

the drinking-water purifiers. The standardized questionnaire was designed for interviewing peasants: 39 (52.0%) women, 36 (48.0%) men at average age from 35 to 55 years, 45 (60.0%) workers, 30 (40.0%) civil servants, 27 (24.0%), inhabitants living in this settlement less than 10 years, 48 (76.0%) more than 10 years, 60 (80.0%) peasants use drinking water from local sources more than 10 years, 15 (20.0%) less than 10 years. The data obtained in the questionnaire study showed increasing usage of drinking-water purifiers related to peasants from local settlements, mainly from water bottling plants and water treatment plants, secondly into 5 liters plastic bottles. Among main reasons why peasants don't use water from bottling plants such as constant usage of standardized tap water treatment methods as well as boiling and filtration, and high cost of drinking-water purifiers. In the whole, during recent 2 years peasants of local settlements used bottled water every day, and once or two-three times a week. The largest effect has been found in those settlements, where centralized water treatment system was absent (Apostolivskiy, Kryvorozskiy, Pavlohradskiy, Nikopol'skiy rural districts), wherefore peasants use drinking water from public wells, or delivery water.

УДК: 613:632.952:628.113

ГІГІЄНІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ГРАНИЧНО ДОПУСТИМОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ФУНГІЦИДУ НОВОГО КЛАСУ ТРИАЗОЛПІРИМІДИНІВ – АМЕТОКТРАДИНУ У ВОДІ ВОДОЙМ

Білоус С.В.

Інститут гігієни та екології

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

Невід'ємною складовою сучасного розвитку сільського господарства в Україні та світі є застосування хімічних засобів захисту рослин, асортимент яких щорічно зростає [6]. Тому, саме пестициди займають одне з провідних місць в структурі забруднювачів об'єктів довкілля та чинників, які впливають на стан здоров'я населення [2,7,10]. З метою попередження шкідливого впливу пестицидів на здоров'я людини, на етапі переадресаційних випробувань, є обов'язковим проведення експериментальних досліджень з гігієнічного нормування пестицидів у воді водойм [4]. На сьогодні одним із найбільш перспективних представників діючих речовин (д.р.) фунгіцидів є аметоктрадин, що належить до класу триазолпіримідинів і має високу ефективність при низьких нормах витрат. Токсиколого-гігієнічна оцінка аметоктрадину в Україні раніше не проводилась та не обгрунтовані гігієнічні нормативи у воді водойм.

Метою роботи було гігієнічне обгрунтування гранично допустимої концентрації (ГДК) фунгіциду нового класу триазолпіримідинів – аметоктрадину у воді водойм господарсько-питного призначення.

Матеріали та методи дослідження. Аметоктрадин – діюча речовина препарату Орвего КС відноситься до нового класу триазолпіримідинів. Хімічна назва: 5-етил-6-октил[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-7-амін (IUPAC). CAS №865318-97-4. Структурна формула та фізико-хімічні властивості досліджуваної речовини наведені на рис. 1 і табл. 1, відповідно.

Обгрунтування ГДК аметоктрадину у воді водойм здійснено у відповідності до [3,4,5], шляхом виконання серії лабораторних експериментів з встановлення порогових концентрацій за основними критеріями шкідливості (органолептичним, загальносанітарним, санітарно-токсикологічним).

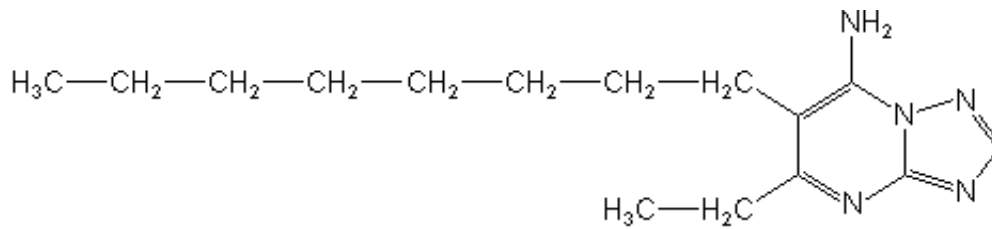


Рисунок 1. Структурна формула аметоктрадину.

