

SCIENTIFIC SUBSTANTIATION OF THE MEDICAL-SANITARY REGULATIONS IN THE SOIL OF MODERN PERSISTENT PESTICIDES – REPRESENTATIVES OF DIFFERENT CHEMICAL CLASSES

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

НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ МЕДИКО-САНИТАРНОГО НОРМАТИВУ У ҐРУНТІ НОВИХ СТІЙКИХ ПЕСТИЦИДІВ – ПРЕДСТАВНИКІВ РІЗНИХ ХІМІЧНИХ КЛАСІВ

**КОРШУН М.М.,
МАРТІЯНОВА Ю.В.,
КОРШУН О.М.**
Національний
медичний
університет
ім. О.О. Богомольця,
Київ, Україна

Класична принципова схема нормування екзогенних хімічних речовин у ґрунті, запропонована академіком Гончаруком Є.Г., передбачала математичне моделювання, вивчення у лабораторному експерименті стабільності, процесів міграції та детоксикації хімічних речовин у ґрунті, встановлення їхніх порогових концентрацій за шістьма показниками шкідливості (органолептичним, транслокаційним, водно-міграційним, повітряно-міграційним, загальносанітарним і токсикологічним), а також вивчення у натурному експерименті впливу забруд-

нення ґрунту на здоров'я населення [1]. Наведена вище схема зазнала певних змін при нормуванні у ґрунті діючих речовин (д.р.) хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР), що було зумовлено впровадженням за керівництва академіка Медведя Л.І. концепції комплексного нормування при обґрунтуванні медико-санітарних нормативів д.р. ХЗЗР у суміжних з ґрунтом середовищах [2]. Наукове обґрунтування на підставі результатів всебічних токсикологічних досліджень величини допустимої добової дози (ДДД) та врахування її при встанов-

НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ МЕДИКО-САНИТАРНОГО НОРМАТИВУ У ҐРУНТІ НОВИХ СТІЙКИХ ПЕСТИЦИДІВ – ПРЕДСТАВНИКІВ РІЗНИХ ХІМІЧНИХ КЛАСІВ
Коршун М.М., Мартіянова Ю.В., Коршун О.М.

Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця, Київ, Україна

Мета: наукове обґрунтування медико-санітарного нормативу – гранично допустимої концентрації у ґрунті сучасних стійких пестицидів: амікарбазону з класу триазолонів, біциклопірону з класу трикетонів та підіфлуметофену з класу піразолкарбоксамідів.

Матеріали і методи. Проведено три етапи дослідження: математичне моделювання міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену із ґрунту у суміжні середовища; лабораторний гігієнічний експеримент з вивчення поведінки досліджуваних речовин у системах «ґрунт – рослини», «ґрунт – атмосферне повітря», «ґрунт – ґрунтові води» та обґрунтування їхніх порогових концентрацій у ґрунті за транслокаційним, повітряно-міграційним та водно-міграційним показниками шкідливості; вивчення впливу амікарбазону, біциклопірону та підіфлуме-

тофену на нітрифікувальну активність чорнозему вилуженого та встановлення їхніх порогових концентрацій за загальносанітарним показником шкідливості.

Результати. Експериментально встановлено, що пороговими концентраціями у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості є концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену 0,02 мг/кг, 0,01 мг/кг та 0,06 мг/кг відповідно. Розрахункові порогові концентрації амікарбазону (0,05 мг/кг), біциклопірону (0,02 мг/кг) та підіфлуметофену (0,05 мг/кг), які отримані шляхом математичного моделювання, виявилися дуже близькими до експериментально встановлених, що засвідчує доволі високу прогностичну спроможність застосованого розрахункового методу. Порогова концентрація у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за водно-міграційним показником шкідливості виявилася найменшою порівняно з пороговими концентраціями за транслокаційним (0,2 мг/кг, 0,25 мг/кг і 0,12 мг/кг відповідно), повітряно-міграційним (0,05 мг/кг, 1,0 мг/кг і 1,2 мг/кг відповідно) та загальносанітарним (0,2 мг/кг, 0,05 мг/кг та у межах 0,12-0,6 мг/кг відповідно) показниками шкідливості. Тому

© Коршун М.М., Мартіянова Ю.В., Коршун О.М. СТАТТЯ, 2024.

ленні нормативів у воді водійм, атмосферному повітрі, сільськогосподарській сировині та продуктах харчування гарантувало безпеку комплексного (сумарного) надходження д.р. ХЗЗР до організму людини, яка не має безпосереднього контакту з пестицидами у виробничих умовах. Це дозволило виключити із схеми нормування д.р. ХЗЗР у ґрунті токсикологічний та органолептичний показники шкідливості. Крім того, експериментально обґрунтований норматив у ґрунті – гранично допустиму концентрацію (ГДКґ.) – д.р. пестициду розробляють лише у випадку високостійких сполук, які спроможні зберігатися у ґрунті тривалий час, накопичуватися і згодом мігрувати, зумовлюючи вторинне забруднення суміжних середовищ та опосередкований

провідною ланкою міграції у довкіллі досліджуваних речовин є система «ґрунт – ґрунтові води».

Висновки. Науково обґрунтовано ГДК у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену на рівні 0,02 мг/кг, 0,01 мг/кг та 0,06 мг/кг відповідно за лімітуючим водно-міграційним показником шкідливості. Застосування під час вирощування сільськогосподарських культур засобів захисту рослин на основі досліджуваних речовин у рекомендованих нормах витрати та кратності обробок не призведе до небезпечного для здоров'я людей забруднення ґрунтових вод, сільськогосподарської сировини та атмосферного повітря, не спричинить порушення процесів самоочищення ґрунту від азотовмісних органічних речовин у реальних ґрунтово-кліматичних умовах України.

