

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені О.О. БОГОМОЛЬЦЯ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАРТІЯНОВА ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 614.7:632.95.024

ДИСЕРТАЦІЯ

«ГІГІЄНИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ЗАХОДІВ ПРОФІЛАКТИКИ
ШКІДЛИВОГО ВПЛИВУ НА ОРГАНІЗМ ЛЮДИНИ НОВИХ ПЕСТИЦИДІВ ПРИ
ЇХ МІГРАЦІЇ З ҐРУНТУ В СУМІЖНІ СЕРЕДОВИЩА»

Спеціальність 222 «Медицина»
Галузь знань 22 «Охорона здоров'я»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Ю.В. Мартіянова

Науковий керівник: Коршун Марія Михайлівна, доктор медичних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Мартіянова Ю.В. Гігієнічне обґрунтування заходів профілактики шкідливого впливу на організм людини нових пестицидів при їх міграції з ґрунту в суміжні середовища. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD) за спеціальністю 222 «Медицина». – Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена гігієнічному обґрунтуванню заходів з попередження шкідливого впливу на здоров'я населення нових діючих речовин хімічних засобів захисту рослин – гербіцидів амікарбазону з класу тріазолонів і біциклопірону з класу трикетонів та фунгіциду підіфлуметофену з класу піразолкарбоксамідів, при їх міграції з ґрунту в суміжні середовища: воду підземних та поверхневих джерел водопостачання, сільськогосподарські рослини, приземний шар атмосферного повітря.

За результатами аналізу даних інформаційних джерел щодо токсичних властивостей та параметрів токсикометрії досліджуваних речовин встановлено, що, згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів (ДСанПіН 8.8.1.2.002-98), амікарбазон є небезпечним (II клас), лімітуючий показник – гостра інгаляційна токсичність; біциклопірон – помірно небезпечним (III клас), лімітуючі показники – гостра інгаляційна токсичність та віддалені ефекти дії (канцерогенність, тератогенність, репродуктивна та ембріотоксичність), підіфлуметофен – небезпечним (II клас), лімітуючий показник – канцерогенна активність. Усі досліджувані речовини є високостійкими у ґрунті (в лабораторних аеробних умовах) та воді (I клас небезпечності); швидкість деградації у ґрунті збільшується в ряду «підіфлуметофен – біциклопірон – амікарбазон». За стійкістю у вегетуючих сільськогосподарських рослинах амікарбазон та біциклопірон можна віднести до помірно небезпечних пестицидів (III клас), підіфлуметофен – як до помірно

небезпечних (III клас), так і до малонебезпечних (IV клас). Амікарбазон, за коефіцієнтом сорбції, нормалізованим на вміст органічного вуглецю в ґрунті (K_{oc}), є мобільним (II клас за класифікацією SSLRC¹), підфлуметофен – мало мобільним (IV клас); рухливість біциклопірону коливається у широкому діапазоні: від дуже мобільний (I клас) до мало мобільний (IV клас) в окремих ґрунтах. Досліджувані пестициди є нелеткими за тиском насиченої пари і константою Генрі та малонебезпечними (IV клас) за коефіцієнтом можливості інгаляційного отруєння згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.002-98.

На підставі результатів натурних експериментів, які були проведені в різних агрокліматичних зонах України з препаратами на основі амікарбазону і біциклопірону (гербіциди Віжн, ВГ і Акурон Уно 200 SL, РК для обробки посівів кукурудзи з нормою витрати /н.в./ 0,5 кг/га і 0,75 л/га відповідно) та підфлуметофену (фунгіциди: Міравіс 200 SC, КС для обробки цибулі та огірків з н.в. 0,5 л/га, Міравіс Нео 300 SE, SE – пшениці озимої з н.в. 1,0 л/га та Міравіс Прайм 400 SC, КС – посадок полуниці та виноградників з н.в. 1,2 л/га), вперше в Україні визначено параметри персистентності досліджуваних речовин у ґрунті. Встановлено, що за періодом зникнення 50 % вихідної кількості речовини амікарбазон [DT_{50} становить $(13,5 \pm 0,7)$ діб] та біциклопірон [DT_{50} $(18,3 \pm 1,9)$ діб] є помірно стійкими (III клас небезпечності), підфлуметофен [DT_{50} $(103,3 \pm 16,4)$ діб] – високостійким (I клас небезпечності) за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98. Значення DT_{50} в ґрунтах України виявилися значно нижчими, ніж максимальні значення, які отримані за результатами польових досліджень в інших країнах (амікарбазон, біциклопірон та підфлуметофен – 87 діб, 36 діб та 8540 діб відповідно).

Результати вивчення персистентності досліджуваних пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України дозволили вперше оцінити їх відносну екотоксикологічну небезпеку, яка виявилася нижчою на (3–5) порядків в порівнянні з екотоксичністю високостійкого хлорорганічного пестициду

¹Класифікація SSLRC – Mobility Classification System of Soil Survey and Land Research Centre, Cranfield University, England (Система класифікації мобільності Центру дослідження ґрунтів та земель, Кренфілдський університет, Англія).

дихлордифенілтрихлоретану (ДДТ). Встановлено, що екотоксикологічна небезпека досліджуваних речовин збільшується в ряду «біциклопірон – амікарбазон – підіфлуметофен» та є нижчою, ніж максимальна, яка розрахована на підставі даних літератури про результати натурних досліджень в інших країнах. Висока екотоксикологічна небезпека підіфлуметофену зумовлена його надзвичайною стійкістю в ґрунтах, хоча він практично нетоксичний для наземної біоти. Біциклопірон – слаботоксичний для птахів та практично нетоксичний для інших представників наземної фауни, амікарбазон – середньотоксичний для ссавців, слаботоксичний для птахів та ґрунтової мезофауни, практично нетоксичний для бджіл. Загалом екотокси сучасних гербіцидів біциклопірону та амікарбазону були нижчими, ніж екотокси їх попередників з класів сим-триазинів (атразину, пропазину, симазину) та шестичленних гетероциклів (бентазону, метрибузину), а біциклопірону – ще й окремих імідазолінонів (імазапіру, імазетапіру), топрамезону та дикамби. Екотоксикологічна небезпека фунгіциду підіфлуметофену в ґрунтово-кліматичних умовах України була вищою, ніж інших фунгіцидів, що обумовлено високою стійкістю речовини у ґрунті.

За фактичними даними, що були отримані при польових випробуваннях в ґрунтово-кліматичних умовах України, та даними літератури про стійкість у ґрунтах інших країн, вперше була проведена порівняльна оцінка імовірності міграції досліджуваних пестицидів з ґрунту в підземні води шляхом розрахунку: скринінгового індексу вимивання LIX, індексу потенційного вимивання GUS, індексу вилуговування для оцінки потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод $LEACH_{mod}$ та максимально можливої концентрації пестициду у ґрунтових водах при нормі витрати 1 кг(л)/га SCI-GROW.

Встановлено, що за індексом LIX амікарбазон (від 0,105 до 0,425 у.о.) в ґрунтово-кліматичних умовах України класифікується як вимивний пестицид, тоді як потенціал вилуговування біциклопірону (від 0,000 до 0,794 у.о.) варіює від мінімального до майже максимального; за індексом GUS здатність до вилуговування амікарбазону (від 2,66 до 3,14 у.о.) оцінена від помірної до високої, біциклопірону (від 1,64 до 4,07 у.о.) – від низької до дуже високої; за індексом $LEACH_{mod}$ ризик

забруднення поверхневих та підземних вод України обома гербіцидами (від 1411,4 до 3718,6 у.о. та від 435,5 до 36295,0 у.о. відповідно) є високим. Водночас підіфлуметофен класифікується як невимивний пестицид (LIX наближається до нуля) з від дуже низькою до низькою здатністю до вилуговування (GUS становить від 0,84 до 1,88 у.о.) та низьким ризиком забруднення поверхневих та підземних вод ($LEACH_{mod}$ в межах від 0,04 до 0,13 у.о.). Загалом оцінка здатності до вимивання амікарбазону та біциклопірону в умовах України збігається з оцінкою за результатами вивчення в інших країнах; підіфлуметофен в певних ґрунтово-кліматичних умовах інших територій демонструє більшу міграційну здатність, ніж в Україні: максимальні значення індексів LIX, GUS і $LEACH_{mod}$ становлять відповідно 0,91; 3,67 і 11,0 у.о.

Максимально можливі концентрації усіх трьох досліджуваних речовин, які були розраховані для ґрунтово-кліматичних умов України за скринінг-моделлю SCI-GROW, коливалися у значно вужчому діапазоні, ніж розраховані за узагальненими даними інших країн, та при найбільш несприятливих ґрунтово-кліматичних умовах не перевищували їх гранично допустимих концентрації (ГДК) у воді водойм господарсько-питного водопостачання, тоді як розраховані для інших країн максимальні значення SCI-GROW амікарбазону (6,60 мкг/дм³) та біциклопірону (2,52 мкг/дм³) перевищують їх ГДК у воді водойм відповідно у 3,3 та 4,2 рази. За найнесприятливіших ґрунтово-кліматичних умов в Україні кратність перевищення ГДК у питній воді (0,1 мкг/дм³) становитиме: амікарбазону – в 1,7 рази, біциклопірону – в 5,5 рази, підіфлуметофену – в 0,7 рази, що значно нижче, ніж за даними інших країн – в 66; 25,2 та 3,3 рази відповідно.

Вперше здійснено порівняльну оцінку потенційної небезпеки для здоров'я населення України та інших країн забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання досліджуваними пестицидами із застосуванням трьох розрахункових методик: інтегрального вектору небезпечності R, інтегрального показника небезпечності при надходженні пестицидів з водою (ПНВ) та ризику шкідливої дії на організм людини при потраплянні пестициду у воду (P). Кожна з

методик враховує не лише поведінку у системі «грунт – вода», а й пов'язує її з критеріями токсичності та кумулятивності речовини.

Встановлено, що біциклопірон за інтегральним вектором R (від 144,6 до 173,2 балів – дуже високий рівень небезпеки) та показником ПНВ (12 балів – 1А клас, надзвичайно небезпечний) має найвищий рівень небезпеки для здоров'я населення в результаті можливого забруднення джерел водопостачання як в Україні, так і в інших країнах (ЄС, США, Австралія). Небезпека забруднення ґрунтових вод амікарбазоном за вектором R (Україна – від 86,6 до 106,8 балів; інші країни – від 76,8 до 122,5 балів) оцінюється від середньої до високої залежно від ґрунтово-кліматичних умов; підіфлуметофеном (Україна – від 115,8 до 122,5 балів; інші країни – від 115,8 до 137,5 балів) – як висока. За ПНВ амікарбазон (11 балів – 1А клас) визнано надзвичайно небезпечним для людини, на відміну від підіфлуметофену, який можна віднести як до небезпечних (зокрема в Україні: 7 або 8 балів – 2 клас), так і до високонебезпечних (9 балів – 1Б клас) залежно від ґрунтово-кліматичних умов. Комплексна оцінка небезпеки для організму людини всіх досліджуваних пестицидів при їх вимиванні у воду показала, що потенційний ризик несприятливого впливу на здоров'я населення (P) є меншим за 1 умовну одиницю, тобто допустимим, як в Україні, так і за результатами вивчення в інших країнах.

Оцінку ризику забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування з ґрунту здійснено шляхом порівняння розрахованих нами максимально досяжних концентрацій (C_{\max}) амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у повітрі з їх медико-санітарними нормативами. Показано, що досліджувані речовини не чинитимуть шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників, оскільки C_{\max} є нижчими на (3–4) порядки, ніж медико-санітарні нормативи в повітрі робочої зони. Попередній і кінцевий інтегральні індекси небезпечності амікарбазону (3 та 9 балів відповідно), біциклопірону (3 та 11 балів відповідно) та підіфлуметофену (3 та 7 балів відповідно) є низькими, що засвідчує низький рівень небезпеки забруднення

приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування досліджуваних речовин з ґрунту.

З метою прогнозування небезпеки для здоров'я людини досліджуваних пестицидів внаслідок можливої контамінації харчових продуктів рослинного походження було проведено визначення інтегрального показника небезпечності при вживанні продуктів (ІПНВП). За ІПНВП амікарбазон (6 балів), біциклопірон (7 балів) та підіфлуметофен (8 балів) належать до III класу небезпечності – помірно небезпечні.

Математичне моделювання поведінки досліджуваних пестицидів у системі «ґрунт – суміжні середовища» дозволило спрогнозувати, що провідною ланкою міграції в довкіллі всіх досліджуваних речовин ймовірно буде система «ґрунт – вода», підіфлуметофену – ще й «ґрунт – рослини», оскільки найменші орієнтовні порогові концентрації в ґрунті амікарбазону (0,05 мг/кг) та біциклопірону (0,02 мг/кг) були розраховані за водно-міграційним показником шкідливості, підіфлуметофену (0,05 мг/кг) – за водно-міграційним та транслокаційним показниками шкідливості.

Вперше в Україні здійснено експериментальне вивчення особливостей міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту у суміжні середовища за моделювання різних, зокрема екстремальних, ґрунтово-кліматичних умов в лабораторних дослідах з використанням модельних пристроїв.

При вивченні міграції досліджуваних речовин в системі «ґрунт – ґрунтові води» встановлено, що чим більшими були вихідні концентрації в орному шарі ґрунту всіх трьох речовин та кількість поданої на колону води у випадку обох гербіцидів, то вищим був вміст сполук у фільтраті. Доведено, що підіфлуметофен у порівнянні з біциклопіроном є менш рухливим, з'являється у фільтраті значно пізніше та мігрує з піщаного ґрунту [модельний ґрунтовий еталон (МГЕ) № 1] повільніше; амікарбазон у порівнянні з біциклопіроном є більш рухливим, мігрує з чорнозему вилуженого довше та інтенсивніше. Найвища потенційна небезпека забруднення ґрунтових вод внаслідок вертикальної міграції притаманна амікарбазону, найнижча – підіфлуметофену. Пороговими концентраціями у ґрунті за

водно-міграційним показником шкідливості амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену є 0,02; 0,01 та 0,06 мг/кг відповідно. За такого вмісту у ґрунті концентрації усіх досліджуваних речовин у воді не перевищують їх максимально недіючих концентрацій за санітарно-токсикологічним показником шкідливості; добове надходження в організм людини з водою, зокрема колодязною, амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену становитиме не більше 10 % від допустимого добового надходження (0,3; 0,018 та 1,8 мг відповідно), розрахованого, виходячи з величини затвердженої в Україні допустимої добової дози (ДДД): 0,005; 0,0003 та 0,03 мг/кг відповідно.

При експериментальному моделюванні поведінки амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в системі «ґрунт – повітря» встановлено, що рівні їх міграції з ґрунту в повітря є вищими за більших вихідних концентрацій та залежать від типу ґрунту: з чорнозему вилуженого біциклопірон та підіфлуметофен мігрують меншою мірою, ніж з М/Е № 1. Пороговими концентраціями у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену є 0,05; 0,1 та 1,2 мг/кг відповідно. За такого вмісту у ґрунті можливе добове надходження амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в організм людини з повітрям не перевищить відповідно 10; 16,7 та 16,7 % від допустимого добового надходження, розрахованого на основі затвердженої в Україні ДДД.

У вегетаційних дослідах з вивчення поведінки досліджуваних пестицидів в системі «ґрунт – рослини» встановлені порогові концентрації в ґрунті за транслокаційним показником шкідливості: амікарбазону – 0,2 мг/кг, біциклопірону – 0,25 мг/кг, підіфлуметофену – 0,12 мг/кг, які формуються в орному шарі ґрунту при внесенні досліджуваних пестицидів відповідно у 4-х, 5-и і 2-х максимальних нормах витрати і при яких вміст речовин у зеленій масі усіх тест-рослин не перевищив гігієнічно значущий рівень: 0,02; 0,02 та 0,01 мг/кг відповідно. За зазначених порогових концентрацій у ґрунті можливе добове надходження амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в організм людини з харчовими продуктами рослинного походження не перевищить відповідно 0,13; 2,22 та 1,04 % від

допустимого добового надходження (ДДН), розрахованого на основі затвердженої в Україні ДДД, або не перевищить відповідно 0,19; 3,18 та 1,49 % від допустимого добового надходження з продуктами харчування, яке складає 70 % від ДДН.

Вплив усіх досліджуваних пестицидів на інтенсивність біохімічних процесів у ґрунті вивчали за рівнем амоніфікації та нітрифікації, який оцінювали за динамікою вмісту іонів амонію, нітрит- та нітрат-аніонів, а також за змінами фосфатазної активності під дією біциклопірону та підіфлуметофену.

Встановлено, що найбільша досліджена вихідна концентрація у ґрунті амікарбазону (0,5 мг/кг), середня і максимальна досліджені вихідні концентрації біциклопірону (0,25 і 1,0 мг/кг відповідно) та підіфлуметофену (0,6 і 1,8 мг/кг відповідно) були діючими, оскільки пригнічували процеси самоочищення чорнозему вилуженого від азотовмісних сполук більш, ніж на 25 % в порівнянні з контролем, протягом більш, ніж 7 діб. Порогова концентрація амікарбазону та біциклопірону у ґрунті за впливом на нітрифікуючу активність становить 0,2 та 0,05 мг/кг відповідно; порогова концентрація підіфлуметофену є вищою за 0,12 мг/кг і нижчою за 0,6 мг/кг.

Максимальна (1,8 мг/кг) вихідна концентрація у чорноземі вилуженому підіфлуметофену та середня (0,25 мг/кг) і максимальна (1,0 мг/кг) концентрації біциклопірону були визнані діючими, оскільки спричиняли достовірне ($p < 0,05$) зниження активності фосфатази більше, ніж на 25 % порівняно з контролем, довше, ніж 7 діб. За впливом на активність ґрунтової фосфатази порогова концентрація біциклопірону є вищою за 0,05 мг/кг та нижчою за 0,25 мг/кг, підіфлуметофену – вищою за 0,6 мг/кг та нижчою за 1,8 мг/кг.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає також у тому, що за результатами лабораторного експерименту визначено лімітуючу ланку при оцінці поведінки досліджуваних речовин у ґрунті, якою виявилася міграція у системі «ґрунт – вода»; науково обґрунтовано ГДК у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену на рівні 0,02; 0,01 та 0,06 мг/кг відповідно за лімітуючим водно-міграційним показником шкідливості для усіх трьох речовин; оцінено потенційний рівень забруднення ґрунтів України за індексом персистентності ксенобіотику

(ІПК): амікарбазоном (ІПК дорівнює 3,8) – як безпечний, біциклопіроном (7,2) – як помірно небезпечний, підіфлуметофеном (26,7) – як небезпечний; надано рекомендації щодо проведення гігієнічного моніторингу досліджуваних пестицидів.

Встановлено, що сумарна оцінка амікарбазону (31 бал), біциклопірону (32 бали) та підіфлуметофену (29 балів) за критеріями відбору пестицидів для проведення моніторингу дозволяє констатувати, що їх гігієнічний моніторинг є обов'язковим. Це пов'язано у випадку обох гербіцидів з високими токсичністю (низькі значення ДДД), стабільністю у воді, міграційною здатністю у системі «грунт – вода» та потенційною небезпечністю для здоров'я людини при вживанні води. Фунгіцид підіфлуметофен, незважаючи на відносно високе значення його ДДД та значно меншу здатність до вилуговування, є надзвичайно стабільним у воді та ґрунті та потенційно небезпечним для здоров'я людини при вживанні води і харчових продуктів.