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні властивості фунгіциду аметоктрадину.

Показники	Значення показників
Фізичний стан, колір, запах	білий кристалічний порошок, при кімнатній температурі запаху не має
Молекулярна маса	275,39
Температура плавлення	197,7–198,7°C
Тиск пари	$2,1 \times 10^{-10}$ Па (20°C), $6,0 \times 10^{-10}$ Па (25°C)
Розчинність у воді, мг/дм ³ (при 20°C)	0,14 (pH 4); 0,15 (pH 7); 0,20 (pH 9)
Розчинність в органічних розчинах, г/100 см ³ (при 20°C)	метанол – 0,71; толуол – 0,01; гептан – <0,001; етилацетат – 0,08; дихлорметан – 0,31; ацетон – 0,18; ацетонітрил – 0,05; диметилсульфоксид – 1,08.
Емпірична формула	C ₁₅ H ₂₅ N ₅
Коефіцієнт розподілу октанол-вода Log P K _{o/w} :	4,40 (pH 7), 4,24 (pH 4), 4,18 (pH 9)

В лабораторних умовах вивчали вплив аметоктрадину на якість води за допомогою органолептичних, фізико-хімічних, фотометричних, мікробіологічних методів [3,8] та методів статистичного аналізу.

Результати та їх обговорення. Вплив аметоктрадину на органолептичні властивості води. Однією із найбільш важливих властивостей води, які визначають її споживчі якості, є органолептичні властивості, що включають такі характеристики як запах, колірність, прозорість та ін. У зв'язку з викладеним, визначення порогових концентрацій аметоктрадину, що не спричиняють негативного впливу на органолептичні властивості

води, є невід'ємною складовою його гігієнічного нормування.

Визначення порогових концентрацій аметоктрадину за органолептичним показником шкідливості проводили з концентраціями речовини у воді 0,14; 0,07; 0,035; 0,018; 0,009; 0,0045; 0,0022; 0,0011 мг/дм³. Розчини готували на водопровідній дехлорованій воді, при цьому кожна наступна концентрація була вдвічі меншою, у порівнянні з попередньою. Органолептичні властивості води досліджували бригадним методом. Інтенсивність запаху води оцінювали за п'ятибальною шкалою при температурах 20°C і 60°C. Результати дослідження наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Узагальнені дані по вивченню впливу аметоктрадину на запах води (при 20°C і 60°C).

Запах, бал	°C	Статистичні параметри				
		n	X	Sx	P%	X-2Sx
1	20	57	0,06	0,03	4	0,055
2		Запах інтенсивністю 2 бали не виявлявся одораторами				
1	60	32	0,047	0,001	2,5	0,0458
2		Запах інтенсивністю 2 бали не виявлявся одораторами				

В ході проведених досліджень встановлено, що речовина надає воді слабвиражений запах максимальної інтенсивності 1 бал (поріг впливу) (табл. 2). Статистична обробка даних лабораторних досліджень показала, що нижня довірча межа концентрацій аметоктрадину, яка надає воді запах інтенсивністю 1 бал (поріг сприйняття), складає $0,055 \text{ мг/дм}^3$ ($p < 0,05$).

Підігрів розчинів до 60°C не спричиняв зміни запаху води, незначно підвищуючи поріг сприйняття та практичний поріг, що пов'язано з руйнуванням речовини при нагріванні. При цьому в якості порогової за впливом на запах води при її підігріві до 60°C вважали величину $0,046 \text{ мг/дм}^3$. Оцінюючи отримані результати, встановлено достовірну залежність ($p < 0,05$) між вмістом аметоктрадину у воді та інтенсивністю її запаху і запропонована в якості порогової величини за впливом на запах води концентрація $0,046 \text{ мг/дм}^3$ при 60°C .

