

DOI 10.29254/2077-4214-2023-2-169-148-158

UDC 613:632.95:614.77

**Korshun M. M., Korshun O. M., Martiianova Yu. V.****RISK-ORIENTED APPROACHES TO OPTIMIZE THE VOLUME OF EXPERIMENTAL STUDIES  
PESTICIDES' HYGIENE STANDARD IN SOIL (first message)****Bogomolets National Medical University (Kyiv, Ukraine)**[ulia.martianova@gmail.com](mailto:ulia.martianova@gmail.com)

*Today, threshold concentrations are experimentally established for four indicators of harmfulness to justify the threshold limit value (TLVs) of active substances (a.s.) of pesticides.*

*The goal is to justify risk-oriented approaches to assessing the danger of harmful inhalation effects on the human body of pesticides during their migration from the soil to the surface layer of atmospheric air to optimize the volume of experimental studies when justifying the hygienic standard in the soil.*

*On an array of 82 a. s., for which TLVs have been established, mathematical modeling of soil-to-air migration has been carried out; the coefficient of the possibility of inhalation poisoning (CPIP), potential risk of occupational exposure (PROE) and potential risk of unprofessional influence (PRUPI) were calculated.*

*The molar mass and fraction a. s. with a high bioaccumulative capacity among compounds of the new generation (starting from 1970) is higher than the old (up to and including 1969). According to saturated vapor pressure and Henry's constant, most a. s. is a little volatile. 24.0% and 7.3% were classified as extremely dangerous according to the acute inhalation toxicity and the hygienic standard's value in the working area's air. s., to dangerous – 49.3% and 75.6% a. s., the rest are moderately and slightly dangerous; no statistically significant differences between different generations were found. By CPIP 97.3% a. s. are not dangerous. Acceptable is a PROE of 90.2% a. s. and PRUPI 57.1% a. s.; the share of such a. s. significantly higher among compounds of the new generation.*

*Evaporation from the soil into the atmospheric air of all studied a. s. will not lead to acute inhalation poisoning, in 90.2% of cases will not cause harmful inhalation effects on the body of agricultural workers and in 57.1% of cases, will not harm persons who do not have professional contact with pesticides.*

**Key words:** pesticides, soil, atmospheric air, inhalation exposure, maximum permissible concentration.

**Connection of the publication with planned research works.**

The study was carried out as part of the scientific research work “Scientific substantiation of the optimization of experimental studies on the hygienic regulation of exogenous chemical substances in the soil”, state registration number 0123U102295.

**Introduction.**

Classical principle scheme of scientific substantiation of the hygienic standard of exogenous chemical substances in the soil of Acad. Honcharuk E.H. provided for conducting laboratory experiments to establish threshold concentrations of the investigated substance in extreme soil and climatic conditions according to six indicators of harmfulness – organoleptic, translocation, water-migratory, air-migratory, general sanitary and toxicological, with further determination of the limiting indicator of harmfulness and threshold limit value (TLV) in the soil [1, 2].

Subsequently, in connection with the introduction of a comprehensive approach to the practice of hygienic regulation of active substances (a.s.) chemical plant protection products (CPPP), the classic principle scheme for establishing TLV<sub>s</sub> in the soil (TLV<sub>s</sub>) of these substances underwent certain changes. Scientific substantiation based on the results of in-depth toxicological studies of the value of permissible daily dose (PDD) and taking it into account when establishing hygienic standards for water in reservoirs, atmospheric air, agricultural raw materials and food products guaranteed the safety of complex (sum of all environments in contact with the soil) entry of the pesticide into the body. This made it

possible to exclude from the scheme of rationing pesticides in studying the sanitary-toxicological indicator of harmfulness. In addition, the organoleptic indicator was removed, as it was considered when justifying hygienic standards in adjacent environments [2]. So, today when justifying TLV<sub>s</sub> a. s. threshold concentrations of the pesticide are experimentally established according to four indicators of harmfulness: water-migration, air-migration, translocation and general sanitary. Sometimes, when studying the behavior of a. s. of a pesticide in the “soil-plant” system, it is not translocation (migration from soil to plant) and phyto-accumulation (accumulation in a plant), but phytotoxicity (poisonous effect on a plant) of the substance (phytotoxic indicator) that is limiting.

It should be emphasized that the specified procedure is used to normalise only highly persistent substances in the soil (half-life >60 days) a. s. CPPP, which according to this criterion, belongs to the 1st class of danger according to the hygienic classification of pesticides in force in Ukraine [3]. For all others a. s. pesticides, then the existing approaches provide substantiation by calculating the approximately permissible concentration (APC) in the soil.

The analysis of the massif from 93 a. s. of pesticides, the hygienic standard of which in the soil is justified based on the results of experimental studies, testified that the vast majority of TLV<sub>s</sub> were established according to the limiting translocation (60%), or water-migration (24%), or both of these (8%) indicators of harmfulness [4]. In 8% of cases, general sanitary or phytotoxic parameters were limiting. The migration of a pesticide in the “soil-air” system has never been recognized as

limiting [4]. The above actualizes the question of the appropriateness of the study of the air-migration indicator of harmfulness and the justification of the conditions under which the experimental study of the behavior of a. s. pesticide in the system “soil – surface layer of atmospheric air” should be mandatory.

#### The aim of the study.

Justification of risk-oriented approaches to assessing the danger of harmful inhalation effects on the human body of pesticides during their migration from the soil to the surface layer of atmospheric air to optimize the volume of experimental studies in the justification of hygienic standards in the soil.

#### Object and research methods.

The main array of pesticides is formed from a. s., whose TLV<sub>s</sub> were substantiated based on an experimental study of their behaviour patterns in the “soil-adjacent environments” system. In State Sanitary Standards and Regulations (DSanPiN) 8.8.1.2.3.4-000-2001 and its annexes [5, 6], 93 such substances were identified. The second mandatory condition for inclusion in the main array was the availability of data on saturated vapor pressure in available sources of information. s. pesticide at 20°C. The final volume of the main array was 82 observation objects. Data on the year of the appearance of pesticides on the market (year of first registration), molar mass, saturated vapor pressure, Henry’s constant, distribution coefficient in the n-octanol–water system, toxicometric parameters, hygienic standards in the air environment of the studied a. s. were taken from printed and electronic sources of information [5, 6, 7, 8, 9].

Mathematical modeling of the evaporation process was carried out a. s. from the soil to the surface layer of atmospheric air. For aggravation, it was considered that there was no adsorption of the substance by the soil. The maximum achievable concentration of a substance in the air ( $C_{max}$ ) was calculated based on the Clapeyron equation, according to the formula in [10].

To assess the potential danger of inhalation exposure of subjects a. s. on the human body, their maximum achievable concentrations in the air were compared with:

- 1) the average lethal concentration in the air during acute inhalation exposure ( $LC_{50}$ ) with the determination of the coefficient of the possibility of inhalation poisoning (CPIP) as the ratio of  $C_{max}$  to  $LC_{50}$ ;
- 2) the hygienic standard in the air of the working area (limit permissible concentration –  $TLV_{a.w.a.}$ , or estimated safe level of exposure –  $ESLE_{a.w.a.}$ ) and
- 3) hygienic standards in atmospheric air ( $TLV_{a.e.}$  or  $ESLE_{a.e.}$ ).

Based on the obtained results, the following were assessed: the potential risk of acute inhalation poisoning when the pesticide evaporates from the soil into the surface layer of the atmospheric air (according to the CPIP value), the risk of harmful inhalation effects on the body of agricultural workers with a regulated duration of daily exposure during work experience (potential risk of occupational exposure – PROE) and the risk of harmful inhalation effects on the body of persons who do not have professional contact with pesticides (potential risk of non-professional exposure – PRUPI).

Mathematical processing of the results was performed using Microsoft Excel and MedCalc v.19.4.1

software products (MedCalc Software Inc, Broekstraat, Belgium, 1993–2020).

#### Research results and their discussion.

Among 82 a. s. pesticides that made up the main array were 30 (36.6%) herbicides, 22 (26.8%) fungicides, 17 (20.7%) insecticides, 12 (14.6%) insecto-acaricides and 1 (1, 2%) acaricide. According to the chemical classification, 14 (17.1%) a. s. were representatives of organophosphorus compounds, 9 (11.0%) – triazoles, 8 (9.8%) – carbamates, 6 (7.3%) each – organochlorine compounds and synthetic pyrethroids, 5 (6.1%) – triazines, 4 (4.9%) – anilides, 3 (3.7%) each – phenylureas and aryloxyalkanecarboxylic acids, 2 (2.4%) each – sulfonylureas, imidazolinones, triazolpyrimidines, carboxamides and inorganic copper compounds, the rest 14 (17, 1%) – representatives of other chemical classes.

Available sources of information, in particular [7], made it possible to determine the year of appearance on the market (year of first registration) 81 a. s. pesticides from 82 (the exception is copper chloroxide, which was used as a fungicide much earlier than indicated in [7] 1990). The median of the sample, the year that “divides in half” the ordered set of all values, turned out to be 1969. By 1970, 41 substances under investigation (“old generation”) entered the market, starting from 1970 – 40 substances (“new generation”). Based on the analysis of the appearance in periodicals of publications on the toxicological and hygienic evaluation of the fungicide copper chloroxide, we assigned this substance to the old generation of CPPP.