Практичне значення отриманих результатів полягає в обґрунтуванні ГДК у ґрунті досліджуваних речовин, які були затверджені Наказами Міністерства охорони здоров'я України від 28.05.2020 р. № 1276 та від 18.05.2021 № 961. Для контролю медико-санітарних нормативів за нашої участі розроблено аналітичні методи визначення амікарбазону та підіфлуметофену у воді, ґрунті, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі та продуктах харчування з використанням високоефективної рідинної хроматографії, на основі яких були підготовлені та затверджені у чинному порядку методичні вказівки № 1527-2018, № 1528-2018, № 1529-2018, № 1530-2018, № 1685-2020, № 1686-2020, № 1687-2020, № 1709-2020. Зазначені вище нормативи та аналітичні методи були підставою для позитивного рішення питання щодо реєстрації в Україні гербіцидів на основі амікарбазону і біциклопірону – Віжн, ВГ і Акурон Уно 200 SL, РК відповідно, та фунгіцидів на основі підіфлуметофену – Міравіс Прайм 400 SC, КС, Міравіс Дуо 200 SC, КС, Міравіс 200 SC, КС, Міравіс Нео 300 SE, SE, що відображено в «Державному реєстрі пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні».

За нашої участі розроблено методику прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі та удосконалено методику розрахункового

гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті, що відображено в Інформаційних листах про нововведення в сфері охорони здоров'я № 13/1-2022 і № 13/2-2022. Зазначені методики та основні положення дисертаційної роботи впроваджено у науково-педагогічний процес Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова, Дніпровського державного медичного університету, Івано-Франківського національного медичного університету, Тернопільського національного медичного університету ім. І.Я. Горбачевського, науково-дослідну діяльність ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва НАМН України».

Ключові слова: гербіцид, фунгіцид, ґрунт, стабільність, міграція, токсичність, вода питна, підземних та поверхневих водойм, рослинні харчові продукти, повітря атмосферне та робочої зони, професійний вплив, забруднення, небезпека, ризик, здоров'я населення, гранично допустима концентрація.

SUMMARY

***Martianova Yu.V.* Hygienic justification of preventive measures against the harmful effects of new pesticides on the human organism during their migration from soil to adjacent environments. – Qualifying scientific work on manuscript rights.**

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) in specialty 222 "Medicine." – O.O. Bogomolets National Medical University, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to the hygienic justification of measures to prevent the harmful effects on public health from new active substances in plant protection chemicals – herbicides amicarbazone from the class of triazolones, bicyclopyrone from the class of triketones and pydiflumetofen from the class of pyrazolecarboxamides, during their migration from the soil to adjacent environments: groundwater and surface water sources, agricultural plants, and the near- surface layer of atmospheric air.

Based on the analysis of informational sources regarding the toxic properties and toxicometric parameters of the studied substances, it was determined that, according to the current Ukrainian hygienic classification of pesticides (DSanPiN 8.8.1.2.002-98), amicarbazone is classified as hazardous (class II) with the limiting indicator being acute inhalation toxicity; bicyclopyrone is classified as moderately hazardous (class III) with limiting indicators including acute inhalation toxicity and remote action effects (carcinogenicity, teratogenicity, reproductive toxicity, and embryotoxicity); and pydiflumetofen is classified as hazardous (class II), with the limiting indicator being carcinogenic activity. All studied substances are highly persistent in soil (under laboratory aerobic conditions) and water (class I hazard). The degradation rate in soil increases in the order: pydiflumetofen – bicyclopyrone – amicarbazone. Regarding persistence in vegetating agricultural plants, amicarbazone and bicyclopyrone can be classified as moderately hazardous pesticides (class III), while pydiflumetofen is classified as both moderately hazardous (class III) and low hazardous (class IV). By the sorption coefficient normalized to organic carbon content in soil (K_{oc}), amicarbazone is mobile (class II

according to the SSLRC classification), pydiflumetofen is low mobile (class IV), and the mobility of bicyclopyrone varies widely from highly mobile (class I) to low mobile (class IV) in specific soils. The studied pesticides are non-volatile based on vapour pressure and Henry's constant and are classified as low hazardous (class IV) according to the inhalation poisoning potential coefficient (IPPC, which is 6–8 orders of magnitude below 0.5) as per DSanPiN 8.8.1.2.002-98.

Based on the results of field experiments conducted in various agro-climatic zones of Ukraine with formulations containing amicarbazone and bicyclopyrone (herbicides Vision WG and Acuron Uno 200 SL, PK for treating maize crops at application rates /a.r./ of 0.5 kg/ha and 0.75 L/ha, respectively) and pydiflumetofen (fungicides Miravis 200 SC, KC for treating onions and cucumbers at an a.r. of 0.5 L/ha, Miravis Neo 300 SE, CE for winter wheat at an a.r. of 1.0 L/ha, and Miravis Prime 400 SC, KC for strawberry and vineyard crops at an a.r. of 1.2 L/ha), the persistence parameters of the studied substances in soil were determined for the first time in Ukraine. It was established, that based on the disappearance time of 50 % of the initial amount of the substance, amicarbazone [DT_{50} is (13.5±0.7) days] and bicyclopyrone [DT_{50} is (18.3±1.9) days] are moderately persistent (class III hazard), while pydiflumetofen [DT_{50} is (103.3±16.4) days] is highly persistent (class I hazard) according to DSanPiN 8.8.1.2.002-98. The DT_{50} values in Ukrainian soils were significantly lower than the maximum values obtained in field studies in other countries (amicarbazone, bicyclopyrone, and pydiflumetofen – 87 days, 36 days, and 8540 days, respectively).

The study of the persistence of the investigated pesticides under the soil-climatic conditions of Ukraine allowed for the first-time assessment of their relative ecotoxicological hazard, which was found to be 3–5 orders of magnitude lower than the ecotoxicity of the highly persistent organochlorine pesticide dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT). It was determined that the ecotoxicological hazard of the studied substances increases in the order: bicyclopyrone – amicarbazone – pydiflumetofen and is lower than the maximum values calculated based on literature data from field studies conducted in other countries. The high ecotoxicological hazard of pydiflumetofen is attributed to its exceptional persistence in soils, although it is virtually

non-toxic to terrestrial biota. Bicyclopyrone is slightly toxic to birds and practically non-toxic to other terrestrial fauna. Amicarbazone is moderately toxic to mammals, slightly toxic to birds and soil mesofauna, and virtually non-toxic to bees. Overall, the ecotoxicity of modern herbicides bicyclopyrone and amicarbazone was lower than that of their predecessors from the classes of sim-triazines (atrazine, propazine, simazine) and six-membered heterocycles (bentazon, metribuzin), as well as bicyclopyrone being lower than certain imidazolinones (imazapyr, imazethapyr), topramezone, and dicamba. The ecotoxicological hazard of the fungicide pydiflumetofen in Ukraine's soil-climatic conditions was higher than that of other fungicides, primarily due to its high persistence in soil.

According to the actual data obtained during field tests under the soil and climatic conditions of Ukraine, as well as literature data on soil persistence in other countries, a comparative assessment of the probability of migration of the studied pesticides from the soil to groundwater was conducted for the first time. This assessment was performed by calculating: the leaching screening index LIX, the leaching potential index GUS, the leaching index to assess potential contamination of groundwater and river water $LEACH_{mod}$, and the maximum possible pesticide concentration in groundwater under an application rate of 1 kg(L)/ha SCI-GROW.

It was established that, based on the index LIX, amicarbazone (from 0.105 to 0.425 c.u.) is classified as a leachable pesticide under the soil-climatic conditions of Ukraine, while the leaching potential of bicyclopyrone (from 0.000 to 0.794 c.u.) ranges from minimal to nearly maximal. According to the GUS index, the leaching potential of amicarbazone (from 2.66 to 3.14 c.u.) is rated as moderate to high, while that of bicyclopyrone (from 1.64 to 4.07 c.u.) ranges from low to very high. Based on the $LEACH_{mod}$ index, the risk of surface and groundwater contamination in Ukraine is high for both herbicides (from 1411.4 to 3718.6 c.u. and from 435.5 to 36295.0 c.u., respectively). Meanwhile, pydiflumetofen is classified as a non-leachable pesticide (LIX approaches zero), with a very low to low leaching potential (GUS ranging from 0.84 to 1.88 c.u.) and a low risk of contaminating surface and groundwater ($LEACH_{mod}$ values range from 0.04 to 0.13 c.u.). Overall, the assessment of the leaching potential of

amicarbazone and bicyclopyrone under Ukraine's conditions aligns with evaluations from studies conducted in other countries. However, in certain soil-climatic conditions elsewhere, pydiflumetofen exhibits greater migration potential than in Ukraine, with maximum values of the LIX, GUS, and LEACH_{mod} indices at 0.91, 3.67, and 11.0 c.u., respectively.

The maximum possible concentrations of all three studied substances, calculated for Ukraine's soil-climatic conditions using the SCI-GROW screening model, fluctuated within a significantly narrower range than those calculated using aggregated data from other countries. Under the most unfavorable soil-climatic conditions in Ukraine, these concentrations did not exceed their maximum permissible concentrations (MPC) in water for household and drinking water supply. In contrast, the maximum SCI-GROW values for amicarbazone (6.60 µg/dm³) and bicyclopyrone (2.52 µg/dm³), calculated for other countries, exceed their MPCs in surface water by 3.3 and 4.2 times, respectively. In Ukraine, under the most adverse soil-climatic conditions, the multiples of MPCs exceedance in drinking water (0.1 µg/dm³) would be: amicarbazone – 1.7 times, bicyclopyrone – 5.5 times, and pydiflumetofen – 0.7 times. These values are significantly lower than those reported for other countries, where exceedances were 66, 25.2, and 3.3 times, respectively.

For the first time, a comparative assessment of the potential danger to public health in Ukraine and other countries from the contamination of groundwater and surface water sources by the studied pesticides was carried out using three calculation methods: the integral danger vector R, the integral groundwater contamination hazard index (IGCHI), and the risk of harmful effects on human health from pesticide contamination in water (P). Each of the methods not only takes into account the behaviour of the pesticide in the «soil-water» system, but also links it to criteria for toxicity and cumulative properties of the substance.

It has been established that bicyclopyrone, according to the integrated vector R (from 144.6 to 173.2 points – a very high hazard level) and the IGCHI (12 points – class 1A, extremely hazardous), poses the greatest risk to public health due to potential contamination of water supply sources both in Ukraine and other countries (EU, USA,

Australia). The hazard of groundwater contamination by amicarbazone, according to vector R (Ukraine – from 86.6 to 106.8 points; other countries – from 76.8 to 122.5 points), ranges from medium to high depending on soil-climatic conditions; pydiflumetofen (Ukraine – from 115.8 to 122.5 points; other countries – from 115.8 to 137.5 points) – as high. According to the IGCHI, amicarbazone (11 points – class 1A) is considered extremely hazardous to humans, unlike pydiflumetofen, which can be classified as either hazardous (particularly in Ukraine: 7 or 8 points – class 2) or highly hazardous (9 points – class 1B), depending on soil-climatic conditions. A comprehensive assessment of the risk posed by all studied pesticides to human health due to leaching into water demonstrated that the potential risk of adverse effects on public health (P) is less than 1 c.u., meaning it is acceptable, both in Ukraine and according to studies conducted in other countries.

The risk assessment of contamination of the near-ground atmospheric air layer due to evaporation from soil was conducted by comparing the calculated maximum achievable concentrations (C_{\max}) of amicarbazone, bicyclopyrone, and pydiflumetofen in the air with their medical and sanitary standards. It has been shown that these substances will not have harmful inhalation effects on the health of agricultural workers, as their C_{\max} values are (3–4) orders of magnitude lower than the medical and sanitary standards for workplace air. The preliminary and final integrated hazard indices for amicarbazone (3 and 9 points, respectively), bicyclopyrone (3 and 11 points, respectively), and pydiflumetofen (3 and 7 points, respectively) are low. This indicates a low risk of contamination of the near-ground atmospheric air layer due to the evaporation of the studied substances from soil.

To predict the health risks posed by the studied pesticides due to potential contamination of plant-based food products, an integrated hazard index for food consumption (IHIFC) was determined. Based on the IHIFC, amicarbazone (6 points), bicyclopyrone (7 points), and pydiflumetofen (8 points) fall into hazard class III – moderately hazardous.

Mathematical modelling of the behaviour of the studied pesticides within the "soil – adjacent environments" system has predicted that the leading migration pathway for all the substances is likely to be the "soil – water" system. For pydiflumetofen, the "soil – plants"

system is also significant. This conclusion is supported by the calculated approximate threshold concentrations in soil: for amicarbazone (0.05 mg/kg) and bicyclopyrone (0.02 mg/kg), these were determined based on the water-migration hazard indicator, while for pydiflumetofen (0.05 mg/kg), they were determined based on both water-migration and translocation hazard indicators.

For the first time in Ukraine, an experimental study was conducted on the migration of amicarbazone, bicyclopyrone, and pydiflumetofen from soil into adjacent environments. This was achieved by simulating various, including extreme, soil and climatic conditions in laboratory experiments using model devices.

When studying the migration of the investigated substances in the "soil – groundwater" system, it was found that the higher the initial concentrations of all three substances in the arable soil layer and the volume of water applied to the column in the case of both herbicides, the higher the concentration of compounds in the filtrate. It was demonstrated that pydiflumetofen, compared to bicyclopyron, is less mobile, appears in the filtrate significantly later, and migrates more slowly from sandy soil [model soil reference (MSR) № 1]; amicarbazone, compared to bicyclopyron, is more mobile, migrating more intensively and for a longer period from leached chernozem. The highest potential risk of groundwater contamination due to vertical migration is associated with amicarbazone, while the lowest is with pydiflumetofen. The threshold concentrations in the soil according to the water-migration hazard indicator for amicarbazone, bicyclopyron, and pydiflumetofen are 0.02; 0.01 and 0.06 mg/kg, respectively. At these concentrations in the soil, the concentration of all investigated substances in the water will not exceed their maximum non-effective concentrations according to sanitary-toxicological hazard indicator. The daily intake of amicarbazone, bicyclopyron, and pydiflumetofen into the human body from water, including well water, will not exceed 10 % of the acceptable daily intake (0.3; 0.018 and 1.8 mg, respectively), calculated based on the approved acceptable daily dose (ADD) in Ukraine: 0.005; 0.0003 and 0.03 mg/kg, respectively.

In the experimental modelling of the behaviour of amicarbazone, bicyclopyrone, and pydiflumetofen in the "soil–air" system, it was found that the migration levels of the studied substances from soil to air are higher at greater initial concentrations and depend

on the type of soil. From leached chernozem, bicyclopyrone and pydiflumetofen migrate to a lesser extent than from MSR № 1. The threshold concentrations in soil, based on the air-migration hazard indicator for amicarbazone, bicyclopyrone, and pydiflumetofen, are 0.05; 0.1 and 1.2 mg/kg, respectively. At such concentrations in the soil, the daily intake of amicarbazone, bicyclopyrone, and pydiflumetofen into the human body from the air will not exceed 10; 16.7 and 16.7 %, respectively, of the acceptable daily intake, calculated based on the ADD value approved in Ukraine.

In vegetation experiments studying the behaviour of the investigated pesticides in the «soil–plants» system, threshold concentrations in the soil were established based on the translocation hazard indicator: 0.2 mg/kg for amicarbazone, 0.25 mg/kg for bicyclopyrone, and 0.12 mg/kg for pydiflumetofen. These concentrations are formed in the arable layer of soil when the studied pesticides are applied at four, five, and two the maximum application rates, respectively, at which the content of these substances in the green mass of all test plants did not exceed the hygienically significant levels: 0.02; 0.02 and 0.01 mg/kg, respectively. At these threshold concentrations in the soil, the possible daily intake of amicarbazone, bicyclopyrone, and pydiflumetofen into the human body from plant-derived food products will not exceed 0.13; 2.2 and 1.04 %, respectively, of the acceptable daily intake (ADI), calculated based on the approved ADD in Ukraine, or will not exceed 0.19 %, 3.18 %, and 1.49 % of the acceptable daily intake from food, which constitutes 70 % of the ADI.

The impact of all investigated pesticides on the intensity of biochemical processes in the soil was studied by assessing the levels of ammonification and nitrification, which was evaluated based on the dynamics of ammonium ions, nitrite- and nitrate-anions, as well as changes in phosphatase activity under the influence of bicyclopyrone and pydiflumetofen.

It was found that the highest initial concentration of amicarbazone in soil (0.5 mg/kg), as well as the average and maximum concentrations of bicyclopyrone (0.25 and 1.0 mg/kg, respectively) and pydiflumetofen (0.6 and 1.8 mg/kg, respectively), were effective, as they inhibited the self-purification processes of leached chernozem from nitrogen-containing compounds by more than 25 % compared to the control, for more than 7 days. The threshold concentration of amicarbazone and bicyclopyrone in soil affecting

nitrifying activity is 0.2 and 0.05 mg/kg, respectively; the threshold concentration of pydiflumetofen is higher than 0.12 mg/kg and lower than 0.6 mg/kg.

The maximum (1.8 mg/kg) initial concentration of pydiflumetofen in leached chernozem and the average (0.25 mg/kg) and maximum (1.0 mg/kg) concentrations of bicyclopyrone were considered effective, as they caused a statistically significant ($p < 0.05$) reduction in phosphatase activity of more than 25 % compared to the control, lasting for more than 7 days. Regarding the effect on soil phosphatase activity, the threshold concentration of bicyclopyrone is higher than 0.05 mg/kg and lower than 0.25 mg/kg, while for pydiflumetofen it is higher than 0.6 mg/kg and lower than 1.8 mg/kg.

The scientific novelty of the dissertation work also lies in the fact that, based on the results of laboratory experiments, the limiting factor in assessing the behaviour of the studied substances in soil was identified as migration in the "soil – water" system. The MPC of amicarbazone, bicyclopyrone, and pydiflumetofen in soil was scientifically substantiated at levels of 0.02; 0.01 and 0.06 mg/kg, respectively, according to the limiting water-migration hazard indicator for all three substances. The potential level of soil contamination in Ukraine was assessed using the xenobiotic persistence index (XPI): amicarbazone (XPI = 3.8) – as safe, bicyclopyrone (7.2) – as moderately hazardous, pydiflumetofen (26.7) – as hazardous. Recommendations were provided for the hygienic monitoring of the studied pesticides.

It has been established that the total score of amicarbazone (31 points), bicyclopyrone (32 points), and pydiflumetofen (29 points) based on the selection criteria for pesticide monitoring classifies them as pesticides for which hygienic monitoring is mandatory. This is associated with both herbicides high toxicity (low ADD values), stability in water, migration capacity in the 'soil–water' system, and potential danger to human health through water consumption. The fungicide pydiflumetofen, despite its relatively high ADD value and significantly lower leaching potential, is extremely stable in both water and soil and potentially hazardous to human health when consumed water and food products.

The practical significance of the obtained results lies in the substantiation of the MPC of the investigated substances in soil, which were approved by the Orders of the

Ministry of Health of Ukraine dated 28 № 2020, № 1276, and 18 May 2021, № 961. For the control of medical and sanitary standards, analytical methods for determining amicarbazone and pydiflumetofen in water, soil, workplace air, atmospheric air, and food products were developed with our participation, using high-performance liquid chromatography. Based on these methods, guidelines № 1527-2018, № 1528-2018, № 1529-2018, № 1530-2018, № 1685-2020, № 1686-2020, № 1687-2020, and № 1709-2020 were prepared and approved in accordance with the established procedure. The aforementioned regulations and analytical methods formed the basis for the positive decision regarding the registration of herbicides based on amicarbazone and bicyclopyrone – Vision and Acuron Uno 200 SL, respectively, and fungicides based on pydiflumetofen – Miravis Prime 400 SC, Miravis Duo 200 SC, Miravis 200 SC, and Miravis Neo 300 SE, which is reflected in the "State register of pesticides and agrochemicals permitted for use in Ukraine".