Досліджено стабільність речовини непрямим методом (за стійкістю запаху). Досліди з вивчення стійкості запаху здійснено в закритих ємкостях.

Аметоктрадин в концентрації $0,046 \text{ мг/дм}^3$ надавав воді слабкий запах інтенсивністю 1 бал, який визначався одораторами протягом 7-10 діб, що дозволило віднести речовину до помірно стабільних сполук згідно з [1].

За даними літературних джерел аметоктрадин у воді в стерильних умовах стійкий до гідролізу при рН 4, рН 5, рН 7, рН 9. В фотолітичних умовах при рН 7, деградація відбувається швидко (період напівруйнації (T_{50}) – 38,4 діб). В аеробних умовах в системах водних відкладень аметоктрадин швидко руйнується – T_{50} для всієї системи 1,4-1,6 і

1,8-2,0 доби, відповідно. В анаеробній водній системі досліджувана речовина також легко руйнується з T_{50} в загальній системі 5,6 діб [9,11]. На основі аналізу представлених даних аметоктрадин віднесено до стійких сполук у водному середовищі (І клас небезпечності) згідно з [1].

Також проведено серію дослідів з вивчення впливу хлорування на органолептичні властивості води, що містить аметоктрадин. Воду, що містить аметоктрадин в концентрації $0,046 \text{ мг/дм}^3$, обробляли розчином хлорного вапна (1%). При цьому забезпечувалась наявність у воді залишкового активного хлору на рівні $0,3-0,5 \text{ мг/дм}^3$. Досліджували запах у відповідності до [5]. Результати аналізу показали, що хлорування водних розчинів досліджуваної сполуки не впливає на інтенсивність та характер запаху води. При підігріві води до 60°C інтенсивність та характер запаху були без змін.

З метою дослідження впливу аметоктрадину на колірність та прозорість води була проведена серія дослідів з різними концентраціями аметоктрадину ($0,14-0,0011 \text{ мг/дм}^3$). Речовина не впливала на зміну зазначених показників, що дало підстави встановити порогову концентрацію аметоктрадину $>0,14 \text{ мг/дм}^3$.

Оцінка піноутворення здійснена з концентраціями аметоктрадину від $0,14$ до $0,0011 \text{ мг/дм}^3$. Результати свідчать про те, що досліджувана речовина не спричиняє піноутворення, не утворює плівок та каламутності при температурах 20°C і 60°C . Порогова концентрація аметоктрадину за впливом на піноутворення – $0,14 \text{ мг/дм}^3$.

Узагальнені дані вивчення впливу аметоктрадину на органолептичні властивості води представлені в таблиці 3.

Таблиця 3. Узагальнені дані по обґрунтуванню порогової концентрації аметоктрадину за впливом на органолептичні властивості води.

Органолептична ознака	Характер прояву	Концентрація, мг/дм^3
Запах	поріг	0,046
Забарвлення	поріг	$>0,14$
Прозорість	поріг	$>0,14$
Колірність	поріг	$>0,14$
Каламутність	поріг	$>0,14$
Піноутворення	поріг	$>0,14$
Органолептична ознака шкідливості	Запах при 20°C і 60°C	0,046 ~ 0,05

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено в якості порогової за органолептичним показником шкідливості концентрація аметоктрадину у воді на рівні $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (запах при 20°C).

Вплив аметоктрадину на загальний санітарний режим водойм. Досліджено інтенсивність процесу біохімічної потреби у кисні (БПК), зміну чисельності сапрофітної мікрофлори, динаміку мінералізації азотовмісних речовин, рівень вмісту розчиненого кисню та зміни активної реакції середовища

(рН) при концентраціях аметоктрадину від $0,005 \text{ мг/дм}^3$ до $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