Ключові слова: гербіцид, фунгіцид, ґрунт, суміжні середовища, міграція, гранично допустима концентрація.

негативний вплив пестицидів, що забруднюють ґрунт, на організм людини.

Саме до таких д.р. ХЗЗР належать амікарбазон з класу триазолонових гербіцидів, біциклопірон з класу трикетонів гербіцидів та піразолкарбоксамідний фунгіцид підіфлуметофен. За персистентністю у ґрунті амікарбазон є стійким у лабораторних та у натурних умовах (період напіврозпаду DT_{50} до 87 діб в обох випадках [3, 4]); біциклопірон – високостійким у лабораторних експериментах (DT_{50} до 434 діб [5]) та помірно стійким у польових дослідах (DT_{50} до 36 діб [5]); підіфлуметофен – високостійким у лабораторних експериментах (DT_{50} до 4170 діб [6]) і у натурних дослідженнях (DT_{50} до 8540 діб [6]) згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів [7].

Зазначені д.р. є складовими низки сучасних високоефективних препаратів, які рекомендовані для застосування у сільському господарстві України. Серед них – комбінований гербіцид Віжн, ВГ на основі амікарбазону (вміст у препаративній формі 280 г/кг; друга д.р. – мезотріон, 288 г/кг) та монопрепарат Акурон Уно 200 SL, ПК на основі біциклопірону (200 г/л). Обидва препарати призначені для боротьби з бур'янами виключно на посівах кукурудзи, оскільки щодо інших сільськогосподарських культур проявляють фітотоксичність. Фунгіциди на основі підіфлуметофену, навпаки, запропоновані для захисту широкого спектра культур. Так, монопрепарат Міравіс 200 SC, КС (підіфлуметофен, 200 г/л) рекомендований для захисту овочевих (картопля, морква, цибуля, капуста, томати, огірки), баштанних (кавун) та плодкових культур (яблуні, черешні, персики); комбіновані препарати Міравіс Прайм 400 SC, КС (підіфлуметофен, 150 г/л + флудіоксоніл, 250 г/л) – винограду, Міравіс Дуо 200 SC, КС (підіфлуметофен, 75 г/л + дифеноконазол, 125 г/л) – сої, Міравіс Ейс 275 SE, CE (підіфлуметофен, 150 г/л + пропі-

коназол, 125 г/л) та Міравіс Нео 300 SE, CE (підіфлуметофен, 75 г/л + пропіконазол, 125 г/л + азоксистробін, 100 г/л) – пшениці та ячменю.

Враховуючи зазначене, **метою** даної роботи було наукове обґрунтування медико-санітарного нормативу – гранично допустимої концентрації у ґрунті сучасних стійких пестицидів амікарбазону з класу триазолонів, біциклопірону з класу трикетонів та підіфлуметофену з класу піразолкарбоксамідів.

Матеріали і методи. На першому етапі досліджень нами було проведено математичне моделювання міграції досліджуваних д.р. із ґрунту у суміжні середовища згідно з методикою [8]. Було застосовано регресійні моделі, які описують залежність між ГДКґ. та медико-санітарними нормативами у суміжних середовищах – гранично допустимою концентрацією у воді водійм господарсько-питного водопостачання (ГДКвв) та максимально допустимим рівнем у харчових продуктах (МДР). Математичне моделювання випаровування пестициду із ґрунту у приземний шар атмосферного повітря здійснено шляхом розрахунку максимально можливої концентрації речовини у повітрі за рівнянням Клапейрона з подальшим її порівнянням з гігієнічними нормативами у повітряному середовищі.

На другому етапі було проведено лабораторні гігієнічні експерименти з вивчення поведінки досліджуваних д.р. у системах «ґрунт – ґрунтові води», «ґрунт – рослини» та «ґрунт – атмосферне повітря». На підставі результатів цих досліджень обґрунтовано порогові концентрації у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за транслакаційним і повітряно-міграційним показниками шкідливості [9, 10]. Водночас не було визначено порогової концентрації у ґрунті досліджуваних д.р. за водно-міграційним показником шкідливості, що стало одним із завдань цієї роботи.



Для розв'язання завдання міграцію кожної речовини досліджували за допомогою трьох фільтраційних колон конструкції академіка Гончарука Є.Г. [1], які відрізнялися гідрогеологічними умовами та вихідними концентраціями досліджуваних речовин у поверхневому шарі завантаження (завтовшки 20 см) (табл. 1). Умови проведення кожної серії експерименту визначали, спираючись на попередню оцінку стабільності та міграційної здатності досліджуваних речовин за даними літератури про період напіврозпаду у ґрунті (DT_{50}) та коефіцієнт сорбції, скорегований на органічний вуглець (K_{oc}) [3-6]. Так, орний (поверхневий) шар ґрунту імітували або модельним ґрунтовим еталоном № 1 (МГЕ № 1), який, на відміну від природних ґрунтів, має найменшу поглинальну та найбільшу фільтраційну здатність, або чорноземом вилуженим, який, разом з іншими чорноземами, є найпоширенішим типом ґрунту серед сільгоспугідь України [11].

Моделювали три режими подачі води: максимальний, середній та мінімальний, за яких протягом місяця (30 діб) на колону подавали річну (1000 мм), тримісячну (250 мм) або місячну (83 мм) норму опадів відповідно, створюючи екстремальні (перші 2 режими) або наближений до реального режими гідравлічних навантажень (табл. 1).