With our participation, a methodology for predicting the leading link of pesticide migration in the environment has been developed, and a methodology for the calculation of hygienic standardisation of pesticides in soil has been improved. These developments are reflected in the Information Bulletins on innovations in the field of healthcare, № 13/1-2022 and № 13/2-2022. The aforementioned methodologies and key provisions of the dissertation have been implemented in the scientific and educational process at Vinnytsia National Medical University named after M.I. Pirogov, Dnipro State Medical University, Ivano-Frankivsk National Medical University, Ternopil National Medical University named after I.Ya. Horbachevsky, and in the research activities of the State Institution "O.M. Marzeyev Institute of Public Health of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine."

Keywords: herbicide, fungicide, soil, stability, migration, toxicity, drinking water, groundwater and surface water, plant-based food products, atmospheric air and workplace air, occupational exposure, pollution, hazard, risk, public health, maximum allowable concentration.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Гігієнічна оцінка потенційного ризику для здоров'я населення забруднення ґрунтових вод та поверхневих водойм пестицидами різних хімічних класів. Медичні перспективи. 2022;27(3):149-156. doi: <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2022.3.265963> *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення дослідження, підготовка статті до друку) (проіндексовано Scopus, Emerging Sources Citation Index (Web of Science)).*

2. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Еколого-гігієнічна оцінка нових пестицидів для хімічного захисту зернових злакових культур. Медична наука України. 2021;17(3):85-92. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2021.09> *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення дослідження, підготовка статті до друку).*

3. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка міграції нових пестицидів з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря. Вісник Вінницького національного медичного університету. 2023;1(27):144-149. doi: [https://doi.org/10.31393/reports-vnmedical-2023-27\(1\)-26](https://doi.org/10.31393/reports-vnmedical-2023-27(1)-26) *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, підготовлено статтю до друку).*

4. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Гігієнічна оцінка транслокації нових пестицидів в системі «ґрунт – рослина». Вісник медичних і біологічних досліджень. 2022;4(14):28-34. doi: <https://doi.org/10.11603/bmbr.2706-6290.2022.4.13261> *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, підготовлено статтю до друку).*

5. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Наукове обґрунтування медико-санітарного нормативу у ґрунті нових стійких пестицидів – представників різних хімічних класів. Довкілля та здоров'я. 2024;1:57-65. doi:

<https://doi.org/10.32402/dovkil2024.01.057> (Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, підготовлено статтю до друку).

6. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Прогнозування ступеню небезпечності забруднення ґрунту, підземних та поверхневих вододжерел пестицидами з класів триазолонів, трикетонів та карбоксамідів залежно від ґрунтово-кліматичних умов. Український науковий медичний молодіжний журнал. 2021;124(2):77-88. doi: [https://doi.org/10.32345/USMYJ.2\(124\).2021.77-882](https://doi.org/10.32345/USMYJ.2(124).2021.77-882) (Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, проведення дослідження, підготовка статті до друку).

7. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Гігієнічна оцінка впливу пестицидів з класів трикетонів та карбоксамідів на нітрифікуючу активність чорнозему вилуженого. Вісник проблем біології і медицини. 2022;1(163):107-112. doi: <https://doi.org/10.29254/2077-4214-2022-1-163-107-112> (Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, підготовлено статтю до друку).

8. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ, Ліпавська АО, Коршун ММ. Дослідження міграції сучасних пестицидів амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту до ґрунтових вод (результати експериментальних досліджень). Український журнал сучасних проблем токсикології. 2024;1:19-36. doi: <https://doi.org/10.33273/2663-4570-2024-96-1-19-36> (Здобувачем здійснено аналіз літератури, планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка, підготовлено статтю до друку).

9. Korshun MM, Martiianova YuV, Korshun OM. Risk assessment of new pesticides to public health as potential contaminants of underground and surface water sources. Wiadomości Lekarskie. 2022;75(7):1718-1723. doi: <https://doi.org/10.36740/WLek202207120> (Здобувачем проведено збір та аналіз даних, дослідження, статистичний аналіз, підготовлено статтю до друку (Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення дослідження, статистичний аналіз результатів натурного експерименту, підготовка статті до друку) (проіндексовано Scopus)).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

10. Гаркавий СІ, Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Київ; 2022. 7 с. *(Здобувачем проведено вивчення проблеми, участь у написанні інформаційного листа, підготовка роботи до друку).*

11. Гаркавий СІ, Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Київ; 2022. 8 с. *(Здобувачем проведено вивчення проблеми, участь у написанні інформаційного листа, підготовка роботи до друку).*

12. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Оцінка небезпечності для здоров'я населення України амікарбазону, біциклопірону та підіфлумтофену в системі «ґрунт – вода». В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. (сімнадцяті марзеєвські читання). Київ; 2021;21:215-218. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

13. Коршун ММ, Гаркавий СІ, Мартіянова ЮВ. Удосконалення прогнозування безпечних для організму людини рівнів залишкових кількостей пестицидів у ґрунті. В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. з міжнародною участю (вісімнадцяті марзеєвські читання). Київ; 2022;22:221-223. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, участь у написанні тез).*

14. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка впливу пестицидів різних хімічних класів на нітрифікуючу активність ґрунту. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 15 березня 2023 р.). Київ; 2023, с. 112-113. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

15. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічне нормування у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 13 березня 2024 р.). Київ; 2024, с. 122-123. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

16. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Особливості вертикальної міграції нових пестицидів з різних хімічних класів в системі «ґрунт – підземні води». Theoretical and scientific bases of development of scientific thought: V Міжнар. наук. конф. (Рим, 16-19 лютого 2021 р.). Рим, Італія; 2021, с. 314-319. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

17. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Порівняльна гігієнічна оцінка міграції нових пестицидів в системі «ґрунт – суміжні середовища». В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 16 березня 2022 р.). Київ; 2022, с. 102-103. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

18. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Порівняльна гігієнічна оцінка транслокації стійких фунгіцидів з ґрунту у сільськогосподарські рослини. В: М'ясоєдов ВВ, Коробчанський ВО, Щербань МГ, Герасименко ОІ, редактори. Профілактична медицина України: проблеми та способи їх вирішення: матеріали наук.-практ. конф., присвяченої 150-річному ювілею кафедри гігієни та екології № 1 Харківського національного медичного університету (Харків, 16 жовтня 2023 р.). Харків: ХНМУ; 2023, с. 47-50. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень транслокації підіфлуметофену, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

19. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Ткаченко П. Прогнозування провідної ланки міграції та оцінка потенційної небезпечності для довкілля та здоров'я людини

підіфлуметофену та біциклопірону. Multidisciplinary research: доп. XIV Міжнар. наук.-практ. конф. (Більбао, 21-24 грудня 2020 р.). Більбао, Іспанія; 2020, с. 208-212. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, участь у написанні тез).*

20. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Шкіндер ТА. Оцінка ризику для здоров'я населення амікарбазону як потенційного забруднювача ґрунтових та поверхневих вододжерел в ґрунтово-кліматичних умовах України. Multidisziplinäre forschung: perspektiven, probleme und muster: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» за матеріалами I Міжнародної наук.-практ. конф. (Відень, 9 квітня 2021 р.). Відень; 2021, с. 99-103. doi: <https://doi.org/10.36074/logos-09.04.2021.v2.30> *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, статистичний аналіз результатів натурного експерименту, участь у написанні тез).*

21. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка міграції стійких пестицидів різних хімічних класів у системі «ґрунт – повітря». В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. з міжнар. участю (дев'ятнадцяті марзеєвські читання). Київ; 2023;23:143-144. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

22. Мартіянова ЮВ. Прогнозування провідної ланки міграції пестицидів різних хімічних класів. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 17 березня 2021 р.). Київ; 2021, с. 126. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

23. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Гігієнічна оцінка потенційної небезпеки забруднення підіфлуметофеном підземних та поверхневих водойм. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 11 березня 2020 р.). Київ; 2020,

с. 121-122. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

24. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Експериментальне вивчення міграції нового гербіцида амікарбазона в системі «грунт – підземні води». Охорона та захист здоров'я людини в умовах сьогодення: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 6-7 листопада 2020 р.). Київ: «Київський медичний науковий центр»; 2020, с. 65-68. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

25. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Оцінка потенційного ризику для здоров'я населення міграції амікарбазону в системі «грунт-підземні води». Медична наука та практика: виклики і сьогодення: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 21-22 серпня 2020 р.). Львів: ГО «Львівська медична спільнота»; 2020, с. 53-55. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

26. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Порівняльна оцінка потенційної небезпеки для здоров'я населення забруднення ґрунтових та поверхневих вод пестицидами різних хімічних класів. Медичні та фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень: матеріали міжнар. наук.-практ. конф. (Одеса, 16-17 жовтня 2020 р.). Одеса: ГО «Південна фундація медицини»; 2020, с. 48-54. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

27. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Прогноз лімітуючої ланки міграції амікарбазону у системі «грунт-суміжні середовища». Актуальні питання розвитку медичних наук у ХХІ ст.: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 22-23 травня 2020 р.). Львів: ГО «Львівська медична спільнота»; 2020, с. 94-96. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

28. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Оцінка екотоксикологічної небезпечності три кетонового гербіциду біциклопірону. Scientific practice: modern and classical research methods: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» з матеріалами II Міжнар. наук.-практ.

конф. (Бостон, 15 жовтня 2021 р.). Бостон, США; 2021, с. 163-165. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

29. Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ, Гаркавий СІ. Гігієнічна оцінка транслокації з ґрунту у сільськогосподарські рослини стійких гербіцидів різних хімічних класів. В: М'ясоєдов ВВ, Коробчанський ВО, Щербань МГ, Герасименко ОІ, редактори. Профілактична медицина України: проблеми та способи їх вирішення: матеріали наук.-практ. конф. (Харків, 16 жовтня 2023 р.). Харків: ХНМУ; 2023, с. 59-61. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень транслокації амікарбазону та біциклопірону статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

30. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ, Коршун ОМ, Ліпавська АО. Гігієнічна оцінка небезпечності забруднення ґрунту сучасними пестицидами – амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном. Theoretical and practical aspects of modern scientific research: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» з матеріалами IV Міжнародної наук.-практ. конф. (Сеул, 21 червня 2024 р.). Сеул - Вінниця; 2024, с. 234-237. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, статистичний аналіз результатів натурного експерименту, написання тез).*

31. Korshun MM, Martiianova YuV, Ghorbachevskyi RV. Calculation and hygienic estimation of potential pollution of water supply sources by bicyclopyrone. New trends and unresolved issues of preventive and clinical medicine: international scientific and practical conference (September 25-26, 2020). Lublin, Poland; 2020, p. 190-194. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, участь у написанні тез).*

32. Korshun MM, Martiianova YuV, Korshun OM. Ecotoxicological hazard assessment of triazolone herbicide amicarbasone. Débats scientifiques et orientations prospectives du développement scientifique: II International Scientific and Practical Conference. Paris, FRA; 2021, p. 47-49. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, участь у написанні тез).*

33. Martiianova YuV, Korshun OM, Korshun MM. Risk assessment for human health by bicyclopyrone as a potential pollutant of groundwater and surface waters in soil

and climatic conditions of Ukraine. Science in the environment of rapid changes: scientific collection «InterConf» with the proceedings of the 1st International scientific and practical conference (September 6-8, 2022). Brussels, Belgium; 2022;123:200-207. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, статистичний аналіз результатів натурного експерименту, участь у написанні тез).*

Наукові праці, які додатково відображають результати дисертації:

34. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1528-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

35. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону у воді методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1529-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка).*

36. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1530-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка).*

37. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарбазону (як суми амікарбазону та його метаболітів) в зерні кукурудзи методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1527-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової*

літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).

38. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підфлуметофену (адепідину®) в капусті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1709-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

39. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підфлуметофену (адепідину®) в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1685-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212. *(Здобувачем проведено аналіз наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

40. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підфлуметофену (адепідину®) у воді методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1686-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

41. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підфлуметофену (адепідину®) у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1687-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	32
ВСТУП	34
РОЗДІЛ 1 ТОКСИКОЛОГО-ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПІРОНУ ТА ПІДІФЛУМЕТОФЕНУ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ ҐРУНТУ ТА СУМІЖНИХ СЕРЕДОВИЩ (аналітичний огляд літератури)	44
1.1 Роль ґрунту в міграції пестицидів в навколишньому середовищі та його вплив та здоров'я населення	44
1.2 Поведінка амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в довкіллі	49
1.3 Оцінка екотоксикологічної небезпечності досліджуваних пестицидів	53
1.4 Токсичні властивості амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену як критерії їх небезпечності для здоров'я людини.....	57
РОЗДІЛ 2 ПРОГРАМА, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	68
РОЗДІЛ 3 ОЦІНКА ПОТЕНЦІЙНОГО РИЗИКУ ДЛЯ ЗДОРОВ'Я НАСЕЛЕННЯ МІГРАЦІЇ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПІРОНУ ТА ПІДІФЛУМЕТОФЕНУ В СИСТЕМІ «ҐРУНТ – СУМІЖНІ СЕРЕДОВИЩА»	97
3.1 Гігієнічна оцінка небезпечності досліджуваних пестицидів за стійкістю у ґрунті	97
3.2 Гігієнічна оцінка потенційної небезпеки забруднення ґрунтових вод та поверхневих водойм амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном внаслідок їх міграції з ґрунту	103
3.3 Оцінка потенційного ризику забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування досліджуваних речовин з ґрунту	114
3.4 Прогнозування небезпеки для здоров'я людини амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену при вживанні контамінованих ними сільськогосподарських продуктів	117
3.5 Прогнозування лімітуючої ланки міграції досліджуваних пестицидів у системі «ґрунт – суміжні середовища»	121

РОЗДІЛ 4 ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ПОВЕДІНКИ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПІРОНУ ТА ПІДІФЛУМЕТОФЕНУ В ҐРУНТОВО-КЛІМАТИЧНИХ УМОВАХ УКРАЇНИ	128
4.1 Персистентність досліджуваних речовин у ґрунті в агрокліматичних зонах України	128
4.2 Оцінка ризику для здоров'я населення амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену як потенційних забруднювачів підземних вод та поверхневих водойм України	136
РОЗДІЛ 5 ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПІРОНУ ТА ПІДІФЛУМЕТОФЕНУ В СИСТЕМІ «ҐРУНТ – СУМІЖНІ СЕРЕДОВИЩА» В УМОВАХ ЛАБОРАТОРНОГО ГІГІЄНІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ	144
5.1 Порівняльна оцінка вилуговування досліджуваних пестицидів в системі «ґрунт – ґрунтові води»	145
5.2 Гігієнічна оцінка міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту в атмосферне повітря	156
5.3 Особливості транслокації досліджуваних речовин у сільськогосподарські рослини	159
РОЗДІЛ 6 ВПЛИВ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПІРОНУ ТА ПІДІФЛУМЕТОФЕНУ НА ФЕРМЕНТАТИВНУ АКТИВНІСТЬ ҐРУНТУ	169
6.1 Нітрифікуюча активність ґрунту за різного вмісту досліджуваних речовин	170
6.2 Фосфотазна активність ґрунту під впливом біциклопірону та підіфлуметофену	181
РОЗДІЛ 7 АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	186
ВИСНОВКИ	211
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	216
ДОДАТКИ	241

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВВР	– вищі водяні рослини
ВЕРХ	– високоефективна рідинна хроматографія
ГДК	– гранично допустима концентрація
ГДК _{в.в.}	– гранично допустима концентрація у воді водойм
ГДК _{г.}	– гранично допустима концентрація у ґрунті
ДДД	– допустима добова доза
ДР	– діюча речовина
ДДН	– допустиме добове надходження
ДДНВ	– допустиме добове надходження з водою
ДДТ	– дихлордифенілтрихлоретан
ІПК	– індекс персистентності ксенобіотику
ІПНВ	– інтегральний показник небезпечності при надходженні у воду
ІПНВП	– інтегральний показник небезпечності при вживанні продуктів
КІІН	– кінцевий інтегральний індекс небезпечності
КМІО	– коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння
ЛК ₅₀	– середня смертельна концентрація в повітрі
МВ	– межа виявлення
МГЕ № 1	– модельний ґрунтовий еталон № 1
МДР	– максимальний допустимий рівень
МКВ	– межа кількісного визначення
ММДНВ	– максимально можливе добове надходження речовини з водою
м.н.в.	– максимальним нормам витрати
МНК	– максимальна недіюча концентрація
м.т.	– маса тіла
н.в.	– не виявлено
ОБРВ	– орієнтовний безпечний рівень впливу
ОБРВ _{п.р.з.}	– орієнтовний безпечний рівень впливу в повітрі робочої зони
ОБРВ _{а.п.}	– орієнтовний безпечний рівень впливу в атмосферному повітрі

ОПК	– орієнтовна порогова концентрація
ПІН	– попередній інтегральний індекс небезпечності
ПРНПВ	– потенційний ризик шкідливого непрофесійного впливу
ПРПВ	– потенційний ризик шкідливого професійного впливу
у.о.	– умовні одиниці
ХЗЗР	– хімічні засоби захисту рослин
ЩЗ	– щитоподібна залоза
4-ГФПД	– 4-гідроксифенілпіруватдіоксигенази
C_{\max}	– максимально можлива концентрація речовини в повітрі
$DT_{50}/T_{50}/\tau_{50}$	– період напіврозпаду (руйнування 50 % вихідної кількості речовини) у ґрунті / у воді / в рослинах
GUS	– Groundwater Ubiquity Score (індекс потенційного вимивання)
k	– константа швидкості руйнації
K_{oc}	– коефіцієнт сорбції, нормалізований на вміст органічного вуглецю в ґрунті
LD_{50} / LC_{50}	– середня смертельна доза / середня смертельна концентрація
$LEACH_{\text{mod}}$	– індекс потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод
LIX	– Leaching Screening Index (скринінговий індекс вимивання)
NOAEL	– No Observed Adverse Effect Level (рівень дії, при якому відсутній шкідливий ефект)
SCI-	– Screening Concentration in Ground Water (скринінгова концентрація
GROW	в ґрунтових водах)
SSLRC	– Soil Survey and Land Research Centre (Центр дослідження ґрунтів та земель)
US EPA	– Environmental Protection Agency (Агенції з охорони довкілля США)
$Z_{\text{boil.ef.}}$	– зона біологічної дії

ВСТУП²

Актуальність теми. Однією з найбільш актуальних медико-біологічних та еколого-гігієнічних проблем розвитку агропромислового виробництва в Україні та світі є застосування хімічного методу захисту рослин, який на сьогодні залишається найпоширенішим і найефективнішим шляхом підвищення врожайності сільськогосподарських культур та ще тривалий час відіграватиме провідну роль в отриманні стабільних урожаїв високоякісної продукції рослинництва [131].

На світовому ринку хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР), що постійно розвивається, щороку збільшуючи свої обсяги як у фізичному, так і вартісному виразі, представлено розмаїття асортименту пестицидів, застосування яких дає змогу уникнути втрати однієї третини обсягів сільськогосподарської продукції, а саме 78 %, 54 % і 32 % урожаю плодових, овочевих та зернових культур відповідно [22]. Водночас, попри значний економічний ефект, пестициди, як токсичні речовини, негативно впливають на довкілля, життя та здоров'я населення: щорічно у світі 385 мільйонів людей страждають від отруєння пестицидами [175] та орієнтовно 355 тис. осіб через це гинуть [109].

Багаторічні наукові дослідження вітчизняних вчених у галузі гігієни та токсикології пестицидів переконливо довели глобальність та гостроту проблем, зумовлених застосуванням ХЗЗР; дозволили обґрунтувати, апробувати та впровадити у практику теоретичні основи, методичні підходи та власне методичку медико-санітарної регламентації безпечного застосування пестицидів [27, 29, 49, 79, 104, 107, 121], продовжують гармонізувати вітчизняну нормативно-правову та науково-методичну базу з європейськими і світовими стандартами для збереження та зміцнення здоров'я населення та покращення його санітарно-епідеміологічного благополуччя [3, 17, 19, 122-124, 141, 146, 172].