Comparing two subarrays of pesticides, it should be noted that representatives of different chemical classes form them. Yes, among a. s. of the old generation – all 6 organochlorine compounds, all 8 carbamates, 11 out of 14 organophosphorus substances, 4 out of 5 triazines, all 3 representatives of aryloxyalkanecarboxylic acids, both inorganic copper compounds. Among a. s. new generation – all 9 triazoles, 5 out of 6 pyrethroids, all 3 phenylureas, sulfonylureas, imidazolinone, and triazolpyrimidine.

A comparison of some physicochemical properties of pesticides of different generations proved that the molar mass of a. s. of the old generation [(267.5±9.9) g/mol] is significantly lower than that of a. s. new generation [(344.2±13.1) g/mol] (Student’s test,  $p < 0.001$ ).

According to the logarithm of the partition coefficient between n-octanol and water ( $\log K_{ow}$ ), 39 (48.1%) substances have a high ability to bioaccumulate ( $\log K_{ow} > 3$ ), 8 (9.9%) – moderate ( $\log K_{ow}$  from 2.7 to 3), 34 (42.0%) – low ( $\log K_{ow} < 2.7$ ) according to the classification given in [7]. In addition, according to the indicated indicator, significant differences between the new and old generations of pesticides were found (**table 1**): share a. s. with a high ability to bioaccumulate was higher among compounds of the new generation compared to the old (60% versus 36.6%) (the empirical value of Pearson’s  $\chi^2$  criterion is 7.14; the critical value of  $\chi^2$  is 5.99 at  $\alpha = 0.05$ ,  $\nu = 2$ ).

The main characteristics that determine the ability of pesticides to evaporate are saturated vapor pressure and Henry’s constant.

Saturated vapor pressure (P) of the studied a. s. of pesticides at 20°C varies in a very wide range: from 3.4×10<sup>-10</sup> mPa (copper sulfate) to 20 Pa [hexachlorobutadiene (HCB)]. At the same time, the vast majority of

**Table 1 – Distribution of studied pesticides according to the partition coefficient between n-octanol and water (log K<sub>ow</sub>)**

A generation of pesticides	Number of a. s. of pesticides with log K <sub>ow</sub>			Total
	<2,7	2,7–3,0	>3,0	
New	15	1	24	40
Old	19	7	15	41
Total	34	8	39	81

compounds (75 a.s. or 91.5%) are characterized by low volatility (P<5 mPa) according to the classification given in [7]. 1 more substance – phenylurea herbicide of the old generation Fenuron – has moderate [P (5–10) mPa] volatility (table 2). Only 6 (7.3%) substances (bioresmethrin, HCBd, heptachlor, diazinon, eptam, iprobenfos) have high (P>10 mPa) volatility and all of them belong to old-generation pesticides.

Henry’s constant (HC) is a measure of the volatility of a compound from dilute aqueous solutions and allows pesticides to be classified according to their mobility in the water-air system. Henry’s constant (at 25°C) 75 studied a. s., for which this indicator was found in [7, 8, 9], varies in a very wide range: from 2.0×10<sup>-14</sup> Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (flumetsulam) to 1630 Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (HCBd). The vast majority of compounds (66 a. s. or 88.0%) are non-volatile from dilute aqueous solutions (HC <0.1 Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) according to the classification given in [7]. Only 2 (2.7%) substances (HCBd and heptachlor, representatives of the old generation) are volatile (HC >100 Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) and 7 (9.3%) substances are moderately volatile [HC (0.1–100) Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>] (table 2).

The results of mathematical modeling of the process of migration of the investigated pesticides from the soil to the surface layer of the atmospheric air indicate that C<sub>max</sub> of the investigated 82 a. s. varies in a very wide range: from 2.22×10<sup>-11</sup> mg/m<sup>3</sup> (copper sulfate) to 2136.4 mg/m<sup>3</sup> (HCBd), that is, it differs by 14 orders of magnitude. At the same time, fluctuations of LC<sub>50</sub> and hygienic standards in the air cover only 3 orders of magnitude.

Available sources of information made it possible to obtain information about the LC<sub>50</sub> of 75 studied a. s.,

among which 18 (24.0%) compounds according to this criterion can be attributed to class I (extremely dangerous, LC<sub>50</sub> <500 mg/m<sup>3</sup>), 37 (49.3%) – to class II [dangerous, LC<sub>50</sub> (500–5000) mg/m<sup>3</sup>], 19 (25.3%) – up to III class [moderately dangerous, LC<sub>50</sub> (5001–50000) mg/m<sup>3</sup>] and 1 substance (amidine insect acaricide amitraz) – up to IV class (lowly dangerous, LC<sub>50</sub> >50,000 mg/m<sup>3</sup>) according to the “Hygienic classification of pesticides by degree of danger” [3] (table 3). Analysis using Pearson’s χ<sup>2</sup> test did not reveal statistically significant differences between pesticides of different generations according to the distribution of hazard classes according to acute inhalation toxicity (empirical value χ<sup>2</sup> – 3.7; critical value χ<sup>2</sup> – 7.81 at α=0.05, ν=3).

When studying the potential risk of acute inhalation poisoning due to the evaporation of the pesticide from the soil into the surface layer of the atmospheric air, it was established that CPIP 73 studied a. s. significantly lower than 0.5, namely: CPIP 12 a. s. lower by (1–4) orders, 61 a. s. – by (5–14) orders of magnitude. Therefore, 97.3% a. s. according to the CPIP criterion, they are low-hazard according to the hygienic classification of pesticides in force in Ukraine [3]. Acute inhalation poisoning by these substances due to their evaporation from the soil into the surface layer of atmospheric air is almost impossible. Only organochlorine fumigant HCBd and thiocarbamate herbicide eptam, according to the specified criterion, belong to dangerous (II class, CPIP from 2.1 to 10) and moderately dangerous (III class, CPIP from 0.5 to 2) pesticides, respectively. Both substances are representatives of the old generation of pesticides and belong to highly volatile substances under saturated vapor pressure (table 2).

To assess the risk to the health of agricultural workers of the evaporation of pesticides from the soil into the surface layer of the atmosphere, the potential risk of harmful occupational exposure (PROE) was calculated as the ratio of C<sub>max</sub> and the hygienic standard in the air of the working area.

Preliminary analysis of the main array of studied pesticides by TLV<sub>a.w.a./ESLE<sub>a.w.a.</sub></sub> testified that 6 (7.3%) of the studied a. s. can be attributed to class I (hazardous

**Table 2 – Criteria for assessing the potential risk of harmful inhalation effects on the human body of some of the most dangerous pesticides when they evaporate from the soil into the surface layer of atmospheric air**

Active substance	Saturated vapor pressure, mPa	Henry’s constant, Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	C max, mg/m <sup>3</sup>	LC50, mg/m <sup>3</sup>	TLV a.w.a., mg/m <sup>3</sup>	TLV a.e., mg/m <sup>3</sup>	CPIP	PROE
Amitraz*1 <sup>a</sup>	5,10×10 <sup>-2</sup>	1,06×10 <sup>0</sup>	6,1×10 <sup>-3</sup>	65000	0,5	0,01	9,43×10 <sup>-8</sup>	0,012
Bioresmethrin 2 <sup>b</sup>	1,86×10 <sup>1</sup>	5,63×10 <sup>-1</sup>	2,58×10 <sup>0</sup>	5200	2	0,04	4,96×10 <sup>-4</sup>	1,289
Hexaflumuron*3 <sup>b</sup>	5,90×10 <sup>-2</sup>	1,01×10 <sup>0</sup>	1,11×10 <sup>-2</sup>	2500	0,5	0,01	4,46×10 <sup>-6</sup>	0,022
HCBd <sup>4b</sup>	2,00×10 <sup>4</sup>	1,63×10 <sup>3</sup>	2,14×10 <sup>3</sup>	370	0,005	0,0002	5,77×10 <sup>0</sup>	427285,5
γ-HCH <sup>4a</sup>	4,40×10 <sup>0</sup>	1,48×10 <sup>-6</sup>	5,24×10 <sup>-1</sup>	690	0,05	0,03	7,60×10 <sup>-4</sup>	10,482
Heptachlor 4 <sup>b</sup>	5,30×10 <sup>1</sup>	3,53×10 <sup>2</sup>	8,10×10 <sup>0</sup>	150	0,01	0,0002	5,40×10 <sup>-2</sup>	810,415
Diazinon 5 <sup>a</sup>	1,20×10 <sup>1</sup>	6,09×10 <sup>-2</sup>	1,49×10 <sup>0</sup>	3500	0,2	0,001	4,26×10 <sup>-4</sup>	7,461
DDT <sup>4b</sup>	2,50×10 <sup>-2</sup>	8,43×10 <sup>-1</sup>	3,60×10 <sup>-3</sup>	–	0,1	0,001	–	0,036
Eptam 6 <sup>d</sup>	4,50×10 <sup>3</sup>	5,00×10 <sup>-6</sup>	3,49×10 <sup>2</sup>	200	2	–	1,74×10 <sup>0</sup>	174,455
Iprobenfos 5 <sup>d</sup>	1,22×10 <sup>1</sup>	–	1,44×10 <sup>0</sup>	2836	0,3	0,01	5,08×10 <sup>-4</sup>	4,803
Fenuron 3 <sup>c</sup>	5,00×10 <sup>0</sup>	2,13×10 <sup>-4</sup>	3,36×10 <sup>-1</sup>	–	3	–	–	0,112
Foxim* 5 <sup>b</sup>	2,10×10 <sup>0</sup>	4,18×10 <sup>-1</sup>	2,57×10 <sup>-1</sup>	3100	0,1	0,001	8,28×10 <sup>-5</sup>	2,566
Chlorpyrifos 5 <sup>b</sup>	1,43×10 <sup>0</sup>	4,78×10 <sup>-1</sup>	2,05×10 <sup>-1</sup>	200	0,3	0,001	1,03×10 <sup>-3</sup>	0,684
Cypermethrin* 2 <sup>a</sup>	6,78×10 <sup>-3</sup>	3,10×10 <sup>-1</sup>	1,2×10 <sup>-3</sup>	7889	0,2	0,01	1,47×10 <sup>-7</sup>	0,006