Відбір проб фільтрату, пробопідготовку та кількісне визначення досліджуваних речовин методом високоефективної рідинної хроматографії з ультрафіолетовим детектуванням (рідинні хроматографи фірми SHIMADZU, Японія – LC-10AD та LC-20AD) виконували згідно з офіційно затвердженими методичними вказівками (табл. 2). Межі кількісного визначення (МКВ) д.р. за зазначеними методиками дозволяли контролювати затверджені у чинному порядку ГДКвв, які становили амікарбазону та підфілуметофену – 0,002 мг/дм³, біцикло-

ПИТАННЯ МЕДИКО-САНІТАРНОГО НОРМУВАННЯ

пірону – 0,0006 мг/дм³ [12, 13].

Обґрунтування порогової концентрації досліджуваних д.р. у ґрунті за водноміграційним показником шкідливості здійснювали згідно з [1], враховуючи значення ГДКвв, а також максимально недіючу концентрацію (МНК) у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості, яку розраховували за формулою:

$$MНК = \frac{ДДД \cdot A \cdot M}{N \cdot 100},$$

де *МНК* – максимально недіюча концентрація, мг/дм³; *ДДД* – допустима добова доза, мг/кг; *A* – частка речовини, що надходить до організму людини з питною водою, приймається 10%; *M* – маса тіла людини, приймається 60 кг; *N* – норма споживання води-

людиною для питних потреб на добу, приймається 3 дм³.

Медико-санітарні нормативи досліджуваних д.р. згідно з [12, 13] та результати розрахунків МНК наведено у таблиці 3.

На третьому етапі досліджували вплив амікарбазону, біциклопірону та підфілуметофену на нітрифікувальну активність чорнозему вилуженого та встановлено порогову концентрацію у ґрунті досліджуваних д.р. за загальносанітарним показником шкідливості. Визначення вмісту амонійного та нітратного азоту у ґрунтовій витяжці здійснено фотометричним методом [14].

Математичну обробку результатів усіх експериментів проводили за допомогою програмних продуктів Microsoft Excel та MedCalc v.19.4.1 (MedCalc Software Inc, Broek-

Таблиця 1
Схема експерименту з вивчення вертикальної міграції амікарбазону, біциклопірону та підфілуметофену у системі «ґрунт – ґрунтові води»

Серія експерименту, досліджувана речовина	№ фільтраційної колони	Верхній шар ґрунту*	Кількість максимальних норм витрати**	Вихідні концентрації у ґрунті, мг/кг	Добова подача води, л	Тривалість досліду, доба
I. Амікарбазон	1	ЧВ	1	0,05	1,3	50
	2	ЧВ	0,5	0,02	1,3	
	3	ЧВ	0,5	0,02	0,44	
II. Біциклопірон	4	МГЕ № 1	1	0,05	5,3	20
	5	ЧВ	1	0,05	5,3	
	6	ЧВ	0,2	0,01	0,44	
III. Підфілуметофен	7	МГЕ № 1	1	0,06	5,3	95
	8	ЧВ	5	0,3	5,3	
	9	ЧВ	1	0,06	5,3	

Примітки: * – ЧВ – чорнозем вилужений, МГЕ – модельний ґрунтовий еталон. ** – одна максимальна норма витрати (мнв) амікарбазону, біциклопірону та підфілуметофену становила відповідно 0,14 кг/га, 0,15 кг/га і 0,18 кг/га.

straat, Belgium, 1993-2020).

На заключному етапі на основі порівняльного аналізу результатів проведених досліджень здійснено обґрунтування медико-санітарного нормативу – гранично допустимої концентрації у ґрунті сучасних стійких пестицидів

різних хімічних класів – амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену згідно з методичними підходами до нормування екзогенних хімічних речовин у ґрунті [1].

Результати дослідження та їх обговорення У попередніх дослідженнях на

підставі аналізу даних літератури про фізико-хімічні властивості та поведінку у ґрунті досліджуваних д.р. з використанням різних оціночних критеріїв, шкал та алгоритмів було доведено високу ймовірність забруднення ними підземних та поверхневих водойм, яка зумовлена надзвичайною стабільністю у ґрунті підфлуметофену, низькою сорбційною здатністю і високою розчинністю у воді амікарбазону та високою стабільністю, низькою сорбційною здатністю і значною розчинністю у воді біциклопірону [15].

Результати математичного моделювання міграції досліджуваних д.р. із ґрунту у суміжні середовища (I етап досліджень) дозволили визначити їхні орієнтовні (розрахункові) порогові концентрації (ОПК) у ґрунті за міграцією у системах «ґрунт – вода» і «ґрунт – рослини» та максимально можливу концентрацію у повітрі (C_{max}) (табл. 4).

Наведені у таблиці 4 значення C_{max} досліджуваних д.р., які відповідають тиску насиченої пари за 25°C (амікарбазон, біциклопірон) та 20°C (підфлуметофен) над чистою речовиною, значно (на 3-4 порядки) нижчі за ОБРВ у повітрі робочої зони (табл. 3). C_{max} амікарбазону та підфлуметофену також нижчі (у 3,4 та 312,5 разів відповідно) за гігієнічні нормативи в атмосферному повітрі. Лише C_{max} біциклопірону перевищує його ОБРВ в атмосферному повітрі у 8,1 разів, що зумовлено дуже низьким значенням гігієнічного нормативу (табл. 3). Необхідно наголосити, що у реальних умовах випаровування відбуватиметься не над чистою речовиною, а над ґрунтом з вмістом речовини на рівні декількох ррп. Тому фактичні концентрації у повітрі будуть значно нижчими за C_{max} . Отже, можна припустити, що система «ґрунт – повітря» не буде лімітуючою ланкою міграції усіх трьох досліджуваних д.р. у докільлі.