² Автор висловлює щирі подяки директору Інституту гігієни та екології, члену-кореспонденту НАМН України професору Омельчуку С.Т., а також співробітникам Інституту гігієни та екології НМУ імені О.О. Богомольця за консультативну та практичну допомогу при виконанні окремих фрагментів роботи.

Особливу небезпеку для здоров'я людей та стану біоти являють собою стійкі в об'єктах навколишнього середовища пестициди, які спроможні протягом тривалого часу зберігатися і накопичуватися в ґрунті, інтенсивно мігрувати в контактуючі з ґрунтом середовища (рослини, поверхневі та підземні джерела водопостачання, атмосферне повітря), концентруватися в природних харчових ланцюгах, досягаючи небезпечних для живих організмів рівнів внаслідок біоаккумуляції [26, 137, 140, 157, 167, 197]. Саме до таких стійких пестицидів належать амікарбазон з хімічного класу тріазолонових сполук, біциклопірон з класу трикетонів та підіфлуметофен з класу піразолкарбоксамідів. Гербіциди на основі амікарбазону та біциклопірону рекомендовані для захисту посівів кукурудзи; фунгіциди на основі підіфлуметофену – для боротьби із хворобами широкого спектру сільськогосподарських культур: хлібних зернових, зернобобових, овочевих, баштанних, ягідних та багаторічних насаджень.

Згідно з Законом України «Про пестициди і агрохімікати» [118] безпечність ХЗЗР для здоров'я людини і навколишнього природного середовища є пріоритетом по відношенню до економічного ефекту від їх застосування. ХЗЗР підлягають обов'язковій державній реєстрації, якій передують державні випробування з метою біологічної, токсиколого-гігієнічної та екологічної оцінки і розроблення регламентів їх застосування, у тому числі медико-санітарних нормативів в об'єктах довкілля.

Серед елементів біосфери, які багато у чому визначають небезпеку пестицидів для здоров'я населення, чільне місце посідає ґрунт, оскільки він є основним резервуаром накопичення діючих речовин ХЗЗР, звідки вони надходять в усі інші об'єкти навколишнього середовища [28, 140]. Міграція пестицидів з ґрунту здійснюється за короткими та довгими, інколи дуже складними, харчовими ланцюжками, в які включається і людина, внаслідок чого підвищується експозиція пестицидами не лише сільськогосподарських працівників, а й населення, яке не має професійного контакту з ХЗЗР [14, 28].

Зазначене дозволяє вважати обґрунтування профілактичних заходів, що спрямовані на мінімізацію шкідливого впливу на здоров'я населення сучасних стійких пестицидів при їх міграції з ґрунту в суміжні середовища, важливим

завданням медико-санітарного регламентування небезпечних хімічних факторів середовища життєдіяльності людини та зумовлює актуальність, мету та завдання даного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є фрагментом ініціативно-пошукових тем: «Оптимізація методики гігієнічної регламентації пестицидів у воді водойм та ґрунті як складової гігієнічного моніторингу при застосуванні хімічних засобів захисту рослин в сільському господарстві» (№ держреєстрації 0118U001390) та «Наукове обґрунтування оптимізації експериментальних досліджень з гігієнічної регламентації екзогенних хімічних речовин у ґрунті» (№ держреєстрації 0123U102295); госпдоговірних науково-дослідних робіт: «Наукові дослідження препаратів ALS13H02 і Віжн ВДГ» (№ держреєстрації 0115U002943), «Обґрунтування ГДК підіфлуметофену (адепідин®) у воді водойм та ґрунті» (№ держреєстрації 0119U102207), «Науково-дослідні роботи з вивчення препарату Акурон Уно 200 SL, РК» (№ держреєстрації 0120U100552).

Робота виконана відповідно до Закону України «Про пестициди і агрохімікати» від 2 березня 1995 р. № 86/95-ВР, Закону України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» від 24 лютого 1994 року № 4004–ХІІ, Закону України «Про систему громадського здоров'я» від 6 вересня 2022 р. № 2573-ІХ, Постанови Кабінету міністрів України «Про затвердження Порядку проведення державного соціально-гігієнічного моніторингу» від 22 лютого 2006 р. № 182.

Мета і завдання дослідження. *Мета дослідження:* гігієнічне обґрунтування заходів з попередження шкідливого впливу на здоров'я населення сучасних гербіцидів амікарбазону і біциклопірону та фунгіциду підіфлуметофену при їх міграції з ґрунту в суміжні середовища.

Для досягнення мети необхідно розв'язати наступні завдання:

1. Провести експертно-аналітичне дослідження з порівняльної екотоксикологічної та токсиколого-гігієнічної оцінки нових пестицидів: амікарбазону з класу тріязолонових гербіцидів, біциклопірону з класу трикетонових

гербіцидів і піразолкарбоксамідного фунгіциду підіфлуметофену, та класифікувати їх за ступенем небезпечності для біоти та здоров'я людини.

2. Надати оцінку потенційної небезпеки для здоров'я населення забруднення ґрунту та суміжних середовищ амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном в широкому діапазоні ґрунтово-кліматичних умов; здійснити прогноз лімітуючої ланки міграції досліджуваних речовин у системі «ґрунт – суміжні середовища».

3. Дослідити стабільність, визначити параметри персистентності у ґрунті та оцінити потенційний екотоксикологічний ризик та ризик забруднення ґрунтових вод і поверхневих водойм амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном у ґрунтово-кліматичних умовах України.

4. Вивчити особливості міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту в суміжні середовища та встановити порогові концентрації досліджуваних речовин у ґрунті за водно-міграційним, транслокаційним та повітряно-міграційним показниками шкідливості.

5. Дослідити вплив амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену на ферментативну (нітрифікуючу та фосфатазну) активність ґрунту та визначити порогову концентрацію досліджуваних пестицидів у ґрунті за загально-санітарною ознакою шкідливості.

6. Науково обґрунтувати медико-санітарний норматив – гранично допустиму концентрацію у ґрунті кожної з досліджуваних речовин та рекомендації щодо їх гігієнічного моніторингу.

Об'єкт дослідження – закономірності поведінки в об'єктах навколишнього середовища та небезпека для здоров'я населення та стану довкілля діючих речовин засобів захисту рослин: амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену.

Предмет дослідження – стійкість та міграція досліджуваних речовин в системах «ґрунт – ґрунтові води», «ґрунт – атмосферне повітря», «ґрунт – рослини»; вплив досліджуваних речовин на ферментативну активність ґрунту; вміст залишкових кількостей досліджуваних речовин та їх персистентність у ґрунті в агрокліматичних умовах України, екотоксикологічний ризик та ризик для здоров'я

населення України забруднення ґрунту та суміжних середовищ амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційного дослідження були застосовані бібліосемантичний метод, метод натурного та лабораторного гігієнічних експериментів, в ході яких використано санітарно-хімічні, біохімічні, хіміко-аналітичні (високоєфективна рідинна хроматографія), математичні та статистичні (дескриптивна статистика, кореляційний і регресійний аналізи) методи.

Наукова новизна отриманих результатів. В результаті проведення дослідження вперше:

- на підставі експертно-аналітичного вивчення наукової інформації надано порівняльну екотоксикологічну та токсиколого-гігієнічну оцінку нових гербіцидів амікарбазону і біциклопірону та фунгіциду підіфлуметофену та класифіковано усі досліджувані речовини за ступенем екотоксикологічної небезпечності у відповідності до міжнародних класифікацій та обидва гербіциди – за критеріями чинної в Україні гігієнічної класифікації пестицидів;

- за результатами розрахункових методів прогнозування шкідливого впливу пестицидів при їх надходженні в організм людини з питною водою, харчовими продуктами та атмосферним повітрям здійснено порівняльну оцінку потенційної небезпеки для здоров'я населення міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту в суміжні середовища в широкому діапазоні ґрунтово-кліматичних умов; спрогнозовано провідну ланку міграції досліджуваних речовин у системі «ґрунт – суміжні середовища»;

- визначено параметри персистентності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в ґрунті в ґрунтово-кліматичних умовах поліської, лісостепової, степової та сухостепової агрокліматичних зон України;

- здійснено оцінку потенційного екотоксикологічного ризику та ризику для здоров'я населення України внаслідок забруднення ґрунту, ґрунтових вод та поверхневих вод амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном.

- встановлено закономірності поведінки амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в системах «ґрунт – вода», «ґрунт – повітря», «ґрунт – рослина» в

різних, у тому числі екстремальних, ґрунтово-кліматичних умовах та визначено порогові концентрації досліджуваних речовин в ґрунті за водно-міграційним, повітряно-міграційним та транслокаційним показниками шкідливості;

- встановлено особливості впливу амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену на ферментативну (нітрифікуючу та фосфатазну) активність ґрунту та визначено порогову концентрацію досліджуваних пестицидів у ґрунті за загально-санітарною ознакою шкідливості;

- за результатами лабораторного експерименту визначено лімітуючу ланку при оцінці поведінки досліджуваних речовини у ґрунті, науково обґрунтовано медико-санітарний норматив у ґрунті та рекомендації щодо проведення гігієнічного моніторингу сучасних стійких пестицидів амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену.

Практичне значення отриманих результатів. На підставі результатів проведених досліджень:

- науково обґрунтовано медико-санітарні нормативи – гранично допустимі концентрації (ГДК) у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, які були затверджені Наказами Міністерства охорони здоров'я України від 28.05.2020 р. № 1276 та від 18.05.2021 № 961;

- розроблено аналітичні методи визначення амікарбазону та підіфлуметофену в повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді, ґрунті, та харчових продуктах з використанням високоефективної рідинної хроматографії, на основі яких були підготовлені та затверджені у чинному порядку методичні вказівки № 1527-2018, № 1528-2018, № 1529-2018, № 1530-2018, № 1685-2020, № 1686-2020, № 1687-2020, № 1709-2020;

- розроблено методику прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі та удосконалено методику розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті, що відображено в Інформаційних листах про нововведення в сфері охорони здоров'я № 13/1-2022 і № 13/2-2022.

Зазначені вище медико-санітарні нормативи та аналітичні методи визначення були використані при позитивному вирішенні питання щодо реєстрації та

застосування в Україні гербіцидів на основі амікарбазону і біциклопірону – Віжн, ВГ і Акурон Уно 200 SL, РК відповідно, та фунгіцидів на основі підіфлуметофену – Міравіс 200 SC, КС, Міравіс Прайм 400 SC, КС, Міравіс Дуо 200 SC, КС, Міравіс Нео 300 SE, SE, що знайшло відображення в «Державному реєстрі пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні».

Основні положення дисертаційної роботи впроваджено у науково-педагогічний процес Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова, Дніпровського державного медичного університету, Івано-Франківського національного медичного університету, Тернопільського національного медичного університету ім. І.Я. Горбачевського, науково-дослідну діяльність ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва НАМН України» (підтверджено вісьмома актами про впровадження).

Особистий внесок здобувача. Автором особисто:

- здійснено інформаційний пошук, складено огляд наукової літератури з предмету дослідження, сформульовано мету і завдання та розроблено дизайн дослідження;

- проведено систематизацію та аналіз даних друкованих та електронних джерел наукової інформації щодо фізико-хімічних, токсиколого-гігієнічних та екотоксикологічних характеристик амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену; здійснено порівняльну екотоксикологічну та токсиколого-гігієнічну оцінку та класифікацію за ступенем небезпечності досліджуваних пестицидів;

- розрахунковими методами оцінено потенційну небезпеку для здоров'я населення амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену при їх міграції з ґрунту в суміжні середовища в широкому діапазоні ґрунтово-кліматичних умов; спрогнозовано провідну ланку міграції досліджуваних речовин у системі «ґрунт – суміжні середовища»;

- за результатами натурних експериментів визначено параметри персистентності досліджуваних речовин у ґрунті та здійснено оцінку потенційного

екотоксикологічного ризику і ризику для здоров'я населення забруднення ґрунту, ґрунтових вод та поверхневих водойм в ґрунтово-кліматичних умовах України;

- проведено лабораторний експеримент та встановлено закономірності міграції з ґрунту в суміжні середовища та впливу на ферментативну активність ґрунту амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену; визначено їх порогові концентрації за чотирма ознаками шкідливості;

- встановлено лімітуючий показник шкідливості, науково обґрунтовано медико-санітарний норматив у ґрунті кожної з досліджуваних речовин та рекомендації щодо проведення гігієнічного моніторингу.

Автором взято участь у розробці аналітичних методів визначення амікарбазону та підіфлуметофену в повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді, ґрунті та харчових продуктах; в проведенні натурного експерименту з вивчення персистентності досліджуваних речовин у ґрунті в агрокліматичних умовах України; у визначенні залишкових кількостей досліджуваних речовин в пробах ґрунту, води, повітря та рослин з використанням високоефективної рідинної хроматографії.

Автором особисто проведено статистичну обробку, аналіз, узагальнення, інтерпретацію результатів дослідження та сформульовано висновки роботи.

Апробація матеріалів дисертації. Результати наукової роботи викладено та обговорено на міжнародному, державному та регіональному рівнях:

- на міжнародних науково-практичних конференціях: «Медична наука та практика: виклики і сьогодення» (Львів, 2020 р.), «Актуальні питання розвитку медичних наук у ХХІ ст.» (Львів, 2020 р.), «Медичні та фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень» (Одеса, 2020 р.), «Охорона та захист здоров'я людини в умовах сьогодення» (Київ, 2020 р.), «New trends and unresolved issues of preventive and clinical medicine» (Lublin, Poland, 2020), XIV Міжнародній науково-практичній конференції «Multidisciplinary research» (Більбао, Іспанія, 2020 р.), I Міжнародній науково-практичній конференції «Multidisziplinäre Forschung: Perspektiven, Probleme und Muster der Sammlung wissenschaftlicher Arbeiten «ΛΟΓΟΣ»» (Відень – Вінниця, 2021 р.), II Міжнародній науково-практичній

конференції «Débats scientifiques et orientations prospectives du développement scientifique» (Paris, FRA, 2021), I Міжнародній науково-практичній конференції «Scientific practice: modern and classical research methods» (Вінниця – Бостон, 2021 р.), IV Міжнародній науково-практичній конференції «Theoretical and practical aspects of modern scientific research» (Сеул – Вінниця, 2024 р.);

- на V Міжнародній науковій конференції «Theoretical and scientific bases of development of scientific thought» (Рим, Італія, 2021 р.);

- на VI Міжнародній науково-теоретичній конференції «Science of XXI century: development, main theories and achievements» (Гельсінкі, Республіка Фінляндія, 2024 р.);

- на науково-практичних конференціях з міжнародною участю: «Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини» (Київ, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024 рр.), «Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України (вісімнадцяті марзеєвські читання)» (Київ, 2022 р.), «Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України (дев'ятнадцяті марзеєвські читання)» (Київ, 2023 р.);

- на науково-практичних конференціях «Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України (сімнадцяті марзеєвські читання)» (Київ, 2021 р.), «Профілактична медицина України: проблеми та способи їх вирішення» (Харків, 2023 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 33 наукові роботи, в тому числі: 8 статей у фахових виданнях, затверджених МОН України, 1 стаття – у фаховому виданні за кордоном, з них 2 статті проіндексовано в базі даних Scopus та Web of Science; 22 тези у збірниках науково-практичних конференцій, з яких 8 – у виданнях за кордоном; 2 інформаційні листи, які підтвержені вісьмома актами про впровадження. Матеріали, які додатково відображають результати дисертації, представлені у 8 методичних вказівках з визначення пестицидів в об'єктах навколишнього середовища, сільськогосподарській сировині та харчових продуктах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу; 7 розділів, які містять аналітичний огляд літератури, програму, матеріали і методи дослідження, 4 розділи власних досліджень, аналіз та узагальнення результатів; висновків; 4 додатків та списку використаних джерел. Бібліографічний покажчик вміщує 199 джерел літератури, з яких кирилицею – 143, латиницею – 56. Дисертація написана державною мовою на 282 сторінках друкованого тексту; ілюстрована 60 таблицями та 12 рисунками.

РОЗДІЛ 1
ТОКСИКОЛОГО-ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА АМІКАРБАЗОНУ,
БІЦИКЛОПРОНУ ТА ПІДФЛУМЕТОФЕНУ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ
ЗАБРУДНЮВАЧІВ ҐРУНТУ ТА СУМІЖНИХ СЕРЕДОВИЩ
(аналітичний огляд літератури)

1.1 Роль ґрунту в міграції пестицидів в навколишньому середовищі та його вплив та здоров'я населення

Життя та здоров'я людей, як і інших представників біоти, залежать від умов навколишнього середовища. Запорукою нормального існування живих організмів, у тому числі людини, є наявність чистого повітря, води та ґрунту.

Ґрунт – верхній родючий горизонт природних екосистем, що виник у поверхневому шарі літосфери з материнської породи в результаті сукупного впливу клімату, рельєфу місцевості, рослинних і тваринних організмів, та забезпечує ріст та розвиток величезного біорізноманіття, у тому числі біомаси ґрунтових організмів [1, 28, 101]. У найфундаментальнішому розумінні ґрунт є основою життя на планеті Земля та, водночас, наслідком його існування. Як складова біосфери ґрунт знаходиться на межі взаємодії літосфери, атмосфери і гідросфери та формує так звану педосферу, або ґрунтовий покрив Землі [1, 101]. Серед глобальних функцій ґрунту – забезпечення постійної взаємодії великого геологічного і малого біологічного циклів речовин на нашій планеті, регулювання хімічного складу атмосфери і гідросфери, акумуляція активної органічної речовини та хімічної енергії, регулювання щільності життя на Землі завдяки динамічному відтворенню ґрунтової родючості [1, 101]. Ґрунт є невід'ємним компонентом природних екосистем або біогеоценозів [1]. В ньому відбуваються процеси міграції, трансформації та обмін як ендогенних, так й екзогенних хімічних речовин [26, 189].

Одним з найбільш очевидних внесків ґрунту у життя людини та суспільства у цілому є роль, яку він відіграє у забезпеченні населення їжею та кормами для свійських тварин [189]. Ґрунт, багатий на азот і органіку, є основним джерелом

поживних речовин для сільськогосподарських культур, чим забезпечує їх високу врожайність. З екологічної точки зору, потенційна продуктивність сільськогосподарських угідь значною мірою залежить від поєднання хімічного складу, фізичних характеристик ґрунту і клімату [189].

За даними Міністерства аграрної політики та продовольства України площі під урожай у 2022 р. на контрольованій Україною території склали 14 163,4 тис. га, що на 2 752,9 тис. га менше від показника минулого року (16 916,3 тис. га). Найбільшу площу (тис. га) займали: озима пшениця (6 500), соняшник (4 702,7), кукурудза (4 639,4), соя (1 212,6) та ячмінь (951,4) [23].

Для попередження значної втрати сільськогосподарської сировини через небажану рослинність, дефоліації, грибкові хвороби та різні групи шкідників людство протягом багатьох десятиліть використовує широкий асортимент ХЗЗР, які, з одного боку, забезпечують високу врожайність, а з іншого, будучи біоцидами, спроможні загрожувати корисним живим організмам та здоров'ю самої людини.

Пестициди (гербициди, фунгіциди, бактерициди, інсектициди тощо) є еволюційно новими та штучними речовинами і можуть бути небезпечними факторами, що впливають на здоров'я як окремої людини, так і популяції у цілому, через їх глобальне розповсюдження, екологічні взаємозв'язки та трофічні ланцюги, довготривалий вплив на населення, комбіновану дію з іншими ксенобіотиками та стійкість у навколишньому середовищі та організмі людини [121]. Основним шляхом надходження пестицидів в організм людини, яка не має професійного контакту з ХЗЗР, є пероральний з харчовими продуктами рослинного і тваринного походження (до (70–80) % від добового надходження) та питною водою (до 10 % від добового надходження) [170].