**Notes:** 1. \* – a new generation of pesticides; 2. <sup>1</sup> – amidines, <sup>2</sup> – synthetic pyrethroids, <sup>3</sup> – phenylureas, <sup>4</sup> – organochlorine compounds, <sup>5</sup> – organophosphorus compounds, <sup>6</sup> – carbamates; 3. <sup>a</sup> – insect acaricides, <sup>b</sup> – insecticides, <sup>c</sup> – fungicides, <sup>d</sup> – herbicides.

**Table 3 – Distribution of studied pesticides by hazard classes depending on LC<sub>50</sub>**

A generation of pesticides	Number of a. s. pesticides by hazard classes				Total
	I	II	III	IV	
New	6	21	10	1	38
Old	12	16	9	0	37
Total	18	37	19	1	75

harmful substances, TLV<sub>a.w.a.</sub> <0.1 mg/m<sup>3</sup>, 62 (75.6%) – to class II [highly dangerous, TLV<sub>a.w.a.</sub> (0.1–1) mg/m<sup>3</sup>, 14 (17.1%) – up to III class [moderately dangerous, TLV<sub>a.w.a.</sub> (1.1–10) mg/m<sup>3</sup>] according to the classification given in [11] (table 4). No statistically significant differences were found between pesticides of different generations according to the distribution by hazard classes (the empirical value of Pearson’s  $\chi^2$  criterion is 4.36; the critical value of  $\chi^2$  is 5.99 at  $\alpha=0.05$ ,  $v=2$ ).

It is noteworthy that the distribution of the studied a. s. according to the hazard classes, the value of the hygienic standard in the air of the working area is significantly different from that according to LC<sub>50</sub> (table 5): a. s. The value of the II class is significantly greater than the hygienic standard, and the I class is less than according to LC<sub>50</sub> (Pearson’s empirical value of  $\chi^2$  – 13.7; critical value of  $\chi^2$  – 7.81 at  $\alpha=0.05$ ,  $v=3$ ).

When assessing the risk for agricultural workers, it was found that PROE 74 (90.2%) a. s. of pesticides is less than 1, i.e. acceptable, and in most cases (61 compounds) PROE is less than 0.1. Evaporation of these pesticides from the soil into the surface layer of the atmospheric air will not cause harmful inhalation effects on the body of agricultural workers with the regulated duration of daily activities during the work experience. C<sub>max</sub> of only 8 (9.8%) a was found to be higher than the hygienic standard in the air of the working area. s. (bioresmethrin, HCB,  $\gamma$ -HCH, heptachlor, diazinon, eptam, iprobenfos, phoxim), of which 7 are representatives of the old generation, 6 belong to the highly volatile by saturated vapor pressure (table 2).

Analysis using Pearson’s  $\chi^2$  test confirmed the presence of statistically significant differences between different generations of pesticides in the distribution of risk assessments of harmful inhalation effects on the body of agricultural workers (table 6): share a. s. with very low (<0.1) PROE was higher among compounds of the new generation compared to the old (92.5% vs. 57.1%) (empirical value  $\chi^2$  – 13.37; critical value  $\chi^2$  – 5.99 at  $\alpha=0.05$ ,  $v=2$ ).

To assess the risk of evaporation of chemical plant protection agents from the soil into the air for the health of the population that does not have professional contact with pesticides, the potential risk of harmful non-occupational exposure (PROE) was calculated as the ratio of C<sub>max</sub> and the hygienic standard in atmospheric

**Table 5 – Distribution of studied pesticides by hazard classes depending on LC<sub>50</sub>**

Distribution criterion	Number of a. s. pesticides by hazard classes				Total
	I	II	III	IV	
LC <sub>50</sub>	18	37	19	1	75
TLV <sub>a.w.a.</sub> /ESLE <sub>a.w.a.</sub>	6	62	14	0	82

**Table 4 – Distribution of investigated substances by hazard classes depending on the hygienic standard in the air of the working area**

A generation of pesticides	Number of substances by hazard classes			Total
	I	II	III	
New	1	34	5	40
Old	5	28	9	42
Total	6	62	14	82

air. TLV<sub>a.e./ESLE<sub>a.e.</sub></sub> was found in DSanPiN 8.8.1.2.3.4-000-2001 and its additions [5, 6]. 77 investigated substances from the main array of pesticides. It was established that PRUPI 44 (57.1%) a. s. of pesticides is less than 1, i.e. permissible. These substances will not harm the human body when inhaled during work experience and throughout life. C<sub>max</sub> 33 a was higher than the hygienic standard in atmospheric air. s., of which 24 are representatives of the old generation (table 7).

Analysis using Pearson’s  $\chi^2$  test confirmed the presence of statistically significant differences between different generations of pesticides in the distribution of estimates of the risk of harmful inhalation effects on the body of non-professional contingents: share a. s. with an acceptable (<1) PRUPI was higher among compounds of the new generation compared to the old (76.9% vs 36.8%) (empirical value  $\chi^2$  – 13.18; critical value  $\chi^2$  – 5.99 at  $\alpha=0.05$ ,  $v=2$ ).

**Conclusions.**

1. Active substances (a. s.) of pesticides of different generations differ in belonging to chemical classes, molar mass and n-octanol–water partition coefficient: among a. s. new generation (market appearance or first registration since 1970) – triazoles, pyrethroids, phenylureas, sulfonyleureas, imidazolinones, triazolpyrimidines; among the drugs of the old generation are organochlorine and phosphorus compounds, triazines, aryloxyalkanecarboxylic acids, copper compounds. Molar mass (g/mol) a. s. of the new generation (344.2±13.1) is significantly higher than that of the old generation (267.5±9.9) (Student’s test,  $p<0.001$ ). Part a. s. with a high ability to bioaccumulate ( $\log K_{ow} >3$ ) among compounds of the new generation is higher compared to the old (60% vs. 36.6%) (Pearson’s  $\chi^2$  test,  $p<0.05$ ).

2. The vast majority a. s., for which TLV<sub>s</sub> are established, are minor: at saturated vapor pressure – all a. s. new generation and 83.3% a. s. old generation; according to Henry’s constant – 89.7% a. s. new generation and 86.1% a. s. old generation

3. According to acute inhalation toxicity (LC<sub>50</sub>) 24.0% a. s. the main mass can be attributed to class I (extremely dangerous), 49.3% – to class II (dangerous), 25.3% – to class III (moderately dangerous) and 1 substance – to class IV (slightly dangerous) according to the

**Table 6 – Distribution of studied pesticides according to the potential risk of harmful inhalation effects on the body of agricultural workers**

A generation of pesticides	Number of a. s. pesticides with PROE			Total
	<0,1	0,1–1,0	>1,0	
New	37	2	1	40
Old	24	11	7	42
Total	61	13	8	82

**Table 7 – Distribution of studied pesticides by potential risk of harmful inhalation exposure for non-professional contingents**

A generation of pesticides	Number of a. s. pesticides with PRUPI			Total
	<0,1	0,1–1,0	>1,0	
New	19	11	9	39
Old	7	7	24	38
Total	26	18	33	77

hygienic classification pesticides. According to the value of the hygienic standard in the air of the working area, the distribution is different: 7.3% a. s. can be attributed to the I class, 75.6% to the II class, 17.1% to the III class of danger (differences are reliable according to Pearson's  $\chi^2$  test,  $p < 0.05$ ). Regardless of the criterion used ( $LC_{50}$  or the hygienic standard in the air of the working area), the different generations of pesticides do not differ statistically (Pearson's  $\chi^2$  test,  $p > 0.05$ ) according to the distribution by hazard classes.

4. According to the CPIP criterion, all a. s. of the new generation and 94.6% of the old generation are low-hazard (CPIP  $< 0.5$ ) according to the hygienic classification of pesticides in force in Ukraine; acute inhalation poisoning by these substances as a result of their evaporation from the soil into the surface layer of atmospheric air is almost impossible.