Порівняння розрахованих

Таблиця 2

Аналітичний супровід експериментальних досліджень з вивчення міграції амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену із ґрунту у суміжні середовища

Середовище	Аналітичний супровід	Речовина		
		Амікарбазон*	Біциклопірон**	Підфлуметофен***
Вода	Методичні вказівки	№ 1529-2018	№ 1745-2021	№ 1686-2020
	МКВ, мг/дм ³	0,001	0,0006	0,001
	МВ, мг/дм ³	0,0003	0,0003	0,0003
Атмосферне повітря	Методичні вказівки	№ 1528-2018	№ 1744-2021	№ 1685-2020
	МКВ, мг/м ³	0,001	0,0001	0,008
	МВ, мг/м ³	0,0003	0,00005	0,003
Зелена маса рослин	Методичні вказівки	№ 1527-2018	№ 1743-2021	№ 1709-2020
	МКВ, мг/кг	0,02	0,02	0,01
	МВ, мг/кг	0,007	0,006	0,003
ґрунт	Методичні вказівки	№ 1530-2018	№ 1742-2021	№ 1687-2020
	МКВ, мг/кг	0,02	0,01	0,02
	МВ, мг/кг	0,007	0,005	0,007

Примітки: Методичні вказівки затверджені

* – Міністерством екології та природних ресурсів України, Наказ № 246 від 06.07. 2018 р.;

** – Міністерством захисту довкілля та природних ресурсів України, Наказ № 576 від 06.09.2021 р.;

*** – Міністерством захисту довкілля та природних ресурсів України, Наказ № 212 від 27.10.2020 р.;

МКВ – межа кількісного визначення; МВ – межа виявлення.

Таблиця 3

Медико-санітарні нормативи досліджуваних пестицидів

Нормативи	Речовина		
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підфлуметофен
ДДД, мг/кг	0,005	0,0003	0,03
ГДК у воді водойм, мг/дм ³ (лімітуючий показник шкідливості)	0,002 (загально-санітарний)	0,0006 (санітарно-токсикологічний)	0,002 (загально-санітарний)
МНК*, мг/дм ³	0,01	0,0006	0,06
МДР, мг/кг	0,02	0,02	0,01
ОБРВ в атмосферному повітрі, мг/м ³	0,001	0,0001	0,01
ОБРВ у повітрі робочої зони, мг/м ³	0,5	1,0	1,0

Примітки: * – наведено розраховані значення МНК.

МДР – наведено мінімальну величину МДР у продуктах харчування: амікарбазону та біциклопірону – у зерні кукурудзи; підфлуметофену – у капустах, моркві, картоплі, томатах, огірках, цибулі-ріпці, кавунах.

SCIENTIFIC SUBSTANTIATION OF THE MEDICAL-SANITARY REGULATIONS IN THE SOIL OF MODERN PERSISTENT PESTICIDES – REPRESENTATIVES OF DIFFERENT CHEMICAL CLASSES
Korshun M.M., Martianova Yu.V., Korshun O.M.
Bogomolets National Medical University, Kyiv, Ukraine

The aim: scientific substantiation of the medical-sanitary regulations is the maximum permissible concentration in soil of modern persistent pesticides: amicarbazone from the class of triazolones, bicyclopyrone from the class of triketones and pydiflumetofen from the class of pyrazolecarboxamides.

Materials and methods: Three stages of research were carried out: mathematical modeling of amicarbazone, bicyclopyrone and pydiflumetofen migration from soil to adjacent environments; laboratory hygienic experiment to examine studied substances behavior in systems «soil – plants», «soil – atmospheric air» and substantiation of their threshold concentrations in soil according to the translocation, air-migration and water-migration indicators of harmfulness; impact study of amicarbazone, bicyclopyrone and pydiflumetofen on the nitrifying activity of leached chernozem and setting their threshold concentrations according to the general sanitary indicator of harmfulness.

Results: It was experimentally established that the threshold concentrations in soil according to the water-migration indicator of harmfulness are the concentrations of amicarbazone, bicyclopyrone and pydiflumetofen of 0.02 mg/kg, 0.01 mg/kg and 0.06 mg/kg, respectively. The calculated threshold concentrations of amicarbazone

(0.05 mg/kg), bicyclopyrone (0.02 mg/kg) and pydiflumetofen (0.05 mg/kg), which were obtained by mathematical modeling, turned out to be very close to experimentally determined ones, which proves a rather high prognostic ability of the applied calculation method. The threshold concentration in soil of amicarbazone, bicyclopyrone and pydiflumetofen according to the water-migration indicator of harmfulness turned out to be the lowest compared to the threshold concentrations according to the translocation (0.2 mg/kg, 0.25 mg/kg and 0.12 mg/kg, respectively), air-migration (0.05 mg/kg, 1.0 mg/kg and 1.2 mg/kg, respectively) and general sanitary (0.2 mg/kg, 0.05 mg/kg and in the range 0.12-0.6 mg/kg, respectively) indicators of harmfulness. Therefore, the leading link of studied substance migration in the environment is the «soil – groundwater» system.

Conclusions: The MPC of amicarbazone, bicyclopyrone and pydiflumetofen in soil is scientifically justified at the level of 0.02 mg/kg, 0.01 mg/kg and 0.06 mg/kg, respectively, according to the limiting water-migration indicator of harmfulness. Based on the studied substances in the recommended consumption rates and frequency of treatments the usage of plant protection products in the cultivation of agricultural crops will not lead to dangerous to human health contamination of groundwater, agricultural raw materials and atmospheric air, it will not cause a violation of the processes of self-cleaning of soil from nitrogen-containing organic substances in real soil-climatic conditions in Ukraine.

Keywords: herbicide, fungicide, soil, adjacent environments, migration, maximum permissible concentration.

за двома показниками шкідливості ОПК свідчить, що перевищення медико-санітарних нормативів у воді водойм та харчових продуктах не очікується, якщо концентрації у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену не перевищать 0,05 мг/кг, 0,02 мг/кг та 0,05 мг/кг відповідно; провідною ланкою міграції у доквітлі усіх цих речовин є система «ґрунт – вода», а у підіфлуметофену – ще й «ґрунт – рослини».