Вплив пестицидів на здоров'я населення вже давно викликає занепокоєння, і на те є вагомі причини. Дослідження показали, що всі люди, але особливо фермери та сільськогосподарські робітники, а серед непрофесійного контингенту – діти, вагітні жінки та люди похилого віку можуть зазнавати негативних наслідків для здоров'я від впливу пестицидів. Ці наслідки можуть включати гострі та хронічні отруєння, онкологічні захворювання, неврологічні пошкодження, пригнічення

імунної системи, шкоду репродуктивному здоров'ю чоловіків та жінок, а також шкідливий вплив на перебіг вагітності та розвиток плоду, зокрема вроджені дефекти [170]. Крім того, багато пестицидів завдають шкоди екосистемі, вбиваючи організми, які не вважаються шкідниками.

Згідно з переліком пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні, у 2022 р. загалом зареєстровано 2023 препарати (з них комбінованих – 655): гербіцидів – 1070 (299), інсектицидів та акарицидів – 333 (112), фунгіцидів – 512 (244), десикантів – 57 (0). У порівнянні з 2010 р. у 2022 р. використання ХЗЗР в Україні значно зросло, і немає жодних ознак того, що ця тенденція сповільниться. Про це свідчать темпи зростання (на 158,26 %) кількості дозволених до використання пестицидів [18, 34].

Напрямок розв'язання окресленої проблеми визначено у законі України «Про пестициди і агрохімікати» (№ 86/95-ВР від 02.03.1995), в якому основним принципом державної політики при поводженні з пестицидами визнано пріоритетність збереження здоров'я людини і охорони навколишнього природного середовища по відношенню до економічного ефекту від їх застосування [118]. Законом передбачено, що усі ХЗЗР підлягають обов'язковій державній реєстрації, якій передують державні випробування з метою біологічної, токсиколого-гігієнічної та екологічної оцінки і розроблення регламентів їх застосування, у тому числі медико-санітарних, які мають гарантувати безпечність для здоров'я як сільськогосподарських працівників, так і населення в цілому.

Провідне місце в процесах міграції ХЗЗР у довкіллі займає ґрунт. Загалом площа сільськогосподарських земель в Україні (42,7 млн. га) становить 70 % її території та у розрахунку на одну особу є найбільшою серед європейських країн. До того ж площа чорноземів в Україні сягає 17,4 млн. га, що становить близько 8 % світових запасів [35]. Сільське господарство відіграє важливу соціально-економічну роль, тому для захисту виробництва сільськогосподарської сировини та покращення її якості широко застосовують пестициди. Серед різних за призначенням класів пестицидів найбільший відсоток застосування припадає на гербіциди (49%), за ними йдуть фунгіциди і бактерициди (27%) та інсектициди (19%) [174].

Потенційна небезпечність ХЗЗР для здоров'я населення та навколишнього середовища пов'язана, з одного боку, з їх токсичними властивостями, з іншого – з їх поведінкою у довкіллі, а саме зі стійкістю та міграційною здатністю. Зазначене знайшло відображення у чинній в Україні гігієнічній класифікації пестицидів за ступенем небезпечності (ДСанПіН 8.8.1.2.002-98), яка враховує 12 токсикологічних критеріїв та 5 критеріїв, що відображають долю речовини у навколишньому середовищі [108].

Основним місцем максимального нагромадження пестицидів та, водночас, їх трансформації та детоксикації є ґрунт. Відомо, що пестициди певних хімічних класів спроможні зберігатися та накопичуватися у ґрунті протягом тривалого часу, інтенсивно мігрувати у контактуючі з ґрунтом середовища (атмосферне повітря, товарні частини сільськогосподарських рослин, підземні води та поверхневі водойми) і, врешті-решт, надходити в організм людини переважно з харчовими продуктами та питною водою, меншою мірою – інгаляційно з атмосферним повітрям, зумовлюючи опосередкований вплив забрудненого ґрунту на організм людини [26, 28]. Розуміння долі (стабільності, мобільності, розподілу, деградації, перетворення тощо) пестициду в ґрунті є критично важливим для оцінки ризиків для здоров'я населення, що пов'язані із застосуванням ХЗЗР [140].

Одним з негативних наслідків регулярного використання стійких пестицидів на сільськогосподарських угіддях є забруднення поверхневих та ґрунтових вод. Пестициди потрапляють у річкові системи шляхом вимивання з ґрунту під час атмосферних опадів, зрошування та поверхневого стоку з оброблених ХЗЗР територій; випадають внаслідок седиментації або вимивання опадами з атмосферного повітря, яке забруднюється при застосуванні внаслідок дрейфу аерозолі або випаровування; надходять разом з часточками ґрунту при його водній та/або вітровій ерозії [142]. За результатами моніторингу встановлено, що у поверхневі водойми надходить менше 2 % від загальної кількості гербіцидів, що були застосовані у зоні великих водозборів [162]. Зокрема, в 12-тирічних дослідженнях у семи сільськогосподарських вододілах США визначено, що 1 %

застосованого метолахлору переносився до поверхневих вод, 1 % проникав до ненасиченої зони ґрунтової води та <0,02 % досягли ґрунтових вод [186].

Забруднення підземних вод є результатом вилуговування, тобто вимивання з ґрунту розчинених у воді речовин внаслідок фільтрації через відносно великі канали та порожнини (так званий переважний потік) і через дрібні пори (матричний потік) ґрунту. Швидкість руху пестициду загальмовується внаслідок сорбції частинками ґрунту (глинисті ґрунти мають вищу знатність до сорбції, ніж піщані; високий вміст у ґрунті органічної речовини посилює сорбцію), або мікробної деградації. Чим ближче до поверхні залягають ґрунтові води, тим більша ймовірність їх забруднення [142].

Проте надзвичайно важливе значення має й фізико-хімічна структура діючої речовини ХЗЗР, оскільки вона визначає її розчинність у воді, схильність до адсорбції та стійкість у ґрунті, що є важливим для прогнозування поведінки речовини у ґрунті. Пестициди з високою розчинністю у воді, низькою схильністю до адсорбції і тривалою стійкістю мають найбільший потенціал потрапляння у воду [140, 158, 174].

Загалом, ймовірність та рівні забруднення поверхневих та підземних вод пестицидами залежать від: типу і властивостей ґрунту на ділянці застосування ХЗЗР; властивостей препаратів та їх діючих речовин; погодних умов (зокрема, наявність опадів); гідравлічного навантаження на ґрунт; способу вирощування сільськогосподарських культур [148, 163].

Вимивання пестицидів через ґрунти, безсумнівно, є найважливішим шляхом, яким ці хімічні речовини переміщуються у вертикальному та горизонтальному напрямках, потрапляючи у ґрунтові води та поверхневі водойми. Накопичення їх залишків у ґрунті, в підземних водах та поверхневих водоймах залежить від складної взаємодії чинників: ґрунтових та клімато-погодних умов (механічний склад, рН, вміст гумусу у ґрунті, його температура та вологість, інсоляція, наявність атмосферних опадів), хімічної будови та фізико-хімічних властивостей речовини (молекулярна структура, полярність, поляризованість, розподіл заряду, розчинність у воді). Зокрема, на персистентність пестицидів у ґрунті впливає адсорбція їх

ґрунтовими колоїдами, гідролітична стійкість, фотолітична деградація, мікробіологічна деструкція тощо [26, 106, 185].

1.2 Поведінка амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в довкіллі

Амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен – сучасні пестициди, які були вперше зареєстровані у США у 2005 р. [177], 2014 р. [178] та 2016 р. [179] відповідно. Амікарбазон та біциклопірон є гербіцидами з хімічних класів триазолонів та трикетонів відповідно; підіфлуметофен належить до піразолкарбоксамідних фунгіцидів [177–179].

З гігієнічної та екологічної точки зору потенційна небезпека застосування зазначених речовин, як й інших пестицидів, тісно пов'язана з особливостями їхньої поведінки в навколишньому середовищі та їх впливом на тваринний та рослинний світ, а саме дику природу, свійських тварин, сільськогосподарські культури, водні організми, автохтонну мікрофлору відкритих водойм та ґрунту, оскільки за своєю природою вони володіють токсичністю. Дуже важливо знати процеси, внаслідок яких відбувається розкладання пестициду, щоб визначити, чи буде він накопичуватися у ґрунті та/або потрапляти у суміжні середовища, зокрема ґрунтові води, поверхневі водойми, і як довго він буде зберігатися в обох випадках [140, 174].

Одним з найважливіших критеріїв, які визначають потенційну небезпеку пестициду для навколишнього середовища та здоров'я населення, є персистентність речовини у довкіллі.

Амікарбазон за стабільністю у ґрунті є помірно стійким і дуже рухливим, що робить можливим вимивання цієї сполуки в нижні горизонти ґрунту і ґрунтові води [144]. За даними Австралійського управління пестицидів і ветеринарної медицини (Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, APVMA) період напіврозпаду (DT_{50}) в аеробних ґрунтах становить: в лабораторних умовах – (14–87) діб [183], в польових умовах – (18–30) діб, а на ділянках цукрового очерету в Австралії – навіть (4–18) діб [183]. За даними дослідження Агенції з охорони довкілля США (Environmental Protection Agency; EPA, US EPA) [144], що були

проведені лише для одного типу ґрунту, DT_{50} дорівнює 87 діб в лабораторних та (19–29) діб – в польових умовах. З бази даних пестицидів PPDB (Pesticide Properties DataBase), яка розроблена та керована Відділом досліджень сільського господарства та навколишнього середовища (Agriculture and Environment Research Unit, AERU) Університету Хартфордшира (Англія), DT_{50} становить (15–87) діб та (18–87) діб, відповідно в лабораторних та польових дослідженнях [177]. Основним шляхом руйнації речовини у ґрунті визнають біодеградацію, тобто руйнування внаслідок дії живих організмів ґрунту, переважно бактерій, грибів, актиноміцетів та найпростіших. Очікують, що деградація амікарбазону відбуватиметься швидше в лужних ґрунтах через можливий додатковий внесок гідролізу, тоді як фотоліз не вважають важливим шляхом деградації у ґрунті [183].

Аеробна деградація біциклопірону в лабораторних умовах була дуже варіабельною – від 19,8 діб (легко розкладається) до екстрапольованого значення 434 доби (дуже слабо розкладається) [182]. У 3-х дослідженнях на 13 різних типах ґрунтів США за внесення 0,267 мг діючої речовини (ДР) на 1 кг сухого ґрунту, що відповідало 200 г ДР на 1 га, значення DT_{50} біциклопірону, яке було розраховане за допомогою лінійного регресійного аналізу, становило: у глинистому суглинку – 108 діб, у суглинку – 20,5 та 59 діб, у піщано-глинистому суглинку – 59,3 та 68,4 доби, у піщаному суглинку – 335 та 357 діб, у суглинистому піску – 19,8; 141 та 331 добу, у мулистій глині – 89 діб, у мулисто-глинистому суглинку – 159 діб, у мулистому суглинку – 153,2 доби [168]³. В 4 репрезентативних бразильських ґрунтах DT_{50} біциклопірону коливався від 82 до 433 діб, в 7 різних типах європейських ґрунтів – від 59,2 до 372 діб [168]. За даними PPDB типове значення DT_{50} біциклопірону у ґрунті в аеробних лабораторних умовах становить 213,2 доби [178].

Основний метаболіт біциклопірону, який утворюється у ґрунті – 2-(2-метоксиетоксиметил)-6-трифлуорометил-нікотинова кислота, в аеробних лабораторних умовах є нестійким: в 4 різних типах ґрунтів DT_{50} становив від 4,1 до 9,1 доби [168].

Руйнація біциклопірону прискорюється під впливом ультрафіолетових (УФ)

³ У зазначених дослідженнях класифікація ґрунтів за гранулометричним складом наведена згідно з трикутником Ферре [174].

променів та вологи: DT_{50} внаслідок фотолізу становив приблизно 58 і 25 днів у сухому та вологому ґрунті відповідно [168]. Також досліджено фотоліз речовини у 3 типах ґрунтів США за умов їх зволоження. За постійного УФ опромінення значення DT_{50} біциклопірону коливалися від 2,0 до 5,7 діб, що з поправкою на еквівалент літніх днів на $(30-50)^\circ$ північної широти відповідає значенням DT_{50} в межах від 3,9 до 11,0 днів [168]. У польових умовах, ймовірно, саме фотоліз зробив значний внесок у деградацію речовини: значення DT_{50} варіювало у діапазоні від 1,7 до 36 діб [182].

Період напіврозпаду підіфлуметофену в лабораторних умовах у різних типах ґрунтів коливався у широкому діапазоні (від 84 [184] до 4170 діб [179]). За даними APVMA DT_{50} становить від 398 до 1690 діб [181]. За даними US EPA DT_{50} дорівнює від 398 до 2380 діб, DT_{90} – від 1320 до 7640 діб [152]. Згідно з інформацією PPDB ДР повільно розкладається в аеробних ґрунтах з DT_{50} від 469 до 4170 діб [179]. Повільна деградація також спостерігалася в анаеробних умовах (DT_{50} від 313 до 1970 діб) [152]. Не було виявлено чіткого зв'язку між періодом напіврозпаду та типом ґрунту, його рН, ємністю катіонного обміну. При дослідженні фотолітичної деградації підіфлуметофену у ґрунті було виявлено, що речовина швидше розкладається під впливом світла, ніж у темряві: DT_{50} при опроміненні становив (77–197) діб проти (369–1000) діб у темних контролях [152, 181]. Польові дослідження стабільності підіфлуметофену у ґрунті проводили у шести регіонах на півночі та півдні Європи. Значення DT_{50} речовини коливалися від 29 до 8540 діб, DT_{90} – від 1820 до більше, як 10 000 діб [152, 154].

Згідно з дослідженнями адсорбції/десорбції та вилуговування встановлено, що амікарбазон в лабораторних експериментах дуже рухливий: коефіцієнт сорбції, нормалізований на вміст органічного вуглецю в ґрунті, (K_{oc}) становить (16,7–37,0) мл/г [144], за PPDB – (23–44) мл/г [177].

Виявлено, що біциклопірон у більшості (17 з 23) протестованих ґрунтів має дуже високу рухомість (K_{oc} становить до 50 мл/г), найнижче значення K_{oc} – 6 мл/г; у трьох інших ґрунтах він мав високу (K_{oc} 50–150 мл/г), а в решті трьох – середню (K_{oc} 150–500 мл/г) рухомість. Кореляція між органічним вуглецем і адсорбцією була

незначною ($r = 0,11$). У дослідженнях, де біциклопірон застосовувався щорічно, спостерігали зростання частоти виявлення та підвищення концентрації біциклопірону в підземних водах [182].

Підіфлуметофен класифікували як таку речовину, що має низьку або незначну потенційну рухливість у ґрунті [152, 181]. K_{oc} підіфлуметофену в ґрунтах коливається від 1949 мл/г до 3808 мл/г [181]. Речовина відносно сильно адсорбувалася ґрунтом зі значеннями константи Фрейндліха K_{foc} від 1165 до 2206 мл/г (середнє геометричне значення – 1706 мл/г). Немає жодних ознак зв'язку між адсорбцією підіфлуметофену ґрунтом та рН ґрунту [152, 154].

Амікарбазон є відносно стабільним у водних системах. Період напіврозпаду у товщі воді (T_{50}) становить 116 діб. У системі «вода – осад» 34% амікарбазону, який потрапляє у воду, розподіляється в осад, де і залишається [183]. T_{50} внаслідок гідролізу становить 64 доби при 20 °С і рН 7, внаслідок фотолізу – 60 діб при рН 7 [177].

Біциклопірон дуже повільно розкладається в аеробних та анаеробних системах «вода – осад» з екстрапольованим періодом напіврозпаду в аеробних системах 681 доба [182] та є стабільним до гідролізу, T_{50} становить більше 1 року при 25 °С і рН 4–9 [168].

Очікується, що підіфлуметофен повільно розкладається у воді внаслідок прямого (89 діб [179, 181], 93 дні [154]) та непрямого (33 дні [181], 35 діб [154]) фотолізу. Мікробна деградація шляхом аеробної мінералізації у воді відбувається повільніше, ніж руйнація шляхом фотолізу, з періодами напіврозпаду від 637 діб до понад 1000 діб при інкубації у темряві та від 402 до 662 діб при інкубації в умовах «12 годин світло та 12 годин темрява» [154].

При вивченні гідролітичної деградації підіфлуметофен виявився стабільним за рН 4, 7 і 9 при 20 °С [154, 179, 181]. В лабораторних дослідженнях при внесенні в системи «вода – осад» підіфлуметофен переважно розподілявся в осад. Період напіврозпаду речовини в зазначених системах становив від 221 до 252 діб та від 152 до 163 діб в аеробних та анаеробних умовах, відповідно [181]; за інформацією з бази PPDB значення T_{50} у системі «вода – осад» дорівнювало 662 дням [179].

Основними характеристиками, які визначають можливість міграції пестицидів з ґрунту в повітря, є тиск насиченої пари та константа закону Генрі, яка є мірою летючості речовини з розбавлених водних розчинів, що близько до стану пестициду в реальних умовах застосування у сільському господарстві. Встановлено, що всі три досліджувані речовини є нелеткими на підставі обох зазначених показників. Так, тиск пари і константи Генрі становлять: амікарбазону – $3,0 \times 10^{-6}$ Па при 25 °С ($1,3 \times 10^{-6}$ Па при 20 °С) та $6,8 \times 10^{-8}$ Па·м³·моль⁻¹ при 20 °С відповідно [183]; біциклопірону – $5,0 \times 10^{-3}$ мПа при 20 °С та $1,7 \times 10^{-8}$ Па·м³·моль⁻¹ при 25 °С [178]; підіфлуметофену – $1,84 \times 10^{-4}$ мПа (20 °С) та $1,51 \times 10^{-7}$ Па·м³·моль⁻¹ (25 °С) відповідно [179].

1.3 Оцінка екотоксикологічної небезпечності досліджуваних пестицидів

Серед хімічних речовин, які синтезуються та використовуються людством, пестициди займають особливе місце, оскільки призначені для знищення та обмеження розвитку шкідливих живих організмів – бур'янів, фітопатогенів, комах та гризунів. Пестициди за призначенням є біоцидами, і це зумовлює їх потенційну небезпечність й для численних видів корисної флори та фауни.

За механізмом дії на шкідливі організми гербіциди амікарбазон та біциклопірон належать до інгібіторів фотосинтезу та 4-гідроксифенілспіруватдіоксигенази рослин відповідно, фунгіцид підіфлуметофен – до інгібіторів сукцинатдегідрогенази фітопатогенів [177–179]. Обидва гербіциди рекомендовані для захисту посівів кукурудзи; для інших сільськогосподарських культур вони фітотоксичні. Препарати на основі підіфлуметофену запропоновані для боротьби із хворобами широкого спектру сільськогосподарських культур: хлібних зернових (пшениці та ячменю озимих та ярих), зернобобових (соя), овочевих (картопля, капуста, морква, цибуля, огірки і томати відкритого та закритого ґрунту), баштанних (кавуни, дині), ягідних (полуниця, виноград), та багаторічних насаджень (яблуневих, персикових та черешневих садів) [34].

При оцінці небезпечності пестицидів для ссавців модельним видом тварин є щури, оціночним критерієм – середня смертельна доза (LD_{50}) при введенні у шлунок, за якою пестициди поділяють на надзвичайно токсичні (I клас небезпечності, $LD_{50} \leq 5$ мг/кг), дуже високотоксичні (II клас, $> 5 - 50$), високотоксичні (III клас, $> 50 - 300$), середньотоксичні (IV клас, $> 300 - 2000$), слаботоксичні (V клас, $> 2000 - 5000$) та практично нетоксичні (> 5000) [192].