5. The potential risk of occupational exposure (PROE) was found to be 90.2% a. s. of the main array is less than

1, i.e. admissible; the evaporation of these pesticides from the soil into the surface layer of atmospheric air will not cause harmful inhalation effects on the body of agricultural workers with the regulated duration of daily action during the work experience. Statistically significant differences between different generations of pesticides were revealed: share a. s. with a very low ( $< 0.1$ ) PRPV was higher among compounds of the new generation compared to the old (92.5% vs 57.1%) (Pearson's  $\chi^2$  test,  $p < 0.05$ ).

6. It is shown that the potential risk of non-occupational exposure (PRUPI) is 57.1% a. s. of the main array is less than 1, that is, permissible. When evaporated from the soil into the air, these substances will not harm the human body when inhaled during not only working experience but also throughout life. Part a. s. with a permissible PRUPI was higher among compounds of the new generation compared to the old (76.9% vs 36.8%) (Pearson's  $\chi^2$  test,  $p < 0.05$ ).

**Prospects for further research.**

In the next report, a method of assessing the integral hazard index will be proposed based on the criteria of the potential risk of harmful inhalation effects on the human body of the pesticide during evaporation from the soil into the surface layer of the atmosphere, which will allow justifying the appropriateness of the experimental study of migration in the "soil-air" system.

DOI 10.29254/2077-4214-2023-2-169-148-158

УДК 613:632.95:614.77

Коршун М. М., Коршун О. М., Мартіянова Ю. В.

**РИЗИК-ОРІЄНТОВАНІ ПІДХОДИ ДО ОПТИМІЗАЦІЇ ОБ'ЄМУ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИ ГІГІЄНИЧНОМУ НОРМУВАННІ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТІ (перше повідомлення)**

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця (м. Київ, Україна)

[ulia.martianova@gmail.com](mailto:ulia.martianova@gmail.com)

На сьогодні для обґрунтування гранично допустимої концентрації у ґрунті (ГДК<sub>г</sub>) діючих речовин (д. р.) пестицидів експериментально встановлюють порогові концентрації за чотирма показниками шкідливості.

Мета – обґрунтування ризик-орієнтованих підходів до оцінювання небезпеки шкідливого інгаляційного впливу на організм людини пестицидів при їх міграції з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря для оптимізації об'єму експериментальних досліджень при обґрунтуванні гігієнічного нормативу у ґрунті.

На масиві з 82 д. р., для яких встановлено ГДК<sub>г</sub>, здійснено математичне моделювання міграції з ґрунту в повітря; розраховано коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння (КМІО), потенційний ризик професійного впливу (ПРПВ) та потенційний ризик непрофесійного впливу (ПРНПВ).

Молярна маса та частка д. р. з високою біоаккумуляційною здатністю серед сполук нового покоління (починаючи з 1970 р.) вища порівняно із старим (до 1969 р. включно). За тиском насиченої пари та константою Генрі більшість д. р. є малолеткими. За гострою інгаляційною токсичністю та величиною гігієнічного нормативу у повітрі робочої зони до надзвичайно небезпечних віднесено відповідно 24,0% і 7,3% д. р., до небезпечних – 49,3% і 75,6% д. р., решта – до помірно і малонебезпечних; статистично вірогідних розходжень між різними поколіннями не виявлено. За КМІО 97,3% д. р. є малонебезпечними. Допустимим є ПРПВ 90,2% д. р. та ПРНПВ 57,1% д. р.; частка таких д. р. достовірно вища серед сполук нового покоління.

Випаровування з ґрунту в атмосферне повітря усіх досліджуваних д. р. не призведе до гострого інгаляційного отруєння, у 90,2% випадків не спричинить шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників та у 57,1% випадків не зашкодить особам, які не мають професійного контакту з пестицидами.

**Ключові слова:** пестициди, ґрунт, атмосферне повітря, інгаляційний вплив, гранично допустима концентрація

**Зв'язок публікації з плановими науково-дослідними роботами.**

Дослідження виконано в рамках науково-дослідної роботи «Наукове обґрунтування оптимізації експериментальних досліджень з гігієнічної регламентації екзогенних хімічних речовин у ґрунті», № державної реєстрації 0123U102295.

**Вступ.**

Класична принципова схема наукового обґрунтування гігієнічного нормативу екзогенної хімічної речовини у ґрунті акад. Гончарука Є.Г. передбачала проведення лабораторних експериментів з встановлення в екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах порогових концентрацій досліджуваної речовини за шістьма показниками шкідливості – органолептичним, транслокаційним, водно-міграційним, повітряно-міграційним, загальносанітарним і токсикологічним, з подальшим визначенням лімітуючого показника шкідливості та гранично допустимої концентрації (ГДК) у ґрунті [1, 2].

Згодом, у зв'язку з впровадженням комплексного підходу в практику гігієнічного нормування діючих речовин (д. р.) хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР), класична принципова схема встановлення ГДК у ґрунті (ГДК<sub>ґ</sub>) цих речовин зазнала певних змін. Наукове обґрунтування на підставі результатів глибоких токсикологічних досліджень величини допустимої добової дози (ДДД) та врахування її при встановленні гігієнічних нормативів у воді, атмосферному повітрі, сільськогосподарській сировині та продуктах харчування гарантувало безпеку комплексного (сумарного з усіх контактуючих з ґрунтом середовищ) надходження пестициду в організм людини. Це дозволило виключити зі схеми нормування пестицидів у ґрунті вивчення санітарно-токсикологічного показника шкідливості. Крім того, фактично вилученим опинився й органолептичний показник, оскільки його враховували при обґрунтуванні гігієнічних нормативів у суміжних середовищах [2]. Отже, на сьогодні при обґрунтуванні ГДК<sub>ґ</sub> д. р. пестициду експериментально встановлюють порогові концентрації за чотирма показниками шкідливості: водно-міграційним, повітряно-міграційним, транслокаційним та загальносанітарним. Інколи, при вивченні поведінки д. р. пестициду у системі «ґрунт – рослина», лімітуючою виявляється не транслокація (міграція з ґрунту в рослину) та фіто-аккумуляція (накопичення у рослині), а фітотоксичність (отруйний вплив на рослину) речовини (фітотоксичний показник).

Слід підкреслити, що зазначена процедура застосовується при нормуванні лише високостійких у ґрунті (період напіврозпаду >60 діб) д. р. ХЗЗР, які за даним критерієм належать до I класу небезпечності згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів [3]. Щодо усіх інших д. р. пестицидів, то існуючими підходами передбачено обґрунтування розрахунковим методом орієнтовно допустимої концентрації (ОДК) у ґрунті.

Проведений за нашої участі аналіз масиву з 93 д. р. пестицидів, гігієнічний норматив яких у ґрунті обґрунтований на підставі результатів експериментальних досліджень, засвідчив, що переважну більшість ГДК<sub>ґ</sub> встановлено за лімітуючим транслокаційним (60%), або водно-міграційним (24%), або

цими обома (8%) показниками шкідливості [4]. У 8% випадків лімітуючими були загальносанітарний або фітотоксичний показники. Жодного разу міграція пестициду в системі «ґрунт – повітря» не була визнана лімітуючою [4]. Зазначене актуалізує питання про доречність вивчення повітряно-міграційного показника шкідливості та обґрунтування умов, за яких експериментальне вивчення поведінки д. р. пестициду у системі «ґрунт – приземний шар атмосферного повітря» має бути обов'язковим.

**Мета дослідження.**

Обґрунтування ризик-орієнтованих підходів до оцінювання небезпеки шкідливого інгаляційного впливу на організм людини пестицидів при їх міграції з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря для оптимізації об'єму експериментальних досліджень при обґрунтуванні гігієнічного нормативу у ґрунті.

**Об'єкт і методи дослідження.**

Основний масив пестицидів сформовано з д. р., ГДК<sub>ґ</sub> яких були обґрунтовані на підставі експериментального вивчення закономірностей їх поведінки в системі «ґрунт – суміжні середовища». У ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 та додатках до нього [5, 6] виявили 93 таких речовини. Другою обов'язковою умовою включення в основний масив була наявність у доступних джерелах інформації даних про тиск насиченої пари д. р. пестициду при 20°C. Остаточний об'єм основного масиву склав 82 об'єкти спостереження. Дані про рік появи на ринку пестицидів (рік першої реєстрації), молярну масу, тиск насиченої пари, константу Генрі, коефіцієнт розподілу в системі н-октанол–вода, параметри токсикометрії, гігієнічні нормативи у повітряному середовищі досліджуваних д. р. були взяті з друкованих та електронних джерел інформації [5, 6, 7, 8, 9].

Було проведено математичне моделювання процесу випаровування д. р. з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря. З метою аґравації вважали, що адсорбція речовини ґрунтом відсутня. Розрахунок максимально досяжної концентрації речовини в повітрі ( $C_{max}$ ) здійснювали, спираючись на рівняння Клапейрона, за формулою, що наведена у [10].