На другому етапі досліджень у трьох серіях лабораторного гігієнічного експерименту було встановлено, що інтенсивність вертикальної міграції досліджуваних пестицидів у системі «ґрунт – ґрунтові води» залежить від

вихідної концентрації д.р. у поверхневому орному шарі та режиму подачі води на фільтраційну колону: вміст у фільтраті був вищим за більшої вихідної концентрації (амікарбазон, підіфлуметофен, біциклопірон) та за більшої кількості опадів (амікарбазон, біциклопірон). Тип ґрунту у верхньому (20 см) шарі завантаження колони по-різному впливав на рівні міграції у ґрунтовий потік різних д.р. Так, вміст у фільтраті біциклопірону, який є вельми мобільним у більшості (17 з 23) випробуваних ґрунтів (константа сорбції органічним вуглецем K_{oc} коливалась у межах 6-50 мл/г), майже не відрізнявся залежно від типу ґрунту. За однакових інших

умов підіфлуметофен, який є малорухливим (K_{oc} 1165-3808 мл/г), мігрував із чорнозему вилуженого значно повільніше, ніж із МГЕ № 1. Загалом, за однакових гідрогеологічних умов та вихідних концентрацій в орному шарі ґрунту максимальна рухливість притаманна амікарбазону та знижується у ряду амікарбазон – біциклопірон – підіфлуметофен.

Найнижчі рівні амікарбазону у фільтраті зафіксовано за його вихідної концентрації у верхньому шарі ґрунту 0,02 мг/кг і моделюванні місячної норми опадів за 30 днів. При цьому максимальна концентрація у фільтраті (0,010 мг/дм³), яка була зафіксована на 14-ту добу

спостереження, у 5 разів перевищувала ГДК_{вв} (0,002 мг/дм³), що була встановлена за лімітуючим загальносанітарним показником шкідливості [12]. Водночас зазначена максимальна концентрація амікарбазону у фільтраті не перевищувала МНК у воді водою за санітарно-токсикологічним показником (0,01 мг/дм³), що була розрахована виходячи з ДДД для людини (табл. 3), та вдвічі нижчою за порогову концентрацію за органолептичним показником шкідливості (0,02 мг/дм³). Оскільки загальносанітарний показник шкідливості для підземних, у тому числі й ґрунтових, вод не є гігієнічно значущим, то пороговою за водноміграційним показником шкідливості було визнано концентрацію амікарбазону у ґрунті 0,02 мг/кг. За такого вмісту сполуки у ґрунті, що дорівнюють її міграції у ґрунтовий потік, не перевищать МНК у воді (0,01 мг/дм³), а добове потрапляння до організму людини з колодязною водою становитиме не більше 10% від допустимого добового надходження, розрахованого згідно з величиною ДДД (0,005 мг/кг [12]).

Найменші концентрації біциклопірону у фільтраті було зареєстровано за вихідного вмісту досліджуваної д.р. у верхньому шарі завантаження колони 0,01 мг/кг та імітації місячної норми опадів (83 мм протягом 30 днів). Максимальна концентрація біциклопірону у фільтраті за цих умов не перевищувала його ГДК_{вв} (0,0006 мг/дм³), яка була встановлена за лімітуючим санітарно-токсико-

логічним показником шкідливості [13]. Тому пороговою за водно-міграційним показником шкідливості визнано концентрацію біциклопірону у ґрунті 0,01 мг/кг, оскільки за цього рівня міграції сполуки у ґрунтовий потік не перевищать ГДК_{вв}, а добове потрапляння до організму людини з колодязною водою становитиме не більше 10% від допустимого добового надходження, розрахованого згідно з величиною ДДД (0,0003 мг/кг [13]).

За екстремальних ґрунтово-кліматичних умов (орний шар ґрунту – МГЕ № 1, подача на колону річної норми опадів протягом 1 місяця) та вихідної концентрації підіфлуметофену у поверхневому шарі ґрунту 0,06 мг/кг максимальний вміст речовини у фільтраті становив 0,0032 мг/дм³. Ця концентрація у 19 разів нижча за МНК у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості (0,06 мг/дм³), яка розрахована згідно з величиною ДДД (табл. 3), у 6,7 разів нижча за порогову концентрацію за органолептичним показником шкідливості (0,02 мг/дм³) та лише в 1,5 рази вища за ГДК_{вв}, що встановлена за лімітуючим загальносанітарним показником шкідливості (0,002 мг/дм³). Оскільки загальносанітарний показник шкідливості для підземних, у тому числі й ґрунтових, вод не є гігієнічно значущим, то пороговою концентрацією підіфлуметофену у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості визнано концентрацію 0,06 мг/кг.

За такого вмісту підіфлу-

метофену у ґрунті рівні міграції речовини у ґрунтовий потік не перевищать МНК у воді (0,06 мг/дм³), тобто 10% від допустимого добового надходження, розрахованого згідно з величиною ДДД (0,03 мг/кг [13]), навіть за екстремальних ґрунтово-кліматичних умов.