Встановлено (табл. 1.1), що амікарбазон є середньотоксичним (IV клас), біциклопірон та підіфлуметофен – практично нетоксичні для ссавців.

Таблиця 1.1

Параметри токсичності досліджуваних пестицидів для наземних організмів

Діюча речовина	Джерело інформації	Ссавці, LD_{50} , мг/кг	Птахи, LD_{50} , мг/кг	Медоносні бджоли, LD_{50} , мкг/бджолу	Дощові черви, LC_{50} , мг/кг
Амікарбазон	[177]	1015	1965	–	–
	[183]	≈ 1200	> 2000	> 200	931
Біциклопірон	[178]	> 5000	–	780	–
	[182]	> 5000	1206	> 200	> 1000
Підіфлуметофен	[179]	–	3776	–	> 1000
	[181]	> 5000	–	> 100	–
	[154]	> 5000	3776	–	–

Примітка. Знак «–» означає відсутність інформації.

Небезпечність ХЗЗР оцінюють: для птахів – за LD_{50} для представницького тестового виду – віргінської перепелиці (*Colinus virginianus*) [151]; для корисних комах – за контактною токсичністю для тестового виду – медоносних бджіл (*Apis mellifera*) [151]; для ґрунтової мезофауни – за середньою смертельною концентрацією (LC_{50}) для тестового виду – дощових червів (*Eisenia foetida*) [191]. За гострою токсичністю для птахів, бджіл та дощових червів пестициди поділяють на 5 класів токсичності і 3 класи небезпечності (табл. 1.2).

Класифікація пестицидів за гострою токсичністю для птахів [151],
медоносних бджіл [151]; дощових черв'яків [191] та водних організмів [159]

Клас небезпечності	Клас токсичності	Птахи, LD ₅₀ , мг/кг	Медоносні бджоли, LD ₅₀ , мкг/бджолу	Дощові черви, LC ₅₀ , мг/кг	Водні організми, LC ₅₀ /EC ₅₀ , мг/дм ³
I	Надзвичайно токсичні	≤ 10	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1
	Високотоксичні	> 10–50	> 0,1–1	> 1–10	> 0,1–1
II	Середньотоксичні	> 50–500	> 1–10	> 10–100	> 1–10
III	Слаботоксичні	> 500–2000	> 10–100	> 100–1000	> 10–100
Не класифікується	Практично нетоксичні	> 2000	> 100	> 1000	> 100

Дані, представлені у табл. 1.1, дозволяють віднести амікарбазон та біциклопірон за гострою токсичністю для птахів до слаботоксичних (III клас), підіфлуметофен – до практично нетоксичних пестицидів. Усі досліджувані речовини за контактною токсичністю для бджіл є практично нетоксичними. Для ґрунтової мезофауни амікарбазон є слаботоксичним (III клас), підіфлуметофен та біциклопірон – практично нетоксичними пестицидами.

Небезпечність досліджуваних пестицидів для водних організмів оцінена за гострою токсичністю [159]. Як критерії, використані: для риб – LC₅₀ при 96-годинному впливі для райдужної форелі (*Oncorhynchus mykiss*); для безхребетних – концентрація, що пригнічує ріст *Daphnia magna* на 50 % (EC₅₀) за 48 годин; для водоростей – EC₅₀ для зелених водоростей (*Pseudokirchneriella subcapitata*) при 72- або 96-годинній дії; для вищих водяних рослин (ВВР) – концентрація, що пригнічує ріст біомаси ряски горбатої (*Lemna gibba*) на 50 % (EC₅₀) за 7 діб. Класифікація наведена в табл. 1.2.

Встановлено (табл. 1.3), що фунгіцид підіфлуметофен є найтоксичнішим для риб та безхребетних (І клас небезпечності); біциклопірон – слаботоксичний (ІІІ клас); амікарбазон для безхребетних – слаботоксичний (ІІІ клас), для риб – практично нетоксичний. Водночас для водоростей та ВВР небезпечнішими є гербіциди: амікарбазон – надзвичайно токсичний для водоростей та високотоксичний для ВВР (І клас); біциклопірон – надзвичайно токсичний для ВВР (І клас) та середньотоксичний (ІІ клас) для найчутливіших водоростей; підіфлуметофен – середньотоксичний (ІІ клас) і для водоростей, і для ВВР.

Таблиця 1.3

Параметри токсичності досліджуваних пестицидів для водних організмів

Діюча речовина	Джерело інформації	Риби, LC ₅₀ , мг/л	Безхребетні, EC ₅₀ , мг/л	Водорості, EC ₅₀ , мг/л	Вищі рослини, EC ₅₀ , мг/л
Амікарбазон	[177]	> 120	> 40,8	–	0,21
	[183]	> 100	41	0,035	–
Біциклопірон	[178]	46,9	46,7	–	0,013
	[182]	93	>93,3	5,9–94,8	0,073
Підіфлуметофен	[179]	0,18	0,42	> 5,9	> 6,3
	[181]	0,18	<1	–	–
	[154]	0,18–0,66	0,42–4,65	1,5 – > 5,9	> 6,3

Примітка. Знак «–» означає відсутність інформації.

Важливою характеристикою пестициду з еколого-гігієнічних позицій є здатність поглинатися живими організмами із оточуючого середовища, яку оцінюють за коефіцієнтом біоаккумуляції (BCF – Bio-concentration factor). Останній являє собою відношення концентрації речовини в організмі до її концентрації назовні та визначається переважно для біоти водойм. Здатність до біоаккумуляції нових пестицидів, для яких ще не встановлено BCF, можна опосередковано оцінити за десятичним логарифмом коефіцієнту розподілу н-октанол-вода (log P). Якщо log P < 2,7, то пестициду притаманний низький рівень біоаккумуляції, тобто існує

низька ймовірність перетинання речовиною біологічних мембран, тому її прямий чи опосередкований вплив на водні організми є мало ймовірним. Про помірний рівень біоаккумуляції свідчить $\log P$ в межах 2,7–3; про високий – $\log P > 3,0$ [180]. Виходячи з наведеного амікарбазону ($\log P = 1,23$ [177]) та біциклопірону ($\log P = -1,2$ [178]) притаманний низький рівень біоаккумуляції, підіфлуметофену ($\log P = 3,8$ [179]) – високий. Можливо, саме високий рівень біоаккумуляції (висока ліпофільність) є однією з передумов високої токсичності підіфлуметофену для риб та безхребетних.

1.4 Токсичні властивості амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену як критерії їх небезпечності для здоров'я людини

Токсичність розглядається як здатність хімічних речовин впливати на біологічні системи немеханічним шляхом та спричиняти їх ушкодження, захворювання або загибель. Речовини суттєво відрізняються за токсичністю, яка залежить від їх фізичних та хімічних властивостей, шляхів і швидкості потрапляння в організм, віку та статі організму, та проявляється тільки у процесі взаємодії хімічної речовини та біосистеми [95].

Токсичність пестициду, як його здатність при дії на організм в певній кількості порушувати нормальну життєдіяльність, зумовлює небезпечність ХЗЗР для здоров'я людини в реальних умовах виробництва та використання у сільському господарстві [108].

Амікарбазон має низьку гостру пероральну і шкірну та помірну гостру інгаляційну токсичність: LD_{50} при введенні в шлунок щурів становить самців – 2050 мг/кг, самиць – 1015 мг/кг [171], при нанесенні на шкіру – за даними [177] перевищує 2000 мг/кг, за даними [171] – більша за 5000 мг/кг; LC_{50} при інгаляційному надходженні за даними [171] перевищує 2030 мг/м³, за даними [177] дорівнює 2240 мг/м³. Речовина не подразнює шкіру кролів, спричинює незначне, минує (зникало на 7-й день після впливу) подразнення очей кролів та не є шкірним сенсibilізатором у тесті Бюхлера на мурчаках [144, 183].

Радіоактивно мічений амікарбазон після одноразового перорального введення щурам легко всмоктується, інтенсивно метаболізується та швидко виводиться: біля 91 % введеної дози протягом 24 годин [183] та 95 % протягом 72 годин [144] переважно з сечею; з фекаліями – лише близько 27 % введеної дози [144, 183]. Рівень радіоактивності в органах і тканинах був загалом дуже низьким і становив менше 1 % від загальної введеної дози. Основними шляхами детоксикації амікарбазону в організмі є 1) кон'югація з глюкуроною кислотою з утворенням N-глюкуроніду, який виводиться переважно з фекаліями, та 2) дезамінування і подальше окислення з утворенням різноманітних гідроксильованих метаболітів, які потім виводяться із сечею [183].

У підгострому (21 день) експерименті на щурах амікарбазон не викликав побічних ефектів за кризьшкірного надходження у найвищій дослідженій дозі 1000 мг/кг маси тіла (м.т.) на добу. У субхронічному (13 тижнів) досліді на собаках за надходження речовини з кормом у дозі 30 мг/кг м.т. на добу і вище спостерігали холестази у печінці. Підвищення рівня циркулюючої жовчної кислоти та холестерину також фіксували в однорічному дослідженні на собаках при подібній дозі [183]; NOAEL (No Observed Adverse Effect Level – рівень дії, при якому відсутній шкідливий ефект) встановлено на рівні 2,5 і 2,3 мг/кг м.т. на добу відповідно для самців і самок на підставі підвищення абсолютної та відносної маси печінки та зміни деяких біохімічних показників за дії вищих доз [144].

В експериментах на щурах при надходженні амікарбазону з кормом у дозі 70 мг/кг м.т. на добу рівні тироксину (Т₄) і трийодтироніну (Т₃) у сироватці крові були підвищені у тварин обох статей; тиреотропний гормон (ТТГ) був знижений у самців, але не змінювався у самок. Дозозалежне збільшення частоти гіперплазії фолікулярних клітин щитоподібної залози (ЩЗ) спостерігали у щурів обох статей при надходженні у двох вищих дозах: 200 і 400 мг/кг м.т. на добу. У печінці щурів була дозозалежно підвищена активність уридин-глюкуронозилтрансферази – основного ферменту метаболізму та виведення гормонів ЩЗ у гризунів (щурів і мишей). У спеціальних дослідженнях було встановлено, що амікарбазон безпосередньо не впливає на функціональний стан ЩЗ та гіпофіза, і що зміни в

рівнях циркулюючих гормонів, швидше за все, були опосередковані посиленням їх метаболізму в печінці та екскреції з жовчу. Підвищена екскреція тиреоїдних гормонів спонукає фолікулярні клітини ЩЗ їх виробляти, що призводить до гіперплазії [144, 183]. Подібний механізм, який зумовлений індукуванням печінкових ферментів, що призводить до посилення метаболізму тиреоїдних гормонів, сталої стимуляції ЩЗ ТТГ, гіпертрофії та гіперплазії її фолікулярного епітелію, притаманний багатьом пестицидам, в тому числі й інгібіторам 4-гідроксифенілпіруватдіоксигенази (4-ГФПД) [5, 6], до яких належить зокрема й трикетоновий гербіцид біциклопірон, та інгібіторам сукцинатдегідрогенази (іСДГ), зокрема піразолкарбоксамідам [4, 7], до яких належить й фунгіцид підіфлуметофен.

У 13-тижневому експерименті у щурів спостерігали збільшення загального білка у сироватці крові та різке зниження приросту маси тіла без змін у споживанні корму. Останні ефекти реєстрували й у хронічному (2 роки) досліді на щурах та 2-х дослідженнях репродуктивної токсичності на щурах, однак, не в експериментах на собаках, можливо, через відсутність у них тиреотоксикозу. Оскільки гіперплазія фолікулярних клітин ЩЗ є характерною для гризунів і відсутня пряма кореляція між захворюваннями ЩЗ щурів і людини, вплив амікарбазону на ЩЗ щурів може бути незначущим для оцінки ризику для здоров'я людини [144, 183].

В дослідженні хронічної токсичності амікарбазону на мишах, на думку експертів APVMA, NOAEL не вдалося встановити через підвищену частоту гепатоцелюлярної гіпертрофії при найнижчій випробуваній дозі (16 і 18 мг/кг м.т. на добу відповідно у самців і самок) [183]. У той же час фахівці US EPA вважають, що NOAEL 244,7 і 275,0 мг/кг м.т. на добу на підставі зниження маси тіла та приросту маси тіла у мишей обох статей, субклінічної анемії та гемосидерозу селезінки у самців при застосуванні більш високих доз [144]. У хронічному досліді на щурах встановлено найнижчий NOAEL – 2,3 і 2,7 мг/кг м.т. на добу відповідно для самців і самок на основі зниження маси тіла у самиць, приросту маси тіла тварин обох статей, підвищення рівня холестерину в сироватці крові та збільшення маси печінки при застосуванні більш високих доз [144, 183].

Амікарбазон не проявив генотоксичності в ряді стандартизованих тестів *in vitro* та *in vivo*; в дослідженому діапазоні доз не був канцерогенним для щурів і мишей, не спричинив тератогенних ефектів у щурів і кролів та не впливав на репродуктивні параметри щурів [144, 183].

При вивченні нейротоксичності на щурах встановлено NOAEL 10 мг/кг м.т. на основі наявності ознак седатції, слиновиділення та птозу при дозах 20 мг/кг м.т. та вище протягом 20 хвилин після перорального введення амікарбазону [183].

Біциклопірон має низьку гостру пероральну та перкутанну токсичність: LD₅₀ в обох експериментах перевищила 5000 мг/кг м.т., летальних випадків серед тварин не зареєстровано. При вивченні гострої (затруєння впродовж 4 годин) інгаляційної токсичності летальних випадків серед піддослідних щурів також не зафіксовано, LC₅₀ >5,2 мг/л. У кроликів речовина викликала незначне подразнення очей, але не спричинила подразнення шкіри. Біциклопірон не був шкірним сенсibiliзатором у мишей в тесті локального лімфатичного вузла (Local Lymph Node Assay, LLNA) [168, 178, 182].

У щурів після перорального надходження біциклопірон швидко всмоктувався, максимальна концентрація в плазмі досягалася через 1–3 години. Середнє значення поглинання через 48 годин становило у самців та самиць відповідно: за малої дози – 83 % і 87 %, за високої дози – 86 % і 90 %. Більша частина введеної дози виводилася у вигляді незміненої речовини в перші 24 години переважно нирками; виведення з калом становило у самців та самиць відповідно: за малої дози – 27 % і 5 %, за високої дози – 23% і 6% [182].

Біциклопірон погано розподілявся в тканинах; найвищі концентрації реєстрували в печінці та нирках; за повторного введення протягом 28 днів поспіль накопичення у тканинах не спостерігали [182]. Біотрансформація біциклопірону в організмі щурів, лактуючих кіз та курок-несучок відбувалася за рахунок схожих метаболічних процесів: O-деметилування, окислення в одному чи декількох положеннях біциклооктенового кільця, розщеплення містка між біциклооктеновим та піридиновим кільцями та кон'югації [168].

У собак в експериментах тривалістю 28 днів і 52 тижні основним ефектом після перорального введення біциклопірону було підвищення рівня в плазмі крові тирозину. Такий ефект спостерігали й у щурів в 14-денних і 28-денних дослідженнях [182].

В хронічних експериментах при пероральному надходженні біциклопірону найбільш чутливим видом тварин виявилися щури, найменш чутливим – миші. У щурів хронічне (протягом 2 років) пероральне введення біциклопірону призводило до збільшення маси нирок, зміни хімічного складу сечі, хронічного прогресування нефропатії у самців, гіпертрофії фолікулів ЩЗ у самців, помутніння та пошкодження рогівки (неоваскуляризація), зниження маси тіла, або її збільшення при високих дозах. Помутніння рогівки також спостерігали у собак, але не у мишей [182]. NOAEL для щурів самців та самиць встановлено на рівні 0,28 і 0,35 мг/кг м.т. на добу відповідно [182].

Вплив біциклопірону на ЩЗ проявлявся збільшенням частоти фокальної гіпертрофії клітин у самців щурів, які отримували речовину з кормом протягом 52 тижнів в дозах 28,8 мг/кг м.т. на добу і більше. Зазначені зміни разом з підвищенням частоти фокальної фолікулярноклітинної гіперплазії реєстрували при збільшенні тривалості експозиції до 104 тижнів. У той же час встановлено, що біциклопірон не був інгібітором активності тиреоїдної пероксидази щурів *in vitro*. У самців щурів в дослідях *in vivo* біциклопірон призводив до підвищення рівня тирозину, зниження T_3 і T_4 , гіпертрофії фолікулярних клітин ЩЗ, збільшення маси печінки, гепатоцелюлярної центрілобулярної гіпертрофії та підвищення печінкової активності уридин-глюкуронозилтрансферази. Тобто було доведено, що біциклопірон впливає на метаболізм тиреоїдних гормонів і що щури є більш сприйнятливими до таких порушень ЩЗ, ніж люди [182].

Загальноновизнано, що підвищений рівень тирозину у щурів є прямим наслідком гальмування 4-ГФПД, а ефекти на очі, які виникають після впливу інгібіторів 4-ГФПД, пов'язані з підвищенням вмісту тирозину [6, 50]. Збільшення випадків кератиту рогівки та регенеративної гіперплазії у щурів після хронічного впливу біциклопірону не залежить від дози, але відбувається паралельно з підвищенням

рівнів тирозину у крові, які є максимальними при концентраціях біциклопірону у кормі ≥ 500 ppm. Зазначене спостерігали й за дії інших гербіцидів з класу інгібіторів 4-ГФПД [6, 50]. Миші, як правило, були менш чутливими до дії таких гербіцидів; ушкодження очей у мишей не виявляли до граничної дози 1000 мг/кг м.т. на добу [182]. Тому експерти вважають, що після впливу інгібіторів 4-ГФПД ризик несприятливих наслідків для очей у людей істотно нижчий, ніж у щурів [6, 50, 182].

Біциклопірон не проявив мутагенного потенціалу в тестах *in vitro* та *in vivo*. У дослідженні канцерогенності на мишах тривалістю 80 тижнів виявлено дещо підвищену (36 % проти (24–30) % в історичному контролі) частоту бронхіолоальвеолярної аденоми лише у самців, які отримували речовину з кормом у дозі 940 мг/кг м.т. на добу, що відповідала максимально переносимій. Зазначене визнано ненадійним доказом канцерогенного потенціалу. У дослідженні на щурах тривалістю 104-тижні у самців, які отримували біциклопірон в дозах 28, 141 і 280 мг/кг м.т. на добу, спостерігали невелике збільшення частоти плоскоклітинної папіломи рогівки (у 4% тварин при кожному рівні дози) разом із плоскоклітинним раком рогівки (у 2%, 2% і 6% тварин відповідно), що не було статистично значущим, спостерігалось за наявності помутніння ока, кератиту та регенеративної гіперплазії рогівки. Враховуючи залежність змін рогівки від високого рівня тирозину та значно вищу чутливість щурів, ніж людей, до дії інгібіторів 4-ГФПД, вважають зазначені зміни мало актуальними при оцінці ризику для людей [182].

Порушень репродуктивної функції у щурів під впливом біциклопірону не виявлено, хоча в найбільшій випробуваній дозі (436 мг/кг м.т. на добу) у самців спостерігали зміни у спермограмі. Біциклопірон не впливав на розвиток щурів, але у плодів кролів спричиняв вади розвитку сечостатевої системи та зміни скелета при 10 мг/кг м.т. на добу за відсутності токсичності для організму вагітної самки [182].

Підіфлуметофен має дуже низьку гостру токсичність при пероральному ($LD_{50} > 5000$ мг/кг), перкутанному ($LD_{50} > 5000$ мг/кг) та інгаляційному ($LC_{50} > 5110$ мг/м³) надходженні в організм щурів; не подразнює шкіру, але викликає легке подразнення очей у кролів; не є сенсibilізатором у мишей в тесті локального лімфатичного вузла (LLNA) [154, 179, 181].