Для оцінки потенційної небезпеки інгаляційного впливу досліджуваних д. р. на організм людини їх максимально досяжні концентрації у повітрі порівнювали з:

1) середньою смертельною концентрацією у повітрі при гострому інгаляційному впливі ( $LK_{50}$ ) з визначенням коефіцієнту можливості інгаляційного отруєння (КМІО) як співвідношення  $C_{max}$  до  $LK_{50}$ ;

2) гігієнічним нормативом у повітрі робочої зони (гранично допустимою концентрацією –  $ГДК_{п.р.з.}$ , або орієнтовним безпечним рівнем впливу –  $ОБРВ_{п.р.з.}$ ) та

3) гігієнічним нормативом в атмосферному повітрі ( $ГДК_{а.п.}$  або  $ОБРВ_{а.п.}$ ).

На підставі отриманих результатів оцінювали: потенційний ризик гострого інгаляційного отруєння при випаровуванні пестициду з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря (за значенням КМІО), ризик шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників при регламентованій тривалості щоденної дії протягом трудового стажу (потенційний ризик професійного впливу – ПРПВ) та ризик шкідливого інгаляційного впливу на організм осіб, які не мають професійного контакту

**Таблиця 1 – Розподіл досліджуваних пестицидів за коефіцієнтом розподілу між н-октанолом та водою (log K<sub>ow</sub>)**

Покоління пестицидів	Кількість д. р. пестицидів з log K <sub>ow</sub>			Усього
	<2,7	2,7–3,0	>3,0	
Нове	15	1	24	40
Старе	19	7	15	41
Усього	34	8	39	81

з пестицидами (потенційний ризик непрофесійного впливу – ПРНПВ).

Математичну обробку результатів проводили за допомогою програмних продуктів Microsoft Excel та MedCalc v.19.4.1 (MedCalc Software Inc, Broekstraat, Belgium, 1993–2020).

**Результати дослідження та їх обговорення.**

Серед 82 д. р. пестицидів, які склали основний масив, було 30 (36,6%) гербіцидів, 22 (26,8%) фунгіцидів, 17 (20,7%) інсектицидів, 12 (14,6%) інсектоакарицидів та 1 (1,2%) акарицид. Згідно з хімічною класифікацією 14 (17,1%) д. р. були представниками фосфорорганічних сполук, 9 (11,0%) – триазолів, 8 (9,8%) – карбаматів, по 6 (7,3%) – хлорорганічних сполук та синтетичних піретроїдів, 5 (6,1%) – триазинів, 4 (4,9%) – анлідів, по 3 (3,7%) – фенілсечовин та арилоксіалканкарбонових кислот, по 2 (2,4%) – сульфонілсечовин, імідазолінонів, триазолпіримідинів, карбоксамідів та неорганічних сполук міді, решта 14 (17,1%) – представники інших хімічних класів.

Доступні джерела інформації, зокрема [7], дозволили визначити рік появи на ринку (рік першої реєстрації) 81 д. р. пестицидів з 82 (виключення – міді хлороксид, який використовували як фунгіцид значно раніше, ніж вказаний у [7] 1990 рік). Медіаною вибірки, тобто роком, який «поділяє навпіл» упорядковану сукупність усіх значень, виявився 1969. До 1970 року на ринок вийшли 41 досліджувана речовина («старе покоління»), починаючи з 1970 року – 40 речовин («нове покоління»). На підставі аналізу появи у періодичних виданнях публікацій щодо токсиколого-гігієнічної оцінки фунгіциду міді хлорокси-

ду ця речовина була нами віднесена до старого покоління ХЗЗР.

Порівнюючи два підмасиви пестицидів слід відзначити, що вони сформовані представниками різних хімічних класів. Так, серед д. р. старого покоління – усі 6 хлорорганічних сполук, усі 8 карбаматів, 11 з 14 фосфорорганічних речовин, 4 з 5 триазинів, усі 3 представники арилоксіалканкарбонових кислот, обидві неорганічні сполуки міді. Серед д. р. нового покоління – усі 9 триазолів, 5 з 6 піретроїдів, усі 3 фенілсечовини, обидві сульфонілсечовини, обидва імідазолінона, обидва триазолпіримідина.

Порівняння деяких фізико-хімічних властивостей пестицидів різних поколінь засвідчило, що молярна маса д. р. старого покоління [(267,5±9,9) г/моль] достовірно нижча за таку д. р. нового покоління [(344,2±13,1) г/моль] (критерій Стьюдента, р<0,001).

За логарифмом коефіцієнту розподілу між н-октанолом та водою (log K<sub>ow</sub>) 39 (48,1%) речовин мають високу здатність до біоаккумуляції (log K<sub>ow</sub> >3), 8 (9,9%) – помірну (log K<sub>ow</sub> від 2,7 до 3), 34 (42,0%) – низьку (log K<sub>ow</sub> <2,7) згідно з класифікацією, наведеною в [7]. До того ж за зазначеним показником виявлено достовірні розходження між новим та старим поколіннями пестицидів (табл. 1): частка д. р. з високою здатністю до біоаккумуляції була вищою серед сполук нового покоління порівняно із старим (60% проти 36,6%) (емпіричне значення критерію χ<sup>2</sup> Пірсона – 7,14; критичне значення χ<sup>2</sup> – 5,99 при α=0,05, ν=2).

Основними характеристиками, які визначають здатність пестицидів випаровуватися, є тиск насиченої пари і константа Генрі.

Тиск насиченої пари (P) досліджуваних д. р. пестицидів при 20°C коливається у дуже широкому діапазоні: від 3,4×10<sup>-10</sup> мПа (міді сульфат) до 20 Па [гексахлорбутадиєн (ГХБД)]. При цьому переважній більшості сполук (75 д. р. або 91,5%) притаманна низька леткість (P <5 мПа) згідно з класифікацією, наведеною в [7]. Ще 1 речовина – фенілсечовинний гербіцид старого покоління фенурон – має помірну [P (5–10) мПа] леткість (табл. 2). Лише 6 (7,3%) речовин (біоресметрин, ГХБД, гептахлор, діазинон, ептам,

**Таблиця 2 – Критерії оцінювання потенційного ризику шкідливого інгаляційного впливу на організм людини деяких найбільш небезпечних пестицидів при їх випаровуванні з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря**

Діюча речовина	Тиск насиченої пари, мПа	Константа Генрі, Па·м <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	С max, мг/м <sup>3</sup>	ЛК <sub>50</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ГДК п.р.з., мг/м <sup>3</sup>	ГДК а.п., мг/м <sup>3</sup>	КМІО	ПРНПВ
Амітраз* <sup>1а</sup>	5,10×10 <sup>-2</sup>	1,06×10 <sup>0</sup>	6,1×10 <sup>-3</sup>	65000	0,5	0,01	9,43×10 <sup>-8</sup>	0,012
Біоресметрин <sup>2б</sup>	1,86×10 <sup>1</sup>	5,63×10 <sup>-1</sup>	2,58×10 <sup>0</sup>	5200	2	0,04	4,96×10 <sup>-4</sup>	1,289
Гексафлумурон* <sup>3б</sup>	5,90×10 <sup>-2</sup>	1,01×10 <sup>0</sup>	1,11×10 <sup>-2</sup>	2500	0,5	0,01	4,46×10 <sup>-6</sup>	0,022
ГХБД <sup>4б</sup>	2,00×10 <sup>4</sup>	1,63×10 <sup>3</sup>	2,14×10 <sup>3</sup>	370	0,005	0,0002	5,77×10 <sup>0</sup>	427285,5
γ-ГХЦГ <sup>4а</sup>	4,40×10 <sup>0</sup>	1,48×10 <sup>-6</sup>	5,24×10 <sup>-1</sup>	690	0,05	0,03	7,60×10 <sup>-4</sup>	10,482
Гептахлор <sup>4б</sup>	5,30×10 <sup>1</sup>	3,53×10 <sup>2</sup>	8,10×10 <sup>0</sup>	150	0,01	0,0002	5,40×10 <sup>-2</sup>	810,415
Діазинон <sup>5а</sup>	1,20×10 <sup>1</sup>	6,09×10 <sup>-2</sup>	1,49×10 <sup>0</sup>	3500	0,2	0,001	4,26×10 <sup>-4</sup>	7,461
ДДТ <sup>4б</sup>	2,50×10 <sup>-2</sup>	8,43×10 <sup>-1</sup>	3,60×10 <sup>-3</sup>	–	0,1	0,001	–	0,036
Ептам <sup>6г</sup>	4,50×10 <sup>3</sup>	5,00×10 <sup>-6</sup>	3,49×10 <sup>2</sup>	200	2	–	1,74×10 <sup>0</sup>	174,455
Іпробенфос <sup>5б</sup>	1,22×10 <sup>1</sup>	–	1,44×10 <sup>0</sup>	2836	0,3	0,01	5,08×10 <sup>-4</sup>	4,803
Фенурон <sup>3г</sup>	5,00×10 <sup>0</sup>	2,13×10 <sup>-4</sup>	3,36×10 <sup>-1</sup>	–	3	–	–	0,112
Фоксим* <sup>5б</sup>	2,10×10 <sup>0</sup>	4,18×10 <sup>-1</sup>	2,57×10 <sup>-1</sup>	3100	0,1	0,001	8,28×10 <sup>-5</sup>	2,566
Хлорпірифос <sup>5б</sup>	1,43×10 <sup>0</sup>	4,78×10 <sup>-1</sup>	2,05×10 <sup>-1</sup>	200	0,3	0,001	1,03×10 <sup>-3</sup>	0,684
Циперметрин* <sup>2а</sup>	6,78×10 <sup>-3</sup>	3,10×10 <sup>-1</sup>	1,2×10 <sup>-3</sup>	7889	0,2	0,01	1,47×10 <sup>-7</sup>	0,006

**Примітки:** 1. \* – нове покоління пестицидів; 2. <sup>1</sup> – амідини, <sup>2</sup> – синтетичні піретроїди, <sup>3</sup> – фенілсечовини, <sup>4</sup> – хлорорганічні сполуки, <sup>5</sup> – фосфорорганічні сполуки, <sup>6</sup> – карбамати; 3. <sup>а</sup> – інсекто-акарициди, <sup>б</sup> – інсектициди, <sup>в</sup> – фунгіциди, <sup>г</sup> – гербіциди.