В результаті проведених досліджень встановлено, що аметоктрадин в концентраціях від $0,005 \text{ мг/дм}^3$ до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ не впливав на БПК у воді протягом всього періоду спостережень (рис. 2). Відмінності дослідних проб від контрольних знаходились в межах 1-13% ($p > 0,05$). Пороговою величиною за впливом на БПК можна вважати концентрацію аметоктрадину на рівні $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

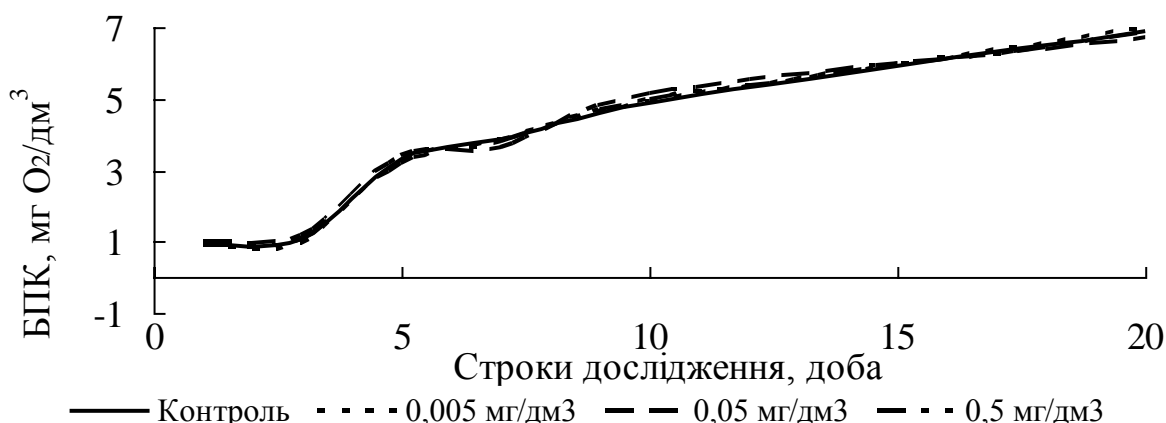


Рисунок 2. Гігієнічна оцінка впливу різних концентрацій аметоктрадину на процес біохімічної потреби в кисні у воді модельних водойм.

Паралельно досліджено чисельність мікрофлори за мікробним числом. Аметоктрадин в концентрації $0,005 \text{ мг/дм}^3$ не впливав на ріст та відмирання сапрофітних бактерій ($p > 0,05$). Встановлено, що аметоктрадин при

концентраціях у воді $0,05$ і $0,5 \text{ мг/дм}^3$ на 5-20-у добу спостереження спричиняв бактерицидну дію ($p < 0,05$) (рис. 3). В якості порогової обґрунтована величина $0,005 \text{ мг/дм}^3$.

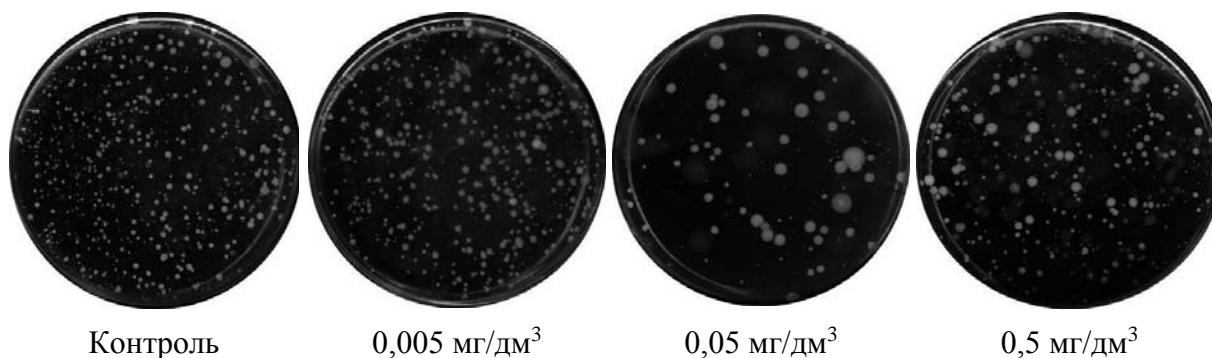


Рисунок 3. Гігієнічна оцінка вивчення впливу аметоктрадину на динаміку розвитку сапрофітної мікрофлори.

