циклоксидиму сповільнюється, що свідчить про важливість мікроорганізмів в деградації даної речовини. τ_{50} у водній фазі становили 28 діб у не проточній воді, та 10,5 діб у проточній, відповідно у фазі осад – 10,5 та 18,1 діб. Таким чином згідно з гігієнічною класифікацією пестицидів за стабільністю у воді циклоксидим можна віднести до І класу – високостабільний.

Враховуючи, що більшість критеріїв безпеки пестицидів ґрунтуються на усереднених характеристиках, нами був додатково використаний більш гнучкий критерій небез-

зпечності пестицидів – індекс персистентності пестициду (ППП) [13]. Розрахунок індексу персистентності досліджуваного гербіциду склав 0,22 тижня, за класифікацією SILVER речовина відноситься до короткоживучих.

Щоб попередити попадання в ґрунтові та поверхневі води засобів хімічного захисту рослин та остаточно оцінити небезпечність забруднення, ми використали ряд методів результати яких представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Інтегральна оцінка небезпечності забруднення підземних вод циклоксидимом.

Показники	Значення	Значення показників в балах	Рівень небезпечності
GUS	2,01	50	середній
Z boil.ef.	562,86	50	середній
Гідроліз у воді	104	80	високий
Інтегральний вектор (R)	–	94	високий

Оцінюючи результати розрахунку інтегрального вектору (табл.1) ми засвідчили, що індекс потенційного вимивання GUS складає 2,01 для агрокліматичних зон України, що за шкалою оцінювання згідно методики [11] складає 50 балів і відноситься до середнього рівня небезпеки забруднення підземних вод. За літературними даними [10] індекс GUS для циклоксидиму становить 0,42 – низький рівень небезпечності згідно зі шкалою методики [11].

За нашими розрахунками зона біологічної дії становить 562,86 мг/кг (50 балів) – середній рівень небезпечності забруднення підземних вод [11].

За даними літератури [10] період напівруйнування у воді циклоксидиму при

pH 7 в середньому складає 104 доби і згідно шкали оцінки величин показників небезпеки забруднення підземних вод і токсичності гербіцидів оцінюється в 80 балів, що відповідає високому рівню небезпеки [11].

Отже інтегральний вектор небезпечності підземних вод (R) становить 94,36 балів, що відповідає високому рівню небезпечності забруднення підземних вод циклоксидимом (табл. 1).

Отримані результати показали що LIX для циклоксидиму становить 0,00683. Згідно даних [3] ця величина відповідає мінімальному потенціалу вимивання в ґрунтові води (табл. 2).

Таблиця 2. Параметри міграції, стійкості та токсичності циклоксидиму.

Показники	Значення
LIX, у.о.	0,00683
LEACH у.о.	7,19
Розчинність у воді мг/л	53
K _{oc} , мл/г	59
τ ₅₀ у ґрунті, доба	8
τ ₅₀ у воді, доба	104

За нашими розрахунками індекс LEACH для циклоксидиму складає 7,19 (1 клас небезпечності, високий ризик забруднення). Даний показник враховує крім коефіцієнту сорбції органічним вуглецем ще й розчинність у воді та період напівруйнування в ґрунті (табл. 2).

За власними результатами середнє значення періоду напіврозпаду у ґрунті для

ґрунтово-кліматичних умов України складає 8 діб. За стабільністю в ґрунті циклоксидим можна віднести до 3 класу небезпеки відповідно до гігієнічної класифікації пестицидів [15]. За даними літератури в країнах Європи період напівруйнування в польових умовах складає 5 діб – речовина нестійка [10].

Середня величина K_{oc} складає 59 мл/г, згідно міжнародної класифікації SSLRC ци-

клоксидим належить до класу з мобільною міграційною здатністю.

Для інтегральної оцінки потенційної небезпеки впливу пестицидів на організм людини при потраплянні в ґрунтові та поверхневі води ми використали інтегральний показник небезпечності при потраплянні у воду (ІПНВ) за методикою [12].

За шкалою оцінки ІПНВ, нова хімічна сполука циклоксидим належить до високо

небезпечних для людини (1Б клас небезпеки) при вживанні людиною контамінованої води, що зумовлено її високою стійкістю у воді [12].

Як відомо серед екотоксикологічних речовин пестициди займають особливе місце. Тому нами було розраховано потенційний ризик забруднення екосистем за методикою [2] в агрокліматичних умовах України (табл. 3).

Таблиця 3. Екотоксикологічна небезпечність циклоксидиму для екосистем України.