**Таблиця 3 – Розподіл досліджуваних пестицидів за класами небезпечності залежно від  $LK_{50}$**

Покоління пестицидів	Кількість д. р. пестицидів за класами небезпечності				Усього
	I	II	III	IV	
Нове	6	21	10	1	38
Старе	12	16	9	0	37
Усього	18	37	19	1	75

іпробенфос) мають високу ( $P > 10$  мПа) леткість і усі вони належать до пестицидів старого покоління.

Константа Генрі (КГ) є мірою леткості сполуки з розбавлених водних розчинів та дозволяє класифікувати пестициди за рухливістю в системі «вода – повітря». Константа Генрі (при 25°C) 75 досліджуваних д. р., для яких цей показник було знайдено в [7, 8, 9], коливається у дуже широкому діапазоні: від  $2,0 \times 10^{-14}$  Па·м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup> (флуметсулам) до 1630 Па·м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup> (ГХБД). Переважна більшість сполук (66 д. р. або 88,0%) є нелеткими з розбавлених водних розчинів (КГ < 0,1 Па·м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>) згідно з класифікацією, наведеною в [7]. Лише 2 (2,7%) речовини (ГХБД та гептахлор, представники старого покоління) є леткими (КГ > 100 Па·м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>) та 7 (9,3%) речовин – помірно леткими [КГ (0,1–100) Па·м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>] (табл. 2).

Результати математичного моделювання процесу міграції досліджуваних пестицидів з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря свідчать, що  $C_{max}$  досліджуваних 82 д. р. коливається у дуже широкому діапазоні: від  $2,22 \times 10^{-11}$  мг/м<sup>3</sup> (міді сульфат) до 2136,4 мг/м<sup>3</sup> (ГХБД), тобто розрізняється на 14 порядків. Водночас, коливання  $LK_{50}$  та гігієнічних нормативів у повітрі охоплюють лише 3 порядки.

Доступні джерела інформації дозволили отримати відомості про  $LK_{50}$  75 досліджуваних д. р., серед яких 18 (24,0%) сполук за цим критерієм можна віднести до I класу (надзвичайно небезпечні,  $LK_{50} < 500$  мг/м<sup>3</sup>), 37 (49,3%) – до II класу [небезпечні,  $LK_{50}$  (500–5000) мг/м<sup>3</sup>], 19 (25,3%) – до III класу [помірно небезпечні,  $LK_{50}$  (5001–50000) мг/м<sup>3</sup>] та 1 речовину (амідиновий інсекто-акарицид амітраз) – до IV класу (малонебезпечні,  $LK_{50} > 50000$  мг/м<sup>3</sup>) згідно з «Гігієнічною класифікацією пестицидів за ступенем небезпечності» [3] (табл. 3). Аналіз за допомогою критерію  $\chi^2$  Пірсона не виявив статистично достовірних розбіжностей між пестицидами різних поколінь за розподілом по класах небезпечності за гострою інгаляційною токсичністю (емпіричне значення  $\chi^2 = 3,7$ ; критичне значення  $\chi^2 = 7,81$  при  $\alpha=0,05$ ,  $v=3$ ).

При вивченні потенційного ризику гострого інгаляційного отруєння внаслідок випаровування пестициду з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря встановлено, що КМІО 73 досліджуваних д. р. значно нижчі за 0,5, а саме: КМІО 12 д. р. нижчі на (1–4) порядки, 61 д. р. – на (5–14) порядків. Отже, 97,3% д. р. за критерієм КМІО є малонебезпечними

**Таблиця 5 – Розподіл досліджуваних пестицидів за класами небезпечності залежно від  $LK_{50}$**

Критерій розподілу	Кількість д. р. пестицидів за класами небезпечності				Усього
	I	II	III	IV	
$LK_{50}$	18	37	19	1	75
$ГДК_{п.р.з.}/ОБРВ_{п.р.з.}$	6	62	14	0	82

**Таблиця 4 – Розподіл досліджуваних речовин за класами небезпечності залежно від гігієнічного нормативу у повітрі робочої зони**

Покоління пестицидів	Кількість речовин за класами небезпечності			Усього
	I	II	III	
Нове	1	34	5	40
Старе	5	28	9	42
Усього	6	62	14	82

згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів [3]. Гостре інгаляційне отруєння цими речовинами внаслідок їх випаровування з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря є практично неімовірним. Лише хлорорганічний фумігант ГХБД та тіокарбаматний гербіцид ептам за зазначеним критерієм належать відповідно до небезпечних (II клас, КМІО від 2,1 до 10) та помірно небезпечних (III клас, КМІО від 0,5 до 2) пестицидів. Обидві речовини є представниками старого покоління пестицидів та належать до високолетких за тиском насиченої пари (табл. 2).

Для оцінки безпеки для здоров'я сільськогосподарських працівників випаровування пестицидів з ґрунту у приземний шар атмосфери розраховували потенційний ризик шкідливого професійного впливу (ПРПВ) як співвідношення  $C_{max}$  та гігієнічного нормативу у повітрі робочої зони.

Попередній аналіз основного масиву досліджуваних пестицидів за величиною  $ГДК_{п.р.з.}/ОБРВ_{п.р.з.}$  засвідчив, що 6 (7,3%) досліджуваних д. р. можна віднести до I класу (надзвичайно небезпечні шкідливі речовини,  $ГДК_{п.р.з.} < 0,1$  мг/м<sup>3</sup>), 62 (75,6%) – до II класу [високонебезпечні,  $ГДК_{п.р.з.}$  (0,1–1) мг/м<sup>3</sup>], 14 (17,1%) – до III класу [помірно небезпечні,  $ГДК_{п.р.з.}$  (1,1–10) мг/м<sup>3</sup>] згідно з класифікацією, наведеною в [11] (табл. 4). Статистично достовірних розбіжностей між пестицидами різних поколінь за розподілом по класах небезпечності не виявлено (емпіричне значення критерію  $\chi^2$  Пірсона – 4,36; критичне значення  $\chi^2 = 5,99$  при  $\alpha=0,05$ ,  $v=2$ ).

Привертає увагу те, що розподіл досліджуваних д. р. по класах небезпечності за величиною гігієнічного нормативу у повітрі робочої зони значно відрізняється від такого за  $LK_{50}$  (табл. 5): д. р. II класу за величиною гігієнічного нормативу достовірно більше, а I класу – менше, ніж за  $LK_{50}$  (емпіричне значення  $\chi^2$  Пірсона – 13,7; критичне значення  $\chi^2 = 7,81$  при  $\alpha=0,05$ ,  $v=3$ ).

При оцінці ризику для сільськогосподарських працівників встановлено, що ПРПВ 74 (90,2%) д. р. пестицидів менший за 1, тобто допустимий, причому у більшості випадків (61 сполука) ПРПВ менший за 0,1. Випаровування цих пестицидів з ґрунту у при-

**Таблиця 6 – Розподіл досліджуваних пестицидів за потенційним ризиком шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників**

Покоління пестицидів	Кількість д. р. пестицидів з ПРПВ			Усього
	<0,1	0,1–1,0	>1,0	
Нове	37	2	1	40
Старе	24	11	7	42
Усього	61	13	8	82



**Таблиця 7 – Розподіл досліджуваних пестицидів за потенційним ризиком шкідливого інгаляційного впливу для непрофесійних контингентів**

Покоління пестицидів	Кількість д. р. пестицидів з ПРНПВ			Усього
	<0,1	0,1–1,0	>1,0	
Нове	19	11	9	39
Старе	7	7	24	38
Усього	26	18	33	77

земний шар атмосферного повітря не спричинить шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників при регламентованій тривалості щоденної дії протягом трудового стажу. Вищою за гігієнічний норматив у повітрі робочої зони виявилась  $C_{max}$  лише 8 (9,8%) д. р. (біоресметрин, ГХБД,  $\gamma$ -ГХЦГ, гептахлор, діазинон, ептам, іпробенфос, фоксим), з яких 7 є представниками старого покоління, 6 належать до високолетких за тиском насиченої пари (табл. 2).