Аналіз результатів вивчення впливу аметоктрадину на динаміку процесу нітрифікації азотовмісних органічних речовин у воді дозволив встановити, що наявність речовини

у воді в концентраціях $0,005$ - $0,5 \text{ мг/дм}^3$ не спричиняє негативного впливу на динаміку вмісту азоту аміаку (рис. 4).

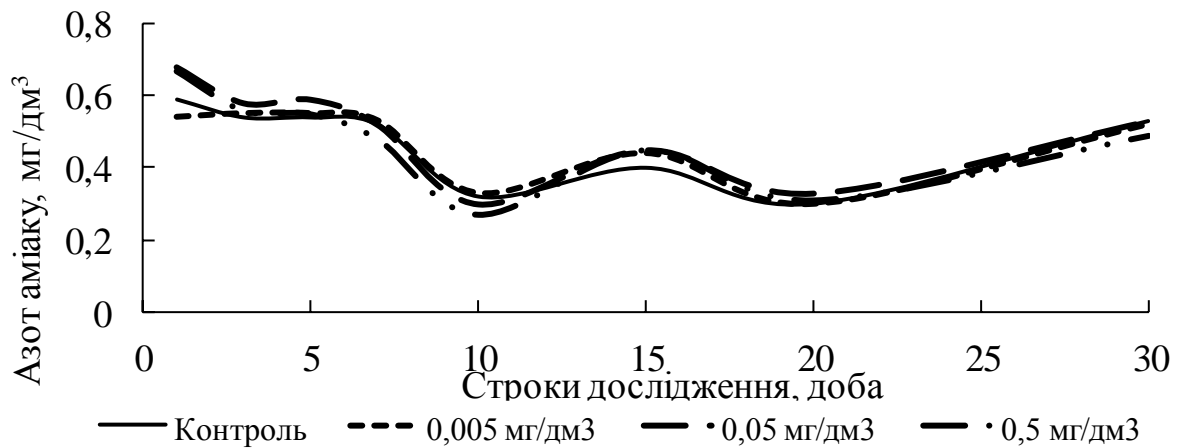


Рисунок 4. Гігієнічна оцінка впливу аметоктрадину на вміст азоту аміаку у воді модельних водойм.

Відмічено закономірне, починаючи з 7 по 15 добу досліджень, зниження вмісту азоту аміаку як в контрольних, так і в дослідних пробах. Процес амоніфікації стабілізувався на 20 добу дослідження, коли результати знаходились на рівні контрольних величин ($p > 0,05$). Пороговою за цим показником встановлено концентрацію аметоктрадину $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

При вивченні впливу досліджуваної речовини на вміст азоту нітритів встановле-

но (рис. 5), що при концентраціях аметоктрадину у воді дослідних водойм від $0,005$ до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ зміни були недостовірними ($p > 0,05$) та знаходились на рівні контрольних величин, не перевищуючи встановлених меж (не більше 15%). До 20-30 доби спостереження процес нітрифікації стабілізувався. Пороговою за цим показником встановлено концентрацію аметоктрадину $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