Таким чином, пороговими концентраціями амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості є 0,02 мг/кг, 0,01 мг/кг та 0,06 мг/кг відповідно (табл. 5). Найменшою виявилася порогова концентрація біциклопірону (0,01 мг/кг), якому, за нашими попередніми даними, притаманний найвищий рівень потенційної небезпеки для здоров'я населення внаслідок можливого забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання за будь-яких ґрунтово-кліматичних умов – інтегральний вектор небезпечності (R=144,6-173,2) свідчить про дуже високу небезпеку; інтегральний показник небезпечності за надходження пестициду у воду (ІПНВ=12 балів) відповідає 1А класу – надзвичайно небезпечний [15]. Водночас, якщо вміст досліджуваних д.р. у ґрунті не перевищуватиме встановлені порогові концентрації за водно-міграційним показником шкідливості, то надходження амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з водою до організму людини становитиме не більше 10% від допустимого добового надходження, розрахованого залежно від величини ДДД, тобто буде цілком безпечним. Зазначене збігається з попереднім висновком на підставі комплексної оцінки небезпеки для здоров'я населення досліджуваних пестицидів у разі їх вимивання у водні джерела, яка була здійснена шляхом співставлення максимального можливого добового надходження речовини з водою (ММДНВ) та допустимого добового надходження з водою (ДДНВ),

Таблиця 4

Результати математичного моделювання міграції досліджуваних пестицидів із ґрунту у суміжні середовища

Розрахунковий показник	Речовина		
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
ОПК за водно-міграційним показником, мг/кг	0,05	0,02	0,05
ОПК за транслокаційним показником, мг/кг	0,18	0,18	0,05
C _{max} , мг/м ³	2,9 10 ⁻⁴	8,06 10 ⁻⁴	3,2 10 ⁻⁵

тобто потенційної та допустимої експозицій, та засвідчила, що ризик їхнього шкідливого впливу на організм людини (Р) є меншим за одиницю, отже допустимим [15].

Варто зазначити, що за результатами математичного моделювання за рівняннями регресії, які описують залежність між ГДК_г та ГДК_{вв}, були отримані ОПК амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену – 0,05 мг/кг, 0,02 мг/кг та 0,05 мг/кг відповідно (табл. 4), які виявилися дуже близькими до експериментально встановлених (табл. 5), що засвідчує доволі високу прогностичну спроможність застосованого розрахункового методу.

Вегетаційні досліді з вивчення транслокації досліджуваних д.р. із чорнозему вилуженого у рослини були проведені у фітотест-рослинах установці «BINDER» (Німеччина) в автоматичному режимі відтворення добових коливань рівнів інсоляції, температури та вологості повітря [9]. Фітотест-рослинами під час вивчення міграції амікарбазону були кукурудза, салат та редис; біциклопірону – кукурудза, салат, пшениця, овес; підфлуметофену – салат, пшениця, овес. Було встановлено, що транслокація досліджуваних д.р. із чорнозему вилуженого у зелену масу рослин залежала від їхнього виду, вихідної концентрації у ґрунті та тривалості вегетації. Інтенсивніше відбувалася міграція амікарбазону у зелену масу куку-

рудзи та редису, ніж салату; біциклопірону – у зелену масу вівса та кукурудзи, ніж пшениці; підфлуметофену – у зелену масу салату, ніж зернових культур, між якими не виявлено особливих відмінностей. Не спостерігали гігієнічно значущого накопичення у рослинах амікарбазону (0,02 мг/кг, табл. 3) за його вихідної концентрації у ґрунті 0,05 мг/кг і 0,2 мг/кг, які відповідали 1 і 4 максимальним нормам витрати (мнв), біциклопірону (0,02 мг/кг) – за 0,25 мг/кг (5 мнв), підфлуметофену (0,01 мг/кг) – за 0,12 мг/кг (2 мнв).

Тому пороговими концентраціями у ґрунті за транслокаційним показником шкідливості визнано концентрації амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену 0,2 мг/кг, 0,25 мг/кг і 0,12 мг/кг відповідно (табл. 5).

Слід зазначити, що ОПК амікарбазону (0,18 мг/кг) та біциклопірону (0,18 мг/кг), які були отримані за результатами математичного моделювання на першому етапі дослідження (табл. 4), виявилися дуже близькими до експериментально встановлених (табл. 5). ОПК підфлуметофену (0,05 мг/кг) була у 2,4 рази нижчою за експериментально обґрунтовану порогову концентрацію, тобто була вельми надійною, оскільки мала додатковий коефіцієнт запасу.

Поведінку досліджуваних д.р. у системі «ґрунт – атмосферне повітря» вивчали згідно з рекомендаціями академіка Є.Г. Гончарука [1] у

мікрокліматичних установках «BINDER» (Німеччина) з двома герметичними скляними робочими камерами у кожній залежно від типу ґрунту (МГЕ № 1, чорнозем вилужений) та вихідних концентрацій пестицидів у його орному шарі за екстремальних гідротермічних умов (температура 70°C, зволоження на рівні 60% від повної вологоємності) [10]. Встановлено, що за однакових інших умов біциклопірон та підфлуметофен мігрують інтенсивніше із МГЕ № 1, ніж із чорнозему вилуженого. За вихідних концентрацій у МГЕ № 1 на рівні 10 мнв та у чорноземі вилуженому на рівні 20 мнв і 40 мнв біциклопірон та підфлуметофен у повітрі не були виявлені у жодний з термінів спостереження, тобто їхній вміст був нижчим за межу виявлення аналітичним методом (табл. 2).

За вихідної концентрації у МГЕ № 1, яка відповідала 20 мнв, вміст у повітрі біциклопірону за 1 добу спостереження та підфлуметофену у перші 2 доби не перевищував ОБРВ в атмосферному повітрі (табл. 3).