Аналіз за допомогою критерію  $\chi^2$  Пірсона підтвердив наявність статистично достовірних розходжень між різними поколіннями пестицидів за розподілом оцінок ризику шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників (табл. 6): частка д. р. з дуже низьким (<0,1) ПРНПВ була вищою серед сполук нового покоління порівняно із старим (92,5% проти 57,1%) (емпіричне значення  $\chi^2 - 13,37$ ; критичне значення  $\chi^2 - 5,99$  при  $\alpha=0,05$ ,  $v=2$ ).

Для оцінки небезпеки випаровування хімічних засобів захисту рослин з ґрунту у повітря для здоров'я населення, яке не має професійного контакту з пестицидами, розрахували потенційний ризик шкідливого непрофесійного впливу (ПРНПВ) як співвідношення  $C_{max}$  та гігієнічного нормативу в атмосферному повітрі. В ДСанПін 8.8.1.2.3.4-000-2001 та доповненнях до нього [5, 6] було знайдено ГДК<sub>ан.</sub>/ОБРВ<sub>ан.</sub> 77 досліджуваних речовин з основного масиву пестицидів. Встановлено, що ПРНПВ 44 (57,1%) д. р. пестицидів менший за 1, тобто допустимий. Ці речовини не чинитимуть шкідливого впливу на організм людини при інгаляційному надходженні протягом не лише трудового стажу, а й усього життя. Вищою за гігієнічний норматив в атмосферному повітрі виявилась  $C_{max}$  33 д. р., з яких 24 є представниками старого покоління (табл. 7).

Аналіз за допомогою критерію  $\chi^2$  Пірсона підтвердив наявність статистично достовірних розбіжностей між різними поколіннями пестицидів за розподілом оцінок ризику шкідливого інгаляційного впливу на організм непрофесійних контингентів: частка д. р. з допустимим (<1) ПРНПВ була вищою серед сполук нового покоління порівняно із старим (76,9% проти 36,8%) (емпіричне значення  $\chi^2 - 13,18$ ; критичне значення  $\chi^2 - 5,99$  при  $\alpha=0,05$ ,  $v=2$ ).

**Висновки.**

1. Діючі речовини (д. р.) пестицидів різних поколінь відрізняються за належністю до хімічних класів, молярною масою та коефіцієнтом розподілу н-октанол–вода: серед д. р. нового покоління (поява на ринку або перша реєстрація починаючи з 1970 року) – триазоли, піретроїди, фенілсечовини, сульфонілсечовини, імідазоліони, триазолпіримідини; серед д. р. старого покоління – хлор – та фосфорор-

ганічні сполуки, триазини, арилоксіалканкарбонові кислоти, сполуки міді. Молярна маса (г/моль) д. р. нового покоління (344,2±13,1) достовірно вища, ніж старого покоління (267,5±9,9) (критерій Стьюдента,  $p<0,001$ ). Частка д. р. з високою здатністю до біоакмуляції ( $\log K_{ow} >3$ ) серед сполук нового покоління вища порівняно із старим (60% проти 36,6%) (критерій  $\chi^2$  Пірсона,  $p<0,05$ ).

2. Переважна більшість д. р., для яких встановлені ГДК, є малолеткими: за тиском насиченої пари – усі д. р. нового покоління та 83,3% д. р. старого покоління; за константою Генрі – 89,7% д. р. нового покоління та 86,1% д. р. старого покоління.

3. За гострою інгаляційною токсичністю ( $ЛК_{50}$ ) 24,0% д. р. основного масиву можна віднести до I класу (надзвичайно небезпечні), 49,3% – до II класу (небезпечні), 25,3% – до III класу (помірно небезпечні) та 1 речовину – до IV класу (малонебезпечні) згідно з гігієнічною класифікацією пестицидів. За величиною гігієнічного нормативу у повітрі робочої зони розподіл інший: 7,3% д. р. можна віднести до I класу, 75,6% – до II класу, 17,1% – до III класу небезпечності (розходження достовірні за критерієм  $\chi^2$  Пірсона,  $p<0,05$ ). Не залежно від використаного критерію ( $ЛК_{50}$  або гігієнічний норматив у повітрі робочої зони) за розподілом по класах небезпечності різні покоління пестицидів статистично не відрізняються (критерій  $\chi^2$  Пірсона,  $p>0,05$ ).

4. За критерієм КМІО усі д. р. нового покоління та 94,6% д. р. старого покоління є малонебезпечними (КМІО <0,5) згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів; гостре інгаляційне отруєння цими речовинами внаслідок їх випаровування з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря є практично неймовірним.

5. Встановлено, що потенційний ризик професійного впливу (ПРНПВ) 90,2% д. р. основного масиву менший за 1, тобто допустимий; випаровування цих пестицидів з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря не спричинить шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників при регламентованій тривалості щоденної дії протягом трудового стажу. Виявлено статистично достовірні розходження між різними поколіннями пестицидів: частка д. р. з дуже низьким (<0,1) ПРНПВ була вищою серед сполук нового покоління порівняно із старим (92,5% проти 57,1%) (критерій  $\chi^2$  Пірсона,  $p<0,05$ ).

6. Показано, що потенційний ризик непрофесійного впливу (ПРНПВ) 57,1% д. р. основного масиву менший за 1, тобто допустимий. Ці речовини при випаровуванні з ґрунту в повітря не чинитимуть шкідливого впливу на організм людини при інгаляційному надходженні протягом не лише трудового стажу, а й усього життя. Частка д. р. з допустимим ПРНПВ була вищою серед сполук нового покоління порівняно із старим (76,9% проти 36,8%) (критерій  $\chi^2$  Пірсона,  $p<0,05$ ).

**Перспективи подальших досліджень.**

У наступному повідомленні буде запропонований метод оцінки інтегрального індексу небезпечності на підставі критеріїв потенційного ризику шкідливого інгаляційного впливу на організм людини д. р. пестициду при випаровуванні з ґрунту в приземний шар атмосфери, який дозволить обґрунтувати доцільність експериментального дослідження міграції у системі «ґрунт – повітря».

## References / Література

1. Yavorskyi OP. Akademik Yevhen Hnatovych Honcharuk. Naukovi pryorityty u profilaktychnii medytsyni: monohrafiia. Kyiv: Avitsena; 2015. 231 s. [in Ukrainian].
2. Honcharuk Yeh, Korshun MM, Salata OV, Tkachenko II, Dema OV. Suchasnyi stan i perspektyvy rozvytku hihienichnoho normuvannia ekzohennykh khimichnykh rečovyn u gruntі. Materialy XIV zizdu hihienistiv Ukrainy Hihienichna nauka ta praktyka na rubezhi stolit; 2004; Dnipropetrovsk. Dnipropetrovsk: ART-PRES; 2004. s. 160-164. [in Ukrainian].
3. MOZ Ukrainy. Derzhavni sanitarni pravyla ta normy DSanPiN 8.8.1.2.002-98. Hihienichna klasyfikatsiia pestytsydiv za stupenem nebezpechnosti. Kyiv: MOZ Ukrainy; 1998. Dostupno: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va002282-98#Text>. [in Ukrainian].
4. Harkavyi SI, Korshun MM, Martiianova YuV. Metodyka prohnozuvannia providnoi lanky mihratsii pestytsydiv u navkolyshnomu sere-dovyshchi. Informatsiinyi lyst pro novovvedennia v sferi okhorony zdorovia № 13/2-2022. Kyiv; 7 s. [in Ukrainian].
5. MOZ Ukrainy. Derzhavni sanitarni pravyla ta normy DSanPiN 8.8.1.2.3.4-000-2001 Dopustymi dozy, kontsentratsii, kilkosti ta rivni vmistu pestytsydiv u silskohospodarskii syrovyni, kharchovykh produktakh, povitri robochoi zony, atmosfernomu povitri, vodi vodoimyshch, grunti. Kyiv: MOZ Ukrainy; 2001. 242 s. [in Ukrainian].
6. MOZ Ukrainy. Hihienichni normatyvy i rehlamenty bezpechnoho zastosuvannia pestytsydiv ta ahrokhimikativ. Zatv. Nakazom MOZ Ukrainy 02.02.2016 r. №55 (u redaktsii nakazu MOZ Ukrainy vid 28.05.2020 r. № 1276). Kyiv: MOZ Ukrainy; 2020. Dostupno: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0567-20#Text>. [in Ukrainian].
7. PPDB: Pesticide Properties Data Base. United Kingdom: University of Hertfordshire; 2020 July. Available from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>.
8. PubChem. USA, Bethesda: National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. Available from: .
9. EQS. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Hexachlorobutadiene. Brussels: EQS; 2005 July 31. Available from: [https://circa.ec.europa.eu/sd/a/fb6d30e8-2fbf-48ae-9554-ce72f286f3\\_0e/17\\_HxChlButadiene\\_EQSdatasheet\\_310705.pdf](https://circa.ec.europa.eu/sd/a/fb6d30e8-2fbf-48ae-9554-ce72f286f3_0e/17_HxChlButadiene_EQSdatasheet_310705.pdf).
10. Klimkina II, Gruntova VYu. Osnovy ekolohichnoi toksykolohii. Metodychni rekomendatsii. Dnipropetrovsk: NHU; 2015. 44 s. [in Ukrainian].
11. MOZ Ukrainy. Hihienichni rehlamenty khimichnykh rečovyn u povitri robochoi zony. Zatv. Nakazom MOZ Ukrainy vid 14.07.2020 r. № 1596. Kyiv: MOZ Ukrainy; 2020. Dostupno: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text>. [in Ukrainian].