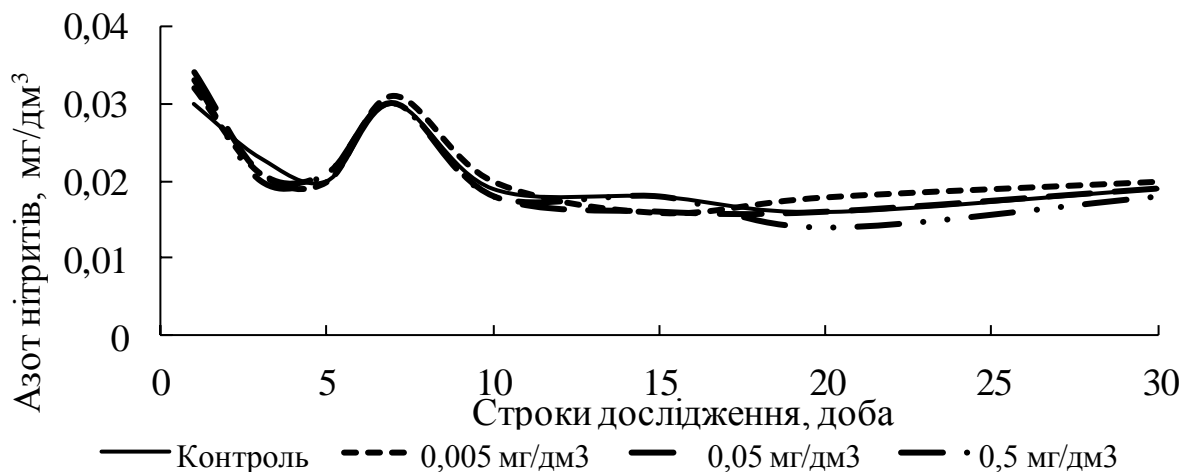


Рисунок 5. Гігієнічна оцінка впливу аметоктрадину на вміст азоту нітритів у воді модельних водойм.

Аналіз результатів вивчення впливу аметоктрадину на вміст азоту нітратів (рис. 6) показав, що наявність у воді досліджуваної сполуки в концентраціях від $0,005$ до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ не впливає на динаміку вмісту азоту нітратів. Протягом всього експеримен-

ту відмінності результатів дослідних проб від контрольних не перевищували 15%. При концентрації досліджуваної речовини на рівні $0,5 \text{ мг/дм}^3$ вміст азоту нітратів у воді достовірно збільшувався на 20 добу спостережень ($p < 0,05$).

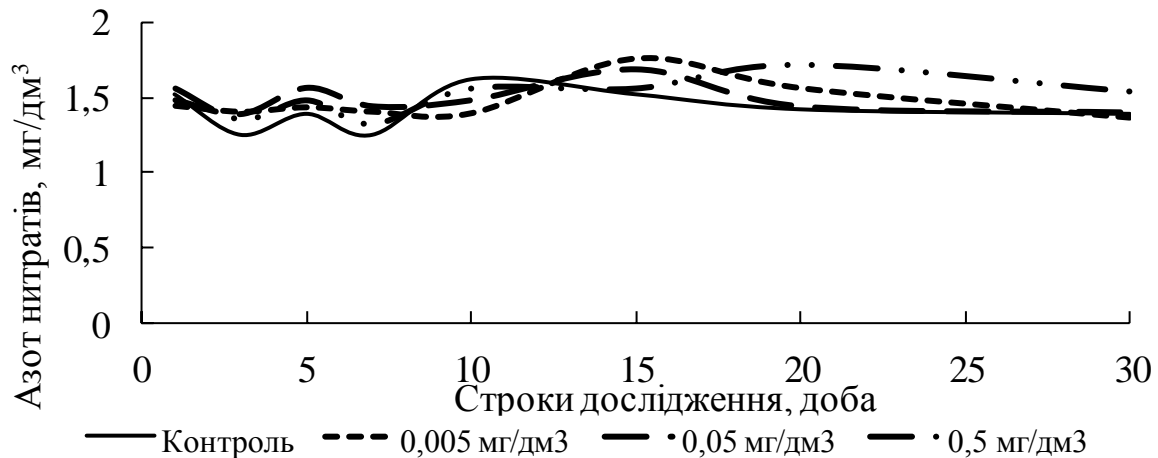


Рисунок 6. Гігієнічна оцінка впливу аметоктрадину на вміст азоту нітратів у воді модельних водойм.

В подальші строки спостережень вміст азоту нітратів у воді відрізнявся від контрольних проб на 3-11%.