При пероральному надходженні в організм щурів підіфлуметофен добре всмоктується при низьких дозах. Переважний шлях виведення – з жовчу (до 80% введеної дози) та сечею (менше 20%). Виділення було в основному завершено протягом перших 72 годин. Залишок радіоактивної мітки в туші становив менше 0,5% введеної дози, що вказує на низький потенціал біоконцентрації. Метаболізм підіфлуметофену включає окислення, глюкуронізацію, сульфатування, розщеплення амідного зв'язку з утворенням піразол-пов'язаних метаболітів та розщеплення вихідної молекули з утворенням споріднених метаболітів 2,4,6-трихлорфенолу. Подібну кінетику спостерігали й у інших тварин [181].

За результатами субхронічного (90 діб) експерименту NOAEL підіфлуметофену становив: для щурів 18,6 мг/кг м.т. на добу на основі збільшення маси печінки, гепатоцелюлярної гіпертрофії, фолікулярноклітинної гіпертрофії ЩЗ за вищих доз; для мишей – 17,56 мг/кг м.т. на добу на основі збільшення маси печінки, підвищення холестерину та гепатоцелюлярної гіпертрофії; для собак – 30 мг/кг м.т. на добу на основі зменшення приросту маси тіла у самок, збільшення маси печінки та біохімічних змін у тварин обох статей за вищих доз [152, 156].

Основними ефектами дії підіфлуметофену в дослідженнях з повторним введенням були: збільшення маси печінки, вторинна (внаслідок адаптивної індукції ферментів, що метаболізують ксенобіотики) гепатоцелюлярна гіпертрофія, зменшення приросту маси тіла, інколи – збільшення маси ЩЗ або гіпертрофія/гіперплазія фолікулярних клітин ЩЗ (у тому числі у щурів батьківського покоління при вивченні репродуктивної токсичності) [156, 181].

За результатами хронічних експериментів з вивчення пероральної токсичності були встановлені наступні значення NOAEL підіфлуметофену: для собак (тривалість – 1 рік, введення в капсулах) – 300 мг/кг м.т. на добу (найвища досліджена доза) за даними [156], але за даними [152] – 100 мг/кг м.т. на добу на основі збільшення маси печінки та супутнього збільшення лужної фосфатази у тварин обох статей та підвищення маси ЩЗ у самців за вищої дози; для мишей (18 місяців, з кормом) – 45,4 мг/кг м.т. на добу за зниженням приросту маси тіла у самців при вищій дозі згідно з [156], але за даними [152] – 9,2 мг/кг м.т. на добу на основі збільшення маси

печінки та пов'язаної з цим гіпертрофії гепатоцитів у самців, за канцерогенністю – 9,2 мг/кг м.т. на добу на основі збільшення частоти пухлин печінки при 45,4 мг/кг м.т. на добу; для щурів (2 роки, з кормом) – 9,9 мг/кг м.т. на добу на підставі зниження маси та приросту маси тіла, збільшення маси печінки внаслідок її гіпертрофії у самців при дозі 51,0 мг/кг м.т. на добу, за канцерогенністю – 319 мг/кг м.т. на добу (максимальна досліджена доза) у самців і 102 мг/кг м.т. на добу у самок на основі збільшення частоти фолікулярно-клітинних аденом ШЗ при найвищій дозі [152, 156].

В хронічному (2 роки) експерименті на щурах підіфлуметофен не проявив канцерогенної активності, але в максимальній досліджуваній дозі у самок підвищував частоту аденом ШЗ в межах історичного контролю [152]. Також досліджувана речовина збільшувала частоту гепатоаденом та гепатокарцином у самців мишей у дозі 45,4 мг/кг м.т. на добу. Спеціальні дослідження з вивчення механізму канцерогенної дії підіфлуметофену у мишей виявили активацію конститутивного андростанового рецептору, індукцію цитохрома P-450, посилення проліферації клітин, гіпертрофію гепатоцитів та гепатомегалію. Зазначений механізм розвитку гепатокарцином, на думку експертів, не є релевантним для людини [156, 181]. Водночас за даними [152] не можна повністю виключити потенційну онкогенну небезпеку для людини, і віднесення підіфлуметофену за канцерогенністю до категорії 2 (H351) є виправданим. Слід зазначити, що, згідно з сучасною класифікацією, речовини, які віднесено до категорії 2 (раніше категорія 3) – це підозрювані канцерогени для людини на основі даних про людей і тварин, які не є достатньо переконливими, щоб віднести речовину до категорії 1 (1A – раніше категорія 1 – канцерогени для людини; 1B – раніше категорія 2 – ймовірні канцерогени для людини) [161]. Водночас, за даними [143] підіфлуметофен віднесено за канцерогенністю до II класу за чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів [108].

Підіфлуметофен в стандартизованих тестах *in vitro* та *in vivo* не проявив генотоксичності (за винятком кластогенного тесту в культурі лімфоцитів людини

без метаболічної активації); не спричинив тератогенних ефектів у щурів і кролів та не впливав на репродуктивні параметри щурів [181].

Для оцінки небезпечності ДР і препаративних форм ХЗЗР для людини і навколишнього середовища в Україні застосовується гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності, згідно з якою усі речовини поділяються на 4 класи: I – надзвичайно небезпечні; II – небезпечні; III – помірно небезпечні; IV – малонебезпечні [108]. На підставі проаналізованих вище даних інформаційних джерел щодо токсичних властивостей амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену ми оцінили досліджувані речовини за ступенем їх небезпечності у відповідності до цієї класифікації (табл. 1.4).

В Україні науково обґрунтовані та офіційно затверджені у чинному порядку: допустима добова доза (ДДД) та медико-санітарні нормативи досліджуваних пестицидів у продуктах харчування, воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового водокористування, атмосферному повітрі та повітрі робочої зони [115, 116]. На момент початку наших досліджень також був затверджений розрахунковий норматив – орієнтовна допустима концентрація (ОДК) у ґрунті амікарбазону на рівні 0,2 мг/кг [116], однак медико-санітарні нормативи у ґрунті біциклопірону та підіфлуметофену були ще необґрунтовані.

Висновки

1. Підіфлуметофен є високостійким та мало мобільним у ґрунті при різних ґрунтово-кліматичних умовах; найшвидше деградує у ґрунті амікарбазон, який є помірно стійким, але водночас доволі мобільним; стабільність та рухливість біциклопірону коливаються у широкому діапазоні: від високої до помірної стійкості та від значної до низької мобільності в окремих ґрунтах. Усі досліджувані речовини є нелеткими, та, водночас, високостійкими у воді. Зазначене зумовлює їх небезпечність, в першу чергу, як потенційних забруднювачів ґрунту, ґрунтових вод та поверхневих водойм.

2. За токсичністю для наземних організмів амікарбазон є середньотоксичним (IV клас небезпечності) для ссавців, слаботоксичним (III клас) для птахів та

грунтової мезофауни, практично нетоксичним для бджіл; біциклопірон є слаботоксичним (III клас) для птахів та практично нетоксичним для інших представників наземної фауни; підфлуметофен – практично нетоксичний для всієї наземної біоти.

Таблиця 1.4

Класифікація амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену за ступенем небезпечності по токсикологічним критеріям

Критерії небезпечності	Класи небезпечності		
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підфлуметофен
Середня смертельна доза при введенні в шлунок, мг/кг	1015 (IV)	> 5000 (IV)	> 5000 (IV)
Середня смертельна доза при нанесенні на шкіру, мг/кг	> 2000 (IV)	> 5000 (IV)	> 5000 (IV)
Середня смертельна концентрація в повітрі, мг/м ³	> 2030 (II)	> 5200 (III)	> 5110 (III)
Подразнююча дія: на шкіру	Не виявлена (IV)	Не виявлена (IV)	Не виявлена (IV)
на слизові оболонки	Слабка (III)	Слабка (III)	Слабка (III)
Алергенність	Не виявлена (IV)	Не виявлена (IV)	Не виявлена (IV)
Мутагенність	Не виявлена (IV)	Не виявлена (IV)	Не виявлена (IV)
Канцерогенність	Не виявлена (IV)	Малоймовірний канцероген для людини (III)	Ймовірний канцероген для людини (II)
Тератогенність	Слабкий тератоген для тварин (III)	Слабкий тератоген для тварин (III)	Слабкий тератоген для тварин (III)
Ембріотоксичність	Слабка (III)	Слабка (III)	Слабка (III)
Репродуктивна	Не виявлена (IV)	Слабка (III)	Слабка (III)

3. Підфлуметофен є високотоксичним (I клас небезпечності) для риб та безхребетних; біциклопірон – слаботоксичним (III клас); амікарбазон для риб

практично не токсичний, для безхребетних – слаботоксичний (III клас). Для водоростей та ВВР небезпечнішими є гербіциди: амікарбазон – надзвичайно токсичний для водоростей та високотоксичний для ВВР (I клас); біциклопірон – надзвичайно токсичний для ВВР (I клас) та середньотоксичний (II клас) для найчутливіших водоростей; підіфлуметофен є середньотоксичним (II клас) як для водоростей, так і для ВВР. Хоча усі досліджувані речовини є високостійкими у воді, накопичення амікарбазону та біциклопірону у водних організмах є малоімовірним, оскільки їм притаманна низька ліпофільність, на відміну від підіфлуметофену, який вирізняється високою ліпофільністю, а отже високим рівнем біоаккумуляції.

4. За токсикологічними критеріями небезпечності згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів амікарбазон є небезпечним (II клас), лімітуючий показник – гостра інгаляційна токсичність (середня смертельна концентрація в повітрі); біциклопірон – помірно небезпечним (III клас), лімітуючі показники – гостра інгаляційна токсичність та віддалені ефекти дії (канцерогенність, тератогенність, репродуктивна та ембріотоксичність); підіфлуметофен – небезпечним (II клас), лімітуючий показник – канцерогенна активність.

5. Оскільки ґрунт є центральною ланкою міграції у довкіллі стійких екзогенних хімічних речовин, завдяки чому реалізується їх непрямий (опосередкований через суміжні середовища) вплив на здоров'я населення, і, водночас, досліджувані пестициди внаслідок своїх стабільності та мобільності у воді та ґрунті, токсичності для ссавців і людини є потенційно небезпечними забруднювачами ґрунтів України, гігієнічне обґрунтування заходів з попередження шкідливого впливу на організм людини міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту в суміжні середовища є актуальним завданням, вирішення якого сприятиме безпечному для здоров'я населення застосуванню ХЗР на їх основі у сільському господарстві.

Публікації за матеріалами розділу: одна стаття у фаховому виданні України [52], дві роботи у матеріалах конференцій [91, 165].

РОЗДІЛ 2

ПРОГРАМА, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для досягнення поставленої мети та виконання завдань нами було здійснено систематизацію та аналіз даних друкованих та електронних джерел наукової інформації щодо фізико-хімічних та токсиколого-гігієнічних характеристик амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, застосовано розрахункові методи оцінки небезпечності досліджуваних речовин як потенційних забруднювачів ґрунту та суміжних об'єктів довкілля, проведено лабораторні експерименти з вивчення міграції з ґрунту в контактуючі середовища та натурні дослідження з оцінки персистентності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в ґрунтово-кліматичних умовах України.

При виконанні дисертаційного дослідження були застосовані метод натурного та лабораторного гігієнічних експериментів, в ході яких використано санітарно-хімічні, біохімічні, хіміко-аналітичні (високоєфективна рідинна хроматографія) методи, дескриптивна статистика, кореляційний та регресійний аналізи. Узагальнена інформація про етапи, об'єкти, методи та обсяг досліджень наведена у табл. 2.1

Амікарбазон – 4-аміно-N-трет-бутил-5-оксо-3-(пропан-2-іл)-4,5-дигідро-1H-1,2,4-триазол-1-карбоксамід; біциклопірон – 4-гідрокси-3-{2- [(2-метоксиетокси)метил]-6-(трифлуорометил)-3 піридилкарбоніл}біциклоокт-3-ен-2-он; підіфлуметофен – 3-(дифлуорометил)-N-метокси-1-метил-N-((RS)-1-метил-2-(2,4,6-трихлорфеніл)етил)піразол-4-карбоксамід (назва за IUPAC⁴). За механізмом дії на шкідливі організми амікарбазон належить до інгібіторів фотосинтезу рослин, біциклопірон – до інгібіторів 4-ГФПД рослин, підіфлуметофен – до інгібіторів сукцинатдегідрогенази фітопатогенів [177–179]. Основні фізико-хімічні властивості речовин наведені у табл. 2.2. та дозволяють їх проранжувати за показниками, які визначають їх поведінку у ґрунті, згідно з класифікаціями, що приведені у [180]. Так, усі 3 речовини є малолеткими за тиском насиченої пари при 20 °С. Амікарбазон

⁴ IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (Міжнародний союз фундаментальної та прикладної хімії); підтримує сучасну номенклатуру хімічних сполук.

та біциклопірон є високорозчинними, підіфлуметофен – помірно розчинний у воді. За значенням $\lg K_{o/w}$ обом гербіцидам притаманна низька біоаккумуляція, фунгіциду підіфлуметофену – висока. Амікарбазон – помірно стійкий, дві інші речовини – стійкі до гідролізу при 20 °C та pH 7.

Таблиця 2.1

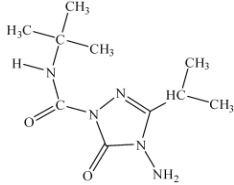
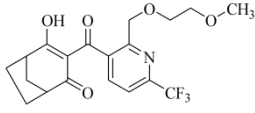
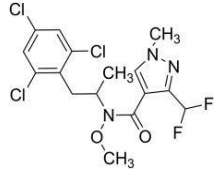
Етапи, об'єкти, методи та обсяг досліджень

№ п/п	Етап досліджень	Об'єкт досліджень	Методи досліджень	Обсяг
1.	Порівняльна оцінка токсичних властивостей та поведінки в навколишньому середовищі досліджуваних речовин	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен	Аналіз даних літератури та електронних джерел інформації	15
2.	Гігієнічна оцінка міграційної здатності досліджуваних речовин у системі «грунт – підземні та поверхневі водойми»	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен	Розрахункові методи визначення показників: 1. LIX; 2. GUS; 3. LEACH _{mod} ; 4. SCI-GROW	36
3.	Гігієнічна оцінка потенційної небезпеки для здоров'я людини забруднення води внаслідок міграції досліджуваних речовин з ґрунту в підземні та поверхневі джерела водопостачання	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен	Розрахункові методи визначення: 1. Інтегрального вектора небезпечності R; 2. Інтегрального показника небезпечності ІПНВ; 3. Ризику шкідливої дії Р	24
4.	Прогнозування небезпеки забруднення приземного шару атмосферного повітря досліджуваними речовинами внаслідок їх випаровування з ґрунту	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен	Розрахунковий метод визначення інтегральних індексів небезпечності: 1. Попереднього (ППН); 2. Кінцевого (КІН)	6

№ п/п	Етап досліджень	Об'єкт досліджень	Методи досліджень	Обсяг
5.	Прогнозування небезпеки для людини при вживанні рослинних продуктів, що контаміновані досліджуваними пестицидами	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен	Розрахунковий метод визначення інтегрального показника небезпечності при вживанні продуктів (ІПНВП)	51
6.	Прогноз лімітуючої ланки міграції досліджуваних речовин у системі «ґрунт – суміжні середовища»	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен	Розрахункові методи	33
7.	Розробка методів визначення амікарбазону та підіфлуметофену в об'єктах довкілля	Амікарбазон, підіфлуметофен, повітря, вода, ґрунт, рослини	Високоєфективна рідинна хроматографія	82
8	Натурний експеримент з вивчення персистентності досліджуваних пестицидів у ґрунті в агрокліматичних умовах України (8 серій)	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен, ґрунт	1. Високоєфективна рідинна хроматографія; 2. Математичне моделювання	114 24
9.	Оцінка ризику для довкілля та здоров'я населення досліджуваних пестицидів як забруднювачів ґрунту та суміжних середовищ в Україні	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен, ґрунт	Розрахункові методи визначення: 1. Індексу LIX; 2. Індексу LEACH _{mod} ; 3. Індексу GUS; 4. SCI-GROW; 5. Інтегрального вектора небезпечності R; 6. Інтегрального показника небезпечності ІПНВ; 7. Ризику шкідливої дії Р; 8. Екотоксу Е; 9. Індексу ІПК	48

№ п/п	Етап досліджень	Об'єкт досліджень	Методи досліджень	Обсяг
10.	Встановлення особливостей поведінки досліджуваних пестицидів в системі «грунт – суміжні середовища» (9 серій лабораторних експериментів).	Амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен, грунт, вода, повітря, рослини (кукурудза, пшениця, овес, салат, редис)	Високоефективна рідинна хроматографія	557
11.	Вивчення впливу досліджуваних пестицидів на ферментативну активність ґрунту (3 серії лабораторних дослідів)	Амікарбазон, біциклопірон, підіфлуметофен, ґрунт	1. Санітарно-хімічні: азотовмісні речовини; 2. Біохімічні: активність ґрунтової фосфатази	1728 192
12.	Аналіз та статистична обробка одержаних результатів	Цифрові масиви	1. Дескриптивна статистика; 2. Оцінка достовірності розходжень; 3. Кореляційний та регресійний аналізи	

Основні фізико-хімічні властивості амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену [177–179, 181–183, 198].

Назва показника, одиниці вимірювання		Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
Хімічний клас		тріазолони	трикетони	Піразол- карбоксаміди
Структурна формула				
Емпірична формула		$C_{10}H_{19}N_5O_2$	$C_{19}H_{20}F_3NO_5$	$C_{16}H_{16}Cl_3F_2N_3O_2$
Реєстраційний номер CAS ⁵		129909-90-6	352010-68-5	1228284-64-7
Молекулярна маса		241,29	399,36	426,67
Агрегатний стан, колір, запах		Безбарвна кристалічна тверда речовина	Білий кристалічний порошок без запаху	Біла порошоподібна тверда речовина без запаху
Температура плавлення, °C		137,5	65,3	112,7
Коефіцієнт розподілу октанол/вода (20°C, pH 7):	$K_{o/w}$	$1,7 \times 10^1$	$6,31 \times 10^{-2}$	$6,31 \times 10^3$
	$\lg K_{o/w}$	1,23	-1,2	3,8
Розчинність у воді (20°C), мг/л		4600 (pH 4–9)	1200 (pH 3) 119000 (pH 7,2)	1,5
Гідролітична стабільність – період напіврозпаду (20°C, pH 7), доба		64	стійкий	стійкий
Тиск пари (20°C), мПа		$1,3 \times 10^{-3}$ $3,0 \times 10^{-3}$ (25°C)	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-4}$
Константа Генрі (25°C), Па·м ³ ·моль ⁻¹		$6,78 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,51 \times 10^{-7}$

⁵ CAS – Chemical Abstracts Service (Хімічна реферативна служба), це підрозділ Американського хімічного товариства (American Chemical Society), що підтримує реєстр хімічних речовин, кожна з яких отримує унікальний реєстраційний номер.

Назва показника, одиниці вимірювання	Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
Розчинність в органічних розчинниках, г/л	ацетонітрил, дихлорметан, ацетон > 250; ДМСО – 250; етилацетат – 140; 2-пропанол – 110; октанол – 43; ксилол – 9,2; гептан – 0,07.	ацетон, дихлорметан, етилацетат, метанол, толуол – >500; н-октанол – 91; гексан – 9.	дихлорметан – >500; ацетон – 220; етилацетат – 130; толуол – 67; метанол – 26; октанол – 7,2; гексан – 0,27.