### РИЗИК-ОРИЄТОВАНИ ПІДХОДИ ДО ОПТИМІЗАЦІЇ ОБ'ЄМУ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИ ГІГІЄНИЧНОМУ НОРМУВАННІ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТІ (перше повідомлення)

Коршун М. М., Коршун О. М., Мартіянова Ю. В.

**Резюме.** На сьогоднішній день обґрунтування гранично допустимої концентрації у ґрунті (ГДК<sub>г</sub>) діючих речовин (д. р.) пестицидів здійснюється на підставі експериментального встановлення порогових концентрацій за транслокаційним, водно-міграційним, повітряно-міграційним та загальносанітарним показниками шкідливості.

**Мета дослідження:** обґрунтування ризик-орієнтованих підходів до оцінювання небезпеки шкідливого інгаляційного впливу на організм людини пестицидів при їх міграції з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря для оптимізації об'єму експериментальних досліджень при обґрунтуванні гігієнічного нормативу у ґрунті.

**Об'єкт і методи дослідження.** Проведено статистичний аналіз масиву з 82 діючих речовин (д. р.) пестицидів, для яких раніше було обґрунтовано ГДК<sub>г</sub>. Здійснено математичне моделювання процесу випаровування д. р. з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря. Потенційну небезпеку інгаляційного впливу д. р. на організм людини оцінено за результатами розрахунку коефіцієнту можливості інгаляційного отруєння (КМІО), потенційного ризику професійного впливу (ПРПВ) та потенційного ризику непрофесійного впливу (ПРНПВ).

**Результати.** Досліджувані пестициди за часом появи на ринку поділено на 2 покоління: старе (до 1969 р. включно) представлено хлор – та фосфорорганічними сполуками, триазинами, арилоксіалканкарбонowymi кислотами, сполуками міді; нове (починаючи з 1970 р.) – похідними триазолів, піретроїдів, фенілсечовин, сульфонілсечовин, імідазолінонів, триазолпіримідинів. Серед сполук нового покоління порівняно із старим достовірно вищими є молярна маса [(344,2±13,1) проти (267,5±9,9) г/моль] та частка д. р. з високою здатністю до біоаккумуляції (60% проти 36,6%). За тиском насиченої пари та константою Генрі переважна більшість (91,5% і 88,0% відповідно) д. р. основного масиву є мало леткими.

За гострою інгаляційною токсичністю та величиною гігієнічного нормативу у повітрі робочої зони до I класу (надзвичайно небезпечні) віднесено відповідно 24,0% і 7,3% д. р., до II класу (небезпечні) – 49,3% і 75,6% д. р., до III класу (помірно небезпечні) – 25,3% і 17,1% д. р. відповідно; статистично достовірних розходжень між різними поколіннями пестицидів не виявлено.

За критерієм КМІО усі д. р. нового покоління та 94,6% д. р. старого покоління є малонебезпечними. Допустимими (меншими за 1) виявилися ПРПВ та ПРНПВ відповідно 90,2% і 57,1% д. р.. Частка д. р. з дуже низьким (<0,1) ПРПВ та допустимим (<1) ПРНПВ була вищою серед сполук нового покоління (92,5% і 76,9% відповідно) порівняно із старим поколінням (57,1% і 36,8% відповідно).

**Висновки.** Гостре інгаляційне отруєння досліджуваними д.р. пестицидів внаслідок їх випаровування з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря є практично неможливим. Міграція пестицидів з ґрунту в атмосферне повітря у випадку 90,2% д. р. не спричинить шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників при регламентованій тривалості щоденної дії протягом трудового стажу та у випадку 57,1% д.р. не зашкодить особам, які не мають професійного контакту з пестицидами, за дії протягом життя.

**Ключові слова:** пестициди, ґрунт, атмосферне повітря, інгаляційний вплив, гранично допустима концентрація.

### RISK-ORIENTED APPROACHES TO OPTIMIZE THE VOLUME OF EXPERIMENTAL STUDIES PESTICIDES' HYGIENE STANDARD IN SOIL (first message)

Korshun M. M., Korshun O. M., Martiianova Yu. V.

**Abstract.** Nowadays, the determination of threshold concentrations based on translocation, water-migration, air-migration, and general sanitary indicators of harmfulness is used to justify the maximum permissible concentration in soil (MPCs) of active substances (a. s.) of pesticides.

**Aim research:** to optimize the volume of experimental investigations in the reasoning of the hygienic standard in the soil, risk-oriented approaches to assessment of the danger of harmful inhaling effects on the human body of pesticides during their migration from soil to the lower atmospheric air layer are used.

**Materials and methods.** 82 active substances (a. s.) of pesticides, for which the MPCs had previously been justified, were the subject of a statistical analysis. Mathematical modelling of the process of evaporation of the a. s. from soil to the lower atmospheric air layer was carried out. Based on the results of the calculation of the coefficient of inhalation poisoning possibility (CIPP), potential risk of professional influence (PRPI), and potential risk of unprofessional influence (PRUI), the potential danger of the inhalation effect of a. s. on the human body has been evaluated.

**Results.** According to when they first hit the market, the studied pesticides are divided into two generations: the older generation (until 1969 inclusive), which includes pesticides made of organochlorine and organophosphorus compounds, triazines, aryloxyalkanecarboxylic acids, copper compounds, and the newer generation (since 1970), which includes triazoles derivatives, pyrethroids, phenylureas, sulfonylureas, imidazolinones, triazolpyrimidines. Among the compounds of the new generation compared to the old, the molar mass [(344.2±13.1) versus (267.5±9.9) g/mol] is obviously higher and the part of a. s. with a high ability to bioaccumulate (60% against 36.6%). According to the saturated vapor pressure and Henry's law constant, the vast majority (91.5% and 88.0%, respectively) of a. s. of the main mass are low-volatile.

Acute inhalation toxicity and the value of the hygienic standard in the working area's air were used to classify 24.0% and 7.3% of a. s. as class I (extremely dangerous), 49.3% and 75.6% as class II (dangerous), and 25.3% and 17.1% as class III (moderately dangerous), respectively, no statistically significant differences between different generations of pesticides were discovered.

According to the CIPP criterion, all a. s. of the new generation and 94.6% of a. s. of the old generation are of little danger. PRPI and PRUI 90.2% and 57.1%, respectively, of a. s. were acceptable (less than 1). The proportion of a. s. with a very low (<0.1) PRPI and acceptable (<1) PRUI was higher among the compounds of the new generation (92.5% and 76.9%, respectively) compared to the old generation (57.1% and 36.8% respectively).

**Conclusions.** Acute inhalation poisoning by the studied a. s. of pesticides as a result of evaporation from the soil to the lower atmospheric air layer is practically impossible. The migration of pesticides from the soil to the atmospheric air in the case of 90.2% of a. s. will not cause harmful inhalation effects on the body of agricultural workers with the regulated duration of daily action during the working experience, and in the case of 57.1% of a. s. will not harm persons who do not have occupational contact with pesticides for lifetime actions.

**Key words:** pesticides, soil, atmospheric air, inhalation exposure, maximum permissible concentration.

### ORCID and contributionship / ORCID кожного автора та їх внесок до статті:

Korshun M. M.: [0000-0002-0204-8281](https://orcid.org/0000-0002-0204-8281)<sup>AF</sup>

Korshun O. M.: [0000-0003-1591-7340](https://orcid.org/0000-0003-1591-7340)<sup>CDE</sup>

Martianova Yu. V.: [0000-0002-9609-2717](https://orcid.org/0000-0002-9609-2717)<sup>BC</sup>

### Conflict of interest / Конфлікт інтересів:

The Authors declare no conflict of interest. / Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

### Corresponding author / Адреса для кореспонденції

Martianova Yuliya Volodymyrivna / Мартіянова Юлія Володимирівна

Vogomolets National Medical University / Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

Ukraine, 01601, Kyiv, 13 Taras Shevchenko boulevard / Адреса: Україна, 01601, м. Київ, бульвар Тараса Шевченка 13

Tel.: +380969138754 / Тел.: +380969138754

E-mail: [ulia.martianova@gmail.com](mailto:ulia.martianova@gmail.com)

**A** – Work concept and design, **B** – Data collection and analysis, **C** – Responsibility for statistical analysis, **D** – Writing the article, **E** – Critical review, **F** – Final approval of the article / **A** – концепція роботи та дизайн, **B** – збір та аналіз даних, **C** – відповідальність за статичний аналіз, **D** – написання статті, **E** – критичний огляд, **F** – остаточне затвердження статті.

Received 23.11.2022 / Стаття надійшла 23.11.2022 року  
Accepted 05.05.2023 / Стаття прийнята до друку 05.05.2023 року