Слід відмітити, що процес мінералізації органічних речовин у воді в присутності аметоктрадину мав закономірну послідовність стадій. Процес мінералізації завершився до 30 доби спостережень. В якості порогової за цим показником встановлена концентрація аметоктрадину 0,5 мг/дм³.

Контроль динаміки процесу нітрифікації в модельних водоймах проводили при дослідженні активної реакції середовища (рН) і розчиненого у воді кисню.

Як показали результати експериментальних дослідів, рН і вміст розчиненого кисню у воді у всіх досліджуваних концентраціях аметоктрадину не відрізнялись від контрольних величин. Відмінності дослідних проб від контрольних були не достовірними і

були в межах 1-5% протягом усього періоду спостереження ($p > 0,05$). Порогова концентрація встановлена на рівні 0,5 мг/дм³.

Таким чином, в результаті проведених досліджень, в якості порогової за загальносанітарним показником шкідливості прийнята концентрація аметоктрадину у воді на рівні 0,005 мг/дм³ (лімітуючий показник – вплив на чисельність сапрофітної мікрофлори).

Встановлення порогової концентрації аметоктрадину у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості. Виходячи з методичних підходів до комплексного гігієнічного нормування пестицидів в об'єктах навколишнього середовища [3], підпорогова концентрація пестицидів у воді за санітарно-токсикологічним показником розраховується за формулою:

$$\text{МНК} = \frac{\text{ДДД} \times \text{А} \times \text{М}}{100\% \times \text{N}}$$

де, МНК – максимально недіюча концентрація аметоктрадину у воді;

ДДД – допустима добова доза речовини для людини, мг/кг;

А – частка речовини, що надходить в організм з питною водою, у %;

М – маса тіла людини, кг;

Н – норма водоспоживання людини протягом доби, дм³.

Розрахована величина МНК аметоктрадину склала 0,4 мг/дм³.

Таким чином, проведені експериментальні дослідження дозволили встановити

порогові рівні аметоктрадину за основними показниками шкідливості (табл. 4).

Таблиця 4. Порогові концентрації за основними показниками шкідливості.

Показник шкідливості	Характер прояву	Концентрація, мг/дм ³
Органолептичний	поріг	0,05
Загальносанітарний	поріг	0,005
Санітарно-токсикологічний	Недіюча концентрація	0,4
ГДК		0,005

Отримані результати дозволили встановити лімітуючий показник шкідливості (загальносанітарний) та науково обґрунтувати ГДК аметоктрадину у воді на рівні 0,005 мг/дм³.

При вмісті аметоктрадину у воді на рівні ГДК та середньодобовому споживанні води 3 дм³ можливе надходження д.р. буде становити 0,015 мг/добу, що складає 0,13% від допустимого добового надходження речовини до організму людини (12 мг/добу), розрахованої на основі встановленої допустимої добової дози, що свідчить про безпечність обґрунтованого нормативу.

Висновки

1. Обґрунтовано порогові концентрації аметоктрадину за органолептичним показником шкідливості на рівні 0,05 мг/дм³ (лімітуючий критерій – запах при 20°C); за загальносанітарним показником – 0,005 мг/дм³ (лімітуючий критерій – вплив на чисельність водної мікрофлори) і санітарно-токсикологічним – 0,4 мг/дм³.

2. Обґрунтовано величину ГДК аметоктрадину у воді водойм на рівні 0,005 мг/дм³ (лімітуючий критерій – загальносанітарний).

3. Встановлено, що за показником стійкість у воді згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 аметоктрадин належить до високостійких сполук (І клас небезпечності).