В інші терміни спостереження обидвох д.р. у повітрі не було виявлено. З трьох сполук лише амікарбазон за вихідних концентрацій, що відповідають 10 мнв і 20 мнв, мігрував із МГЕ № 1 у повітря у гігієнічно значущих кількостях. У системі «ґрунт – атмосферне повітря» так само, як і за міграції із ґрунту у ґрунтові води, він виявився найрухливішим серед дослід-

Таблиця 5

Обґрунтування гранично допустимої концентрації досліджуваних пестицидів у ґрунті

Діюча речовина	Порогова концентрація у ґрунті (мг/кг) за показниками шкідливості*				ГДК
	Водно-міграційний	Транс-локаційний	Повітряно-міграційний	Загально-санітарний	
Амікарбазон	0,02 (0,5 мнв)	0,2 (4 мнв)	0,05 (1 мнв)	0,2 (4 мнв)	0,02
Біциклопірон	0,01 (0,2 мнв)	0,25 (5 мнв)	1,0 (20 мнв)	0,05 (1 мнв)	0,01
Підфлуметофен	0,06 (1 мнв)	0,12 (2 мнв)	1,2 (20 мнв)	>0,12 і <0,6 (>2 мнв і <10 мнв)	0,06

Примітка: * – у дужках наведено, якій кількості максимальних норм витрати (мнв) діючої речовини у кг/га відповідає її концентрація у ґрунті у мг/кг; мнв (кг/га) амікарбазону становила 0,14, біциклопірону – 0,15, підфлуметофену – 0,18.

жуваних д.р. Пороговими за повітряно-міграційним показником шкідливості були визнані концентрації у ґрунті амікарбазону 0,05 мг/кг, біциклопірону 1,0 мг/кг та підіфлуметофену 1,2 мг/кг (табл. 5), за яких не очікується перевищення ОБРВ в атмосферному повітрі кожної речовини (табл. 3) навіть в екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах.

У лабораторному гігієнічному експерименті було вивчено вплив досліджуваних пестицидів на процеси нітрифікації у чорноземі вилуженому за кімнатної температури та вологості ґрунту на рівні 60% від повної вологості (III етап досліджень).

Встановлено, що у високих вихідних концентраціях амікарбазону (0,5 мг/кг, що відповідали 10 мнв), біциклопірон (0,25 мг/кг та 1,0 мг/кг, що відповідали 5 мнв і 20 мнв) та підіфлуметофен (0,6мг/кг та 1,8 мг/кг, що відповідали 10 мнв і 30 мнв) гальмували процеси самоочищення чорнозему вилуженого від азотовмісних сполук.

Зазначені концентрації були визнані діючими, оскільки змінювали нітрифікуючу активність порівняно з контролем більше, ніж на 25%, тривалістю довше 7 діб. Показано, що у діапазоні діючих концентрацій біциклопірон та підіфлуметофен більшою мірою впливали на амоніфікацію і I фазу нітрифікації у ґрунті та мали менш виражений вплив на II фазу нітрифікації, тобто ланка «іони амонію – азот нітритів» була чутливішою за ланку «азот нітритів – азот нітратів». Порогова концентрація амікарбазону та біциклопірону за впливом на нітрифікуючу активність ґрунту становить 0,2 мг/кг і 0,05 мг/кг відповідно; порогова концентрація підіфлуметофену є вищою за 0,12 мг/кг і нижчою за 0,6 мг/кг (табл. 5).

Порівняльний аналіз даних, наведених у таблиці 5, свідчить, що найменшою з чотирьох порогових концен-

трацій у ґрунті кожної з досліджуваних д.р. є концентрація за водно-міграційним показником шкідливості. Тобто цей показник шкідливості є лімітуючим, а провідною ланкою міграції у довкіллі амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену є система «ґрунт – ґрунтові води», що цілком збігається з результатами I етапу досліджень.

Високу прогностичну точність математичного моделювання підтверджує і той факт, що у випадку підіфлуметофену, для якого ОПК у ґрунті за транслокацією у рослини та міграцією у воду співпали – 0,05 мг/кг (табл. 4), експериментально встановлені порогові концентрації за цими показниками шкідливості були максимально наближеними одна до одної, розрізнялися лише вдвічі (табл. 5), тоді як у випадку амікарбазону та біциклопірону відрізнялися у 10 і 25 разів відповідно. Остаточно підтвердився висновок про те, що система «ґрунт – атмосферне повітря» не є провідною ланкою міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у довкіллі. Більш того, у біциклопірону та підіфлуметофену порогові концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості виявилися найвищими з чотирьох порогових концентрацій та визначалися на рівні 20 мнв кожної речовини, перевищуючи порогові концентрації за лімітуючим водно-міграційним показником шкідливості у 100 та 20 разів відповідно (табл. 5).

Таким чином, на підставі результатів лабораторних гігієнічних експериментів з вивчення міграції із ґрунту у суміжні середовища та впливу на нітрифікуючу активність ґрунту науково обґрунтовано ГДК у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену на рівні 0,02 мг/кг, 0,01 мг/кг та 0,06 мг/кг відповідно, лімітуючий показник шкідливості – водно-міграційний для ГДК усіх трьох речовин. Зазначені медико-

санітарні нормативи розглянуто на засіданнях Комісії з комплексного гігієнічного нормування та регламентування пестицидів і агрохімікатів ДП «Комітет з питань гігієнічного регламентування МОЗ України» та затверджено у чинному порядку [12, 13]. Розроблено методи визначення амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті з межами кількісного визначення, які дозволяють контролювати дотримання рекомендованих ГДК (табл. 2).

Висновки

1. Визначено, що пороговіми концентраціями у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості триазолонового гербіциду амікарбазону, трикетонного гербіциду біциклопірону та піразолкарбоксамідного фунгіциду підіфлуметофену є 0,02 мг/кг, 0,01 мг/кг та 0,06 мг/кг відповідно. За такого вмісту досліджуваних речовин у ґрунті рівні міграції потік не перевищать їхніх максимально недіючих концентрацій (МНК) у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості, а доbove потрапляння до організму людини з водою, зокрема колодязною, становитиме не більше 10% від допустимого добового надходження, розрахованого залежно від величини ДДД.