Діюча речовина	Препарат	Персистентність (Р), тижні	Норма витрат д.р. (N), кг/га	ЛД ₅₀ , мг/кг	Екотоксикологічна небезпека (Е), умовні одиниці
циклоксидим	Стратос Ультра	0,22	0,25	3940	$7,23 \times 10^{-5}$

Встановлено, що екотоксикологічний ризик досліджуваного гербіциду становить $7,23 \times 10^{-5}$. За цим критерієм досліджувана сполука відноситься до малоекотоксичних пестицидів (І ступінь) та з позиції екотоксикології має низький потенційний ризик для біоценозів. Отримані результати свідчать, що екотоксикологічна небезпечність досліджуваної речовини на 5 порядків нижча від ДДТ.

Також ми провели порівняння екотоксикологічної небезпечності циклоксидима з гербіцидами інших хімічних класів та поколінь. Встановлено, що екотоксичність досліджуваної речовини на 3 порядки нижча, ніж гербіцидів попередніх поколінь – симтриазинів і шестичленних гетероциклів (атразин, пропазин, симазин, бентазон), і на 1 порядок нижча відносно гербіцидів імідазолінони [14].

Висновки

1. Встановлено, що згідно з гігієнічною класифікацією пестицидів за стабільністю у воді циклоксидим відноситься до І класу небезпечності. За індексом потенційного вимивання (GUS) – рівень небезпечності середній, а за інтегральним вектором (R) та індексом LEACH високий рівень небезпечності забруднення підземних вод.

2. Встановлено, що в ґрунтово-кліматичних умовах України екотоксикологічний ризик при використанні гербіциду Стратос Ультра на основі циклоксидиму становить $7,23 \times 10^{-5}$, що на 5 порядків нижчий від ДДТ. Індекс персистентності у ґрунті складає 0,22 тижня за класифікацією SILVER речовина відноситься до короткоживучих, що свідчить про низький рівень забруднення ґрунту досліджуваним гербіцидом.

3. За шкалою оцінки інтегрального показника небезпечності при потраплянні у воду, досліджувана діюча речовина циклоксидим належить до високо небезпечних для людини – 1Б клас небезпеки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ №4263-87. – [Утв. 13.03.87]. – К.: М-во здравоохранения СССР, 1988. – 210 с.
2. Мельников Н.Н. К вопросу о загрязнении почвы хлорорганическими соединениями / Н.Н. Мельников // Агрохимия. 1996. – №10. – С. 72-74.
3. Claudia A. Spadotto Screening method for assessing pesticide leaching potential // Pesticidas: R. Ecotoxicol. – Curitiba.
4. Screening the leaching tendency of pesticides applied in the Amu Darya Basin (Uzbekistan) / E. Papa, S. Castiglioni, P. Gramatica [et al] // Water Research. 2004. – Vol.38. – P. 3485-3494.

5. Шкідливі речовини в навколишньому середовищі [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: http://manyava.ucoz.ua/publ/shkidlivy_rechovini_v_navkolishnomu_seredovishhi/14-1-0-385.
6. Забруднення питної води залишками пестицидів, нормування, методи контролю, оцінка ризику [Електронний ресурс] / [М.Г. Проданчук, О.П. Кравчук, І.В. Лепьошкін та ін.] – Режим доступу до ресурсу: http://www.medved.kiev.ua/arh_nutr/art_2007/n07_2_1.htm.
7. Opinion of the committee for risk assessment on a dossier proposing harmonised classification and labeling at eu level [Електронний ресурс]. 2012. – Режим доступу до ресурсу: <https://echa.europa.eu/documents/10162/fcc5a384-2297-4a1c-958e-47896a9907ad>.
8. The e-Pesticide Manual [Електронний ресурс]: A World Compendium The e-Pestici – de Manual / Version 3.2 2005-06. – Thirteenth Edition: CD-вид-во CDS Tomlin, 2005 – 1 електрон. опт. диск (CD-R); 12 см – систем. вимоги: Pentium; 32 Mb RAM; CD-ROM Windows 95/98/2000/NT/XP.
9. Коршун М.М. До питання удосконалення розрахункового нормування вмісту пестицидів у ґрунті // Гігієна населених місць. Київ, 2004. – Вип.43. – С. 156-164
10. PPDB: Pesticide Properties DataBase [Електронний ресурс]. 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/189.htm>
11. Сергеев С.Г. Индикаторные критерии и прогноз опасности загрязнения подземных вод гербицидами на основе эфиров кислот / С.Г. Сергеев [и др.] // Современные проблемы токсикологии. 2010. – №2-3. – С. 76-79.
12. Antonenko A. Prediction of Pesticide Risks to Human Health by Drinking Water Extracted From Undergruind Sources / A. Antonenko, O. Vavrinevych, S. Omelchuk [at al.] // Georgian Medical News. 2015. – №7-8. (244-245). – P. 99-106.
13. Лунев М.И. Пестициды и охрана агрофитоценозов / М.И. Лунев. – М.: Колос, 1992. – 269 с.
14. Антоненко А. М. Оцінка екотоксикологічної небезпечності та ризику забруднення підземних вод новими пестицидами інгібіторами 4-гідроксифенілпіруватдиоксигенази та інгібіторами мікосомальних ферментів / А.М. Антоненко. 2014. – С. 43-46.
15. Гігієнічна класифікацією пестицидів за ступенем небезпечності: ДСанПін 8.8.1.002-98. – [Затв.28.08.98]. – К.: М-во охорони здоров'я України, 1998. – 20 с.
16. Сторчоус І. Екологія і пестициди [Електронний ресурс] / Ігор Сторчоус. 2012. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.agro-business.com.ua/agronomiia-siogodni/838-ekologiiia-i-pestytsydy.html>.
17. Доповнення до переліку і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (офіційне видання). // – Київ «Юнівест медіа». 2017. – 527 с.

**ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ
ОПАСНОСТИ ГЕРБИЦИДА СТРАТОС УЛЬТРА
И ЕГО ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА ЦИКЛОКСИДИМА**

Гулай Т.А., Омельчук С.Т., Антоненко А.Н.

Введение. Несоблюдение правил и регламентов при применении пестицидов могут привести к загрязнению окружающей среды, а именно почва и грунтовые воды занимают первые места по уровню загрязнения.

Цель исследования – оценка потенциальной экотоксикологической опасности гербицида Стратос Ультра и его действующего вещества циклоксидима, а загрязнения циклоксидимом поверхностных и подземных вод.

Материалы и методы исследования. Проведена оценка опасности для окружающей среды гербицида Стратос Ультра на основании расчёта экотоксикологической опасности (экотокс), интегрального вектора опасности (R), индексов потенциального вымывания в грунтовые (GUS), грунтовые и поверхностные воды (LEACH).

Результаты. Установлено, что в почвенно-климатических условиях Украины экотоксикологический риск при использовании гербицида Стратос Ультра на основе циклоксидима составляет $7,23 \times 10^{-5}$, индекс персистентности составляет – 0,22 недели, индекс GUS – 2,01, индекс LEACH – 7,19 и интегральный вектор (R) – 94 балла.

Вывод. Показано, что при применении исследуемого гербицида экотоксикологический риск циклоксидима на 5 порядков ниже от ДДТ. По индексу потенциального вымывания в грунтовые воды (GUS) вещество отнесено к среднему уровню опасности, по интегральному вектору (R) и индексу LEACH соответствует высокому уровню опасности загрязнения подземных и поверхностных вод, по индексу персистентности – низкий уровень загрязнения почвы исследуемым гербицидом.

EVALUATION OF POTENTIAL ECOTOXICOLOGICAL RISK OF HERBICIDE STRUCTURE OF ULTRA AND ITS EXISTING SUBSTANCE OF CYCLOXIDIS

T.O. Gulay, S.T. Omelchuk, A.M. Antonenko

Introduction. Failure to comply with the rules and regulations in the pesticides application can lead to environmental pollution, in particular, soil and groundwater occupy the first place by pollution level.

The purpose of the study – was to assess the potential ecotoxicological hazards of Stratos Ultra herbicide and its active substance cycloxydim, the risk of contamination of surface and groundwater by cycloxydim.

Materials and methods of research. An estimation of the environmental hazard of Stratos Ultra herbicide has been carried out on the basis of ecotoxicological hazard assessment (ecotox), integral hazard vector (R), groundwater ubiquity score (GUS), leaching potential (LEACH) indices.

Results. It was established that in the soil and climatic conditions of Ukraine the ecotoxicological risk of Stratos Ultra herbicide on cycloxydim basis application is $7,23 \times 10^{-5}$, the persistence index is – 0,22 week, the GUS index is 2,01, the LEACH index – 7,19 and the integral vector (R) is 94 points.

Conclusions. It was shown that when applying the herbicide Stratos Ultra, the ecotoxicological risk of cycloxydim is 5 orders of magnitude lower than that of DDT. According to the index of groundwater ubiquity score (GUS) the substance is classified as an average hazardous, by the integral vector (R) and the LEACH index corresponds to a high level of ground and surface water pollution risk, according to the persistence index – a low level of soil contamination by the studied herbicide.

УДК: 613:632.952:628.113

ГІГІЄНІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ГРАНИЧНО ДОПУСТИМОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ НОВОГО ФУНГІЦИДУ КЛАСУ КАРБАМАТІВ – БЕНТІАВАЛІКАРБ-ІЗОПРОПІЛУ У ВОДІ ВОДОЙМ

Омельчук С.Т., Сирота А.І.

Кафедра гігієни та екології №4

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

На сьогоднішній день відомо, що основним джерелом забруднення води водойм та ґрунтів є сільськогосподарські масиви, що обробляються пестицидами [1]. Деякі групи пестицидів можуть потрапляти у воду пове-

рхневих водойм і залишатися в ній протягом тривалого часу [2,3].

Для попередження шкідливого впливу пестицидів на здоров'я людини та об'єкти довкілля на етапі передреєстраційних випро-