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Загрязнение вод в Беларуси [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.o8ode.ru/article/onew/nontradit/belarus.htm> (27.05.2015).
3. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ №4263-87. – [Утв. 13.03.87]. – К.: М-во здравоохранения СССР, 1988. – 210 с.
4. Методические указания по применению расчетных и экспресс-экспериментальных методов при гигиеническом нормировании химических соединений в воде водных объектов. – М., 1979 г.
5. “Методические указания по разработке и научному обоснованию предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов”, – М., 1976.
6. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (Спеціальний випуск). – К.: Юнівест Медіа, 2014. – 831 с.
7. Тотанов Ж.С. Санитарно-гигиенические проблемы применения пестицидов и заболеваемость населения крупного зерносеющего региона Казахстана / Ж.С. Тотанов, А.Т. Умбетпаев, Л.Ю. Черепанова та ін. // International Journal on Immunorehabilitation (Международный журнал по иммунореабилитации). 2009. – Том 11. – №1. – С. 151-152.
8. 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.
9. Ametoctradin (Ref: BAS 650F) / PPDB: Pesticide Properties Data Base [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1648.htm>.

10. European water resources and policy [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://freshwater.org/wp-content/uploads/joomla/PDFs/critical-water/waterresourcesineurope.pdf>. (27.05.2015.).
11. Summary Document for Ametoctradin / Ontario Ministry of Environment / Environmental Bill of Rights. 2011. – 5 p.

**ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ФУНГИЦИДА НОВОГО КЛАССА ТРИАЗОЛПИРИМИДИНОВ –
АМЕТОКТРАДИНА В ВОДЕ ВОДОЁМОВ**

Белоус С.В.

На сегодняшний день одним из самых перспективных представителей фунгицидов является аметоктрадин, принадлежащий к классу триазолпиримидинов, поскольку обладает высокой эффективностью при низких нормах расхода. В Украине для данного вещества гигиенические нормативы и регламенты не обоснованы. Учитывая вышеизложенное, нами проведены экспериментальные исследования по обоснованию норматива в воде с использованием физико-химических, органолептических, фотометрических, хроматографических и статистических методов анализа.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлены пороговые концентрации аметоктрадина по влиянию на органолептические свойства воды – 0,05 мг/дм³, на общий санитарный режим – 0,005 мг/дм³ и по санитарно-токсикологическому показателю вредности – 0,4 мг/дм³.

Полученные результаты позволили установить лимитирующий признак вредности (общесанитарный) и научно обосновать ПДК аметоктрадина в воде на уровне 0,005 мг/дм³. При содержании аметоктрадина в воде на уровне ПДК и среднесуточном потреблении воды 3 дм³ возможное поступление д.в. будет составлять 0,015 мг/сутки, что составляет 0,13% от допустимого суточного поступления вещества в организм человека, рассчитанного на основе установленной допустимой суточной дозы, что свидетельствует о безопасности обоснованного норматива.

**HYGIENIC SUBSTANTIATION OF A NEW CLASS TRIAZOLOPYRIMIDINES
FUNGICIDE AMETOCTRADIN MAXIMUM ALLOWABLE CONCENTRATION
IN THE WATER OF PONDS**

S. Bilous

Today one of the most promising representatives of fungicides is ametoctradin pertaining to the triazolopyrimidines class as highly effective at low application rates. Hygienic standards and regulations are not approved for this substance in Ukraine. Taking into account the abovementioned, we have conducted experimental studies to substantiate the standard of it in the water using physical-chemical, organoleptic, photometric, chromatographic, and statistical analysis methods.

As a result of experimental studies threshold concentrations of ametoctradin were established by the influence: on organoleptic properties of water at the level of 0.05 mg/dm³, on the general sanitary regimen of pond – 0.005 mg/dm³ and on sanitary-toxicological index of hazard – 0.4 mg/dm³.

The findings allowed us to establish a limiting index of hazard (general sanitary) and to substantiate scientifically evidence-based MAC of ametoctradin in the water at the level of 0.005 mg/dm³. If the ametoctradin content in the water will be at MAC level and average daily water consumption is 3 dm³ the possible intake of active ingredient will be 0,015 mg/day, which is 0.13% of the acceptable daily intake of substance for human body, calculated on the basis of the established acceptable daily intake, confirming the safety of substantiated standard.