2. Провідною ланкою міграції у довкіллі амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену є система «ґрунт – ґрунтові води», оскільки порогова концентрація у ґрунті кожної з досліджуваних діючих речовин за водно-міграційним показником шкідливості виявилася найменшою серед порогових концентрацій за чотирма показниками шкідливості.

3. Науково обґрунтовано ГДК у ґрунті стійких пестицидів – амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену на рівні 0,02 мг/кг, 0,01 мг/кг та 0,06 мг/кг відповідно за лімітуючим водно-міграційним показником шкідливості в усіх трьох випадках.

4. Застосування під час ви-рощування сільськогосподарських культур гербіцидів на основі амікарбазону і біциклопірону та фунгіцидів на основі підіфлуметофену у рекомендованих нормах витрати і кратності обробок не призведе до небезпечного для здоров'я людей забруднення ґрунтових вод, сільськогосподарської сировини та атмосферного повітря, не спричинить порушення процесів самоочищення ґрунту від азотовмісних органічних речовин у реальних ґрунтово-кліматичних умовах України.

REFERENCES

1. Honcharuk Ye. Osoblyvosti hihienichnoho normuvannia ekzohennykh khimichnykh rechovyn u grunti [Peculiarities of hygienic regulation of exogenous chemical substances in the soil]. In: Zahalna hihiena. Propedevtyka hihieny [General hygiene. Hygiene propaedeutics]. Kyiv: Vyshcha shkola; 1995. p. 316-24. Ukrainian

2. Honcharuk Ye, Motuzynskyi M, Rokytskyi V. Kompleksne hihienichne normuvannia ekzohennykh khimichnykh rechovyn u navkolyshnomu seredovyshchi [Complex hygienic regulation of exogenous chemical substances in the environment]. In: Honcharuk Ye, editor. Zahalna hihiena. Propedevtyka hihieny [General hygiene. Hygiene propaedeutics]. Kyiv: Vyshcha shkola; 1995. p. 330-46. Ukrainian

3. Public release summary on the evaluation of the new product Amitron 700WG Herbicide. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority; 2018. 46 p. APVMA Product Number 85031.

4. AERU. Pesticide properties database; 2020 <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

5. Public release summary on the evaluation of the new active bicyclopyrone in the product Talinor Herbicide. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority; 2017. 66 p. APVMA Product Number [P82256].

6. Pydieflumetofen. volume 1. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency; 2019. 280 p. Combined Draft Assessment Report prepared according to Regulation (EC) № 1107/2009 and Proposal for Harmonised Classification and Labelling (CLH Report) according to Regulation (EC) № 1272/2008.

7. Hihienichna klasyfikatsiia pestytsydiv za stupenem nebezpechnosti (DSP 8.8.1.2.002-98) [Hygienic classification of pesticides by degree of danger (DSP 8.8.1.2.002-98), Order № 2, 1998 Aug 28] <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va002282-98#Text>. Ukrainian

8. Metodyka prohnozuvannia providnoi lanky mihratsii pestytsydiv u navkolyshnomu seredovyshchi [Methodology for forecasting the leading link of migration of pesticides in the environment. Information sheet on innovations in the health care system, № 13/2-2022]. Ukrainian

9. Korshun MM, Martiianova YuV, Korshun OM. [Hygienic assessment of the translocation of new pesticides in the soil-plant system] Visnyk medychnykh i biolohichnykh doslidzhen [Bulletin of medical and biological research]. 2022 Dec 14;(4):28-34. : <https://doi.org/10.11603/bmbr.2706-6290.2022.4.13261>. Ukrainian

10. Korshun M, Martiianova Yu, Horbachevskyi R. Osoblyvosti vertykalnoi mihratsii novykh pestytsydiv z riznykh khimichnykh klasiv v systemi «grunt-pidzemni vody» [Peculiarities of vertical migration of new pesticides from different chemical classes in the «soil-groundwater» system]. In: Theoretical and scientific bases of development of scientific thought; 2021 Feb 16-19; Rome, Italy: International Science Group; 2021. p. 314-9. Ukrainian

11. Baliuk S, Vorotyntseva L, Solovej V, Shymel' V. [Realities of

Ukrainian chornozem: current state, evolution, preservation, and sustainable management]. Visnyk agrarnoi nauky [Bulletin of Agricultural Science] 2023 Mar 15;101(3):5-13. <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202303-01>. Ukrainian

12. Pro vnesennia zmin do hihienichnykh normatyviv i rehlamentiv bezpechnoho zastosuvannia pestytsydiv i ahrokhimikativ, [On amendments to the Hygienic standards and regulations for the safe use of pesticides and agrochemicals, Order of the Ministry of Health of Ukraine №. 1276, 2020 May 28] <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0567-20#Text>. Ukrainian

13. Pro zatverdzhennia Zmin do Hihienichnykh normatyviv i rehlamentiv bezpechnoho zastosuvannia pestytsydiv i ahrokhimikativ, [On the approval of Amendments to the Hygienic Standards and Regulations for the Safe Use of Pesticides and Agrochemicals, Order of the Ministry of Health of Ukraine № 961, 2021 May 18] <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0745-21#Text>. Ukrainian

14. Korshun MM, Martiianova YV. [Hygienic assessment of the potential risk for public health caused by groundwater and surface water pollution by pesticides of various chemical classes]. Medicni perspektivi [Medical perspectives]. 2022 Sep 30;27(3):149-56. <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2022.3.265963>. Ukrainian

15. Yakist ґрунту. Vyznachannia nitratnoho i amoniinoho azotu v modyfikatsii NNTs IHA im. O.N. Sokolovskoho [Soil quality. Determination of nitrate and ammonium nitrogen in the modification of the NSC IHA named after O.N. Sokolovskiy, DSTU № 4729:2007, 2008 Jan 1]. Ukrainian.

Надійшло до редакції
23.10.2023