В Україні затверджені ДДД амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, їх медико-санітарні нормативи в повітрі робочої зони, об'єктах навколишнього середовища (за винятком ґрунту на час початку досліджень), сільськогосподарській сировині та харчових продуктах [112, 113, 115, 116]; медико-санітарні регламенти безпечного застосування препаратів на їх основі [112, 113, 115, 116], аналітичні методи визначення залишкових кількостей біциклопірону в об'єктах довкілля та виробничого середовища, в сільськогосподарській сировині та харчових продуктах, що дозволяють контролювати дотримання медико-санітарних нормативів [97–100].

На першому етапі досліджень за даними друкованих та електронних джерел інформації проводили аналіз та порівняльну оцінку досліджуваних ДР за токсикологічними, екотоксикологічними та гігієнічними характеристиками. Оцінку потенційної небезпечності досліджуваних ДР для людини здійснювали згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів [108], екотоксикологічної небезпечності – у відповідності до міжнародних класифікацій [151, 159, 191].

Оцінювання потенційної небезпечності досліджуваних ДР як забруднювачів ґрунту та суміжних середовищ проводили на підставі даних друкованих та електронних джерел інформації про їх фізико-хімічні властивості (табл. 2.2), поведінку у ґрунті та воді (стабільність в обох середовищах, коефіцієнт розподілу у

системі «грунт – вода», розчинність у воді) та параметри токсикометрії [144, 154, 177–179, 181–184].

Стабільність амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті оцінювали за DT_{50} в лабораторних експериментах в аеробних умовах та в польових (натурних) дослідженнях відповідно до ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 «Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності» [108]. Згідно з цією класифікацією пестициди за стабільністю у ґрунті поділяють на 4 класи: I клас – високостійкі ($DT_{50} > 60$ діб), II – стійкі ($DT_{50} = 31–60$ діб), III – помірно стійкі ($DT_{50} = 11–30$ діб) та IV – малостійкі ($DT_{50} < 11$ діб). За Міжнародною класифікацією пестициди за стабільністю у ґрунті поділяють на 3 класи: I клас – стійкі ($DT_{50} > 100$ діб), II – помірно стійкі (30–100 діб), III – нестійкі (< 30 діб) [140, 199]. Крім того, згідно з [180] виділяють ще й дуже стійкі у ґрунті пестициди з $DT_{50} > 365$ діб.

Персистентність ДР ХЗЗР у ґрунті, поряд з токсичністю для біоти, є найважливішими критеріями, що зумовлюють шкідливий вплив пестицидів на біоценози та їх екотоксикологічну небезпеку. Для оцінки потенційної небезпечності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену для наземних екосистем визначали їх екотоксичність за методикою, наведеною в [125, 136]. При цьому враховували мінімальний та максимальний DT_{50} кожної речовини у різних ґрунтах в лабораторних та польових умовах; найменшу LD_{50} за перорального надходження кожної речовини в організм білих щурів та максимальну норму витрати з врахуванням регламентованої кратності обробок: амікарбазону – 0,14 кг/га, біциклопірону – 0,15 кг/га, підіфлуметофену – 0,36 кг/га.

Екотокс, який розраховували за формулою (В.1), дозволяє оцінити відносну небезпеку для екосистеми забруднення ґрунту досліджуваним пестицидом, порівнюючи екотоксичність даної речовини та високостійкого хлорорганічного інсектициду дихлордифенілтрихлоретану (ДДТ), екотоксикологічну небезпечність якого при персистентності – 312 тижнів, LD_{50} – 300 мг/кг і нормі витрати – 1 кг/га прийнято за умовну одиницю (у.о.) екотоксу [125, 136].

Оцінку міграційної здатності досліджуваних речовин у системі «грунт – вода» проводили за чотирма показниками: 1) коефіцієнтом сорбції, що скорегований на

вміст органічного вуглецю у ґрунті, K_{oc} , 2) скринінговим індексом вимивання LIX (leaching screening index), 3) індексом потенційного вимивання GUS (groundwater ubiquity score), який характеризує ймовірність міграції речовини з ґрунту в підземні води, 4) індексом вилуговування для оцінки потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод $LEACH_{mod}$ та 5) скринінговою концентрацією у ґрунтових водах SCIGROW (Screening Concentration in Ground Water).

Міграційну здатність досліджуваних речовин за коефіцієнтом K_{oc} оцінювали згідно з міжнародною класифікацією SSLRC⁶, яка виділяє 5 класів пестицидів: I – дуже мобільні ($K_{oc} < 15$ мл/г), II – мобільні (15–74 мл/г), III – помірно мобільні (75–499 мл/г), IV – мало мобільні (500–4000 мл/г), V – не мобільні (> 4000 мл/г) [194].

Скринінговий індекс вимивання LIX, який розраховували за формулою (B.2), варіюється від 0 (мінімальний потенціал вилуговування) до 1 (максимальний потенціал вилуговування) і дозволяє виявити невимивні ($LIX = 0$) та вимивні ($LIX \geq 0,1$) пестициди, тоді як діапазон від 0 до 0,1 визнається зоною переходу [190].

Індекс потенційного вимивання GUS розраховували за формулою (B.3), що наведена в [160]. Потенціал вимивання пестициду у ґрунтові води є високим, якщо величина $GUS > 2,8$; помірним – якщо GUS у межах 1,8–2,8; низьким – якщо GUS у межах 0–1,8; дуже низьким – якщо $GUS < 0$ [160]. Також використовували більш деталізовану шкалу, згідно з якою можливість вимивання вважається дуже високою (I клас), якщо $GUS > 4,0$; високою (II) – якщо GUS у межах 3,0–4,0; помірною (III) – у межах 2,0–3,0; низькою (IV) – у межах 1,0–2,0; дуже низькою (V) – у межах 0,1–1,0 та надзвичайно низькою (VI) – якщо $GUS < 0,1$ [199].

Для оцінки потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод використовували індекс вилуговування $LEACH_{mod}$, який розраховували за формулу (B.4), що запропонована в [173]. Згідно з [173] високий ризик забруднення поверхневих та підземних вод притаманний пестицидам з $LEACH_{mod} > 2,0$ (I клас),

⁶ Класифікація SSLRC – Mobility Classification System of Soil Survey and Land Research Centre, Cranfield University, England (Система класифікації мобільності Центру дослідження ґрунтів та земель, Кренфілдський університет, Англія).

помірний ризик – з $LEACH_{mod}$ у межах 1,1–2,0 (II клас), низький – з $LEACH_{mod} < 1,0$ (III клас).

Максимально можливу концентрацію пестициду в ґрунтових водах при нормі витрати 1 кг(л)/га (SCI-GROW, мкг/л) визначали за комп'ютерною програмою, що представлена на офіційному сайті US EPA [176], та порівнювали з ГДК досліджуваних речовин у питній воді та воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення, які затверджені в Україні у чинному порядку [113–116].

Для оцінки потенційної небезпечності для здоров'я населення споживання води, яка може бути забруднена досліджуваними пестицидами внаслідок їх вертикальної міграції в ґрунтові води та/або за рахунок поверхневого стоку у відкриті джерела водопостачання, застосовували три підходи [9, 21, 127].

Методики, запропоновані в [9, 127], передбачають інтегральну оцінку 3 критеріїв: показника міграції речовини у системі «ґрунт – вода»; показника стійкості сполуки у водному середовищі та показника її токсичності та кумулятивності. Критерієм стійкості речовини у воді в обох методиках є період напівруйнування (T_{50} , доба). Два інші критерії у зазначених методиках відрізняються, що й обумовило застосування їх обох у нашому дослідженні.

У методиці [127] як показник здатності до вертикальної міграції за профілем ґрунту використано GUS, який визначили за формулою (B.3) з врахуванням періоду напівруйнування сполуки у ґрунті (DT_{50} , доба) та коефіцієнту сорбції (K_{oc} , мл/г). Як показник хронічної токсичності у методиці обрано зону біологічної дії ($Z_{biol.ef.}$), яку розраховували за формулою (B.5), виходячи з даних літератури щодо параметрів токсикометрії кожної досліджуваної речовини в дослідах на щурах: середньосмертельної дози при одноразовому введенні у шлунок (LD_{50}) та порогу хронічної дії при пероральному багаторазовому надходженні в організм (Lim_{ch}).

Для прогнозу можливості забруднення ґрунтових вод досліджуваними пестицидами вказані вище показники, включаючи період напівруйнування у воді, виражали у балах та використовували для розрахунку інтегрального вектору небезпечності R за формулою (B.6). Оцінку рівня небезпечності забруднення

підземних вод досліджуваними пестицидами за інтегральним вектором R здійснювали за шкалою, що наведена в [127]: рівень небезпечності низький, якщо R менший за 52,0 бали; середній – якщо R в межах (52,1–86,6) балів; високий – якщо R в межах (86,7–138,6) балів і дуже високий – якщо R перевищує 138,6 балів.

У методиці [9] використано індекс $LEACH_{mod}$, при визначенні якого згідно з формулою (В.4) враховували не лише DT_{50} та K_{oc} , а й розчинність речовини у воді (S_w , мг/л). Як критерій можливості хронічної інтоксикації у методиці [9] застосовано ДДД пестициду, при обґрунтуванні якої було враховано не лише результати хронічного дослідження на щурах, а й віддалені наслідки дії (канцерогенність, тератогенність, репродуктивну, ембріо- та фетотоксичність тощо), в тому числі й на інших, ймовірно більш чутливих, ніж щури, видах тварин (мишах, собаках, кроликах).

Як і в попередній методиці усі 3 показники, включно з періодом напівруйнування у воді, переводили у бали за шкалою, що наведена в [9], та розраховували інтегральний показник небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду (ІПНВ) за формулою (В.7). При значенні ІПНВ 3–4 бали пестицид визнавали малонебезпечним для людини при міграції в системі «грунт – вода» (4 клас), 5–6 – помірно небезпечним (3 клас), 7–8 – небезпечним (2 клас), 9–10 – високонебезпечним (1Б клас), 11–12 – надзвичайно небезпечним (1А клас) [9].

Методика, запропонована в [21], призначена для комплексної оцінки ризику шкідливої дії на організм людини пестицидів при їх потраплянні у воду та передбачає розрахунок максимально можливого добового надходження речовини з водою (ММДНВ, мкг/добу) за формулою (В.8) та її допустимого добового надходження з водою (ДДНВ, мкг/добу) за формулою (В.9). Згідно з методикою ризик несприятливого впливу пестициду на організм людини (P) визначали шляхом співставлення показників ММДНВ та ДДНВ та оцінювали як допустимий, якщо значення $P \leq 1$; при $P > 1$ ризик є недопустимим [21].

Прогнозування небезпеки забруднення приземного шару атмосферного повітря амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном внаслідок їх

випаровування з ґрунту здійснювали за методикою, наведеною в [56, 57]. Зазначена методика базується на визначенні попереднього та кінцевого інтегральних індексів небезпечності – ПІН та КІН. Критеріями для розрахунку інтегральних індексів небезпечності (ІН) є 5 показників. Серед них 2 показники, які характеризують можливість міграції пестициду у системі «ґрунт – повітря» – тиск насиченої пари і константа Генрі, та 3 показники, що відображають ймовірність гострого отруєння, шкідливого впливу на організм сільськогосподарських працівників та непрофесійних контингентів – коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння (КМІО), потенційний ризик шкідливого професійного впливу (ПРПВ), потенційний ризик шкідливого непрофесійного впливу (ПРНПВ).

Інформація щодо тиску насиченої пари і константи Генрі досліджуваних речовин наведена в табл. 2.2. КМІО розраховували як співвідношення максимально досяжної концентрації речовини в повітрі (C_{\max}) до середньосмертельної концентрації у повітрі при гострому інгаляційному впливі (LK_{50}), яку брали з літературних джерел. C_{\max} визначали за рівнянням Клапейрона згідно з формулою (В.10). ПРПВ знаходили як співвідношення C_{\max} та медико-санітарного нормативу у повітрі робочої зони; ПРНПВ – як співвідношення C_{\max} та медико-санітарного нормативу в атмосферному повітрі.

Значення усіх п'яти показників для кожної речовини переводили у бали згідно зі шкалою, наведеною в [56], множили на відповідний ваговий коефіцієнт та розраховували ПІН як суму балів за першими трьома критеріями та КІН як суму балів за усіма п'ятьма критеріями згідно з формулами (В.11) і (В.12). ПІН визнавали високим, якщо він сягав (7–9) балів, середнім – (5–6,5) балів та низьким – (3–4,5) балів. КІН визнавали високим, якщо він становив (17–21) бал, середнім – (12–16,5) балів та низьким – (7–11,5) балів [56].

Прогнозування небезпеки для здоров'я людини впливу досліджуваних ДР ХЗЗР при вживанні контамінованих ними сільськогосподарських продуктів здійснено за методикою, запропонованою в [8, 10].

Інтегральна оцінка потенційної небезпеки при вживанні контамінованих харчових продуктів враховує 3 критерії: 1) ДДД як показник токсичності та

кумулятивності, 2) період напівруйнування у рослинах (τ_{50}), що характеризує тривалість контамінації, та 3) середньодобове споживання продукту, яке формує загальну експозицію. Кожний з цих критеріїв оцінюється в балах за шкалою в 4 градації. Якщо досліджуваний пестицид, зокрема підфлуметофен, застосовують на різних сільськогосподарських культурах, величини середньодобового споживання відповідних продуктів додають для отримання сумарного середньодобового споживання, яке і оцінюють в балах. Якщо продукт вживають в сирому вигляді (наприклад, яблука), то для бальної оцінки період напівруйнування ДР ХЗЗР збільшують вдвічі.

Після додавання всіх отриманих балів інтегральний показник небезпечності при вживанні продуктів (ПНВП) оцінюють наступним чином: якщо ПНВП становить 3–5 балів – речовина малонебезпечна для людини (IV клас), 6–8 – помірно небезпечна (III клас), 9–11 – небезпечна (II клас), >11 – надзвичайно небезпечна (I клас) [8, 10].

Прогнозування лімітуючої ланки міграції амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену у системі «грунт – суміжні середовища» здійснено згідно з методикою, що наведена у [24]. Для цього проведено розрахунки за математичними моделями, що подані у Додатку А та описують залежність між вмістом речовини у ґрунті та суміжних середовищах [24, 25, 48, 96].

Для математичного моделювання міграції амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену з ґрунту в підземні води застосували регресійні моделі (В.13) – (В.17), які відображають залежність між ГДК у ґрунті ($ГДК_{г.}$) та ГДК у воді водойм ($ГДК_{в.в.}$). Мінімальне з позитивних значень, які отримані за рівняннями визнавали орієнтовною пороговою концентрацією (ОПК) пестициду за водно-міграційним показником шкідливості ($ОПК_{в-м}$).

Математичне моделювання міграції пестицидів, що вивчались, в системі «грунт – рослина» здійснено з використанням рівнянь регресії (В.18) – (В.22), що описують залежність між $ГДК_{г.}$ речовини та її максимально допустимим рівнем (МДР) в продуктах харчування рослинного походження. Мінімальне з позитивних

значень, які отримані за рівняннями, визнавали ОПК пестициду за транслокаційним показником шкідливості (ОПК_Т).

Математичне моделювання процесу випаровування пестицидів, що вивчались, з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря здійснювали шляхом розрахунку максимально досяжної концентрації речовини в повітрі (C_{\max}) за рівнянням Клапейрона (В.10), прийнявши, з метою агравації, що адсорбція речовини ґрунтом відсутня [24]. При цьому враховували значення молярної маси та тиску насиченої пари амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, що наведені у табл. 2.2.

В подальшому на підставі порівняння величини C_{\max} з медико-санітарними нормативами у повітряному середовищі та ОПК_{В-М} з ОПК_Т пестициду визначали орієнтовний лімітуючий показник шкідливості та провідну ланку міграції згідно з [24].

Проведення лабораторних та натурних експериментів з вивчення особливостей міграції амікарбазону та підіфлуметофену з ґрунту в суміжні середовища та їх персистентності у ґрунті потребувало розробки методів їх аналітичного визначення в повітрі робочої зони, об'єктах довкілля та сільськогосподарській сировині. Щодо біциклопірону, то при експериментальних дослідженнях з цією речовиною ми скористалися вже існуючими методичними вказівками [97–100].

Розробка методів аналітичного визначення амікарбазону та підіфлуметофену передбачала обґрунтування вибору хроматографічного методу; визначення оптимальних умов хроматографування; розробку методів якісної ідентифікації та кількісного визначення досліджуваних сполук; визначення екстрагентів та способів очищення екстрактів проб повітря, води, ґрунту, капусти (підіфлуметофен) та зерна кукурудзи (амікарбазон).

При виконанні вимірювань масової частки досліджуваних речовин використовували хімічні реактиви кваліфікації «хімічно чисті (х.ч.)», «чисті для аналізу (ч.д.а.)» або «для хроматографії». Як зовнішні стандарти використовували аналітичні стандарти амікарбазону та підіфлуметофену з вмістом діючої речовини 99,6 % та 99,4 % відповідно.

Вихідні розчини амікарбазону та підіфлуметофену містили 100 мкг речовини у 1 мл розчинника (ацетонітрилу). Робочі градувальні розчини амікарбазону з концентраціями 5; 2; 1; 0,5 та 0,25 мкг/мл; підіфлуметофену з концентраціями 2; 1; 0,5; 0,2 та 0,1 мкг/мл готували шляхом послідовного розведення вихідного розчину ацетонітрилом.

Кількісне визначення досліджуваних речовин здійснювали методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) на рідинних хроматографах фірми SHIMADZU, Японія (LC-10AD та LC-20AD) з ультрафіолетовим детектуванням та сталеву колонкою довжиною 250 мм та внутрішнім діаметром 4,6 мм, яка була заповнена Нуклеосилом C₁₈ (100-5). Як рухомих фаз випробовували суміші ацетонітрил – вода, ацетонітрил – водні розчини ортофосфорної кислоти, суміш спирт метиловий – ацетонітрил – бідистильована вода у різних за об'ємом співвідношеннях.

Після вибору оптимальної чутливості хроматографування градувальні розчини хроматографували тричі для побудови градувальної залежності площі хроматографічного піка амікарбазону та підіфлуметофену від масової концентрації кожної речовини у її градувальному розчині. Ідентифікацію піків досліджуваних речовин пестицидів у екстрактах проб проводили відповідно до часу утримування, кількісне визначення – за залежністю висоти хроматографічного піка амікарбазону та підіфлуметофену від їх масової концентрації в градувальному розчині, яку встановлювали на підставі кореляційного та регресійного аналізу.

При розробці схем підготовки проб повітря, води, ґрунту, капусти та зерна кукурудзи для хроматографічного визначення амікарбазону та підіфлуметофену були використані такі засоби вимірювальної техніки та допоміжне обладнання: аспіраційний пристрій для відбору проб повітря, ТУ 64-1862; баня водяна, ТУ 64-1-2850; пристрій для перемішування ЛАБ-ПУ-01; передколонка хроматографічна сталеві (4×3) мм, заповнена Нуклеосилом C₁₈ (100-5), згідно з чинною нормативною документацією (НД); ваги лабораторні аналітичні Radwag® AS220.R2, згідно з чинною НД; ваги лабораторні технічні AXIS® AD1000, згідно з чинною НД; випарник ротаційний, ТУ 25-1173-102; картриджі CHROMAFIX® C₁₈ ec (S), фірма

Махерей-Нагель (Німеччина), згідно з чинною НД; картриджі Strata®-FL-PR Флоризил (170 мкг, 80 Å) 1 г/6 мл, ф. Феноменекс (США), згідно з чинною НД; млин електричний лабораторний, згідно з ТУ 46-22-236; камера для твердофазової екстракції; шафа сушильна електрична 2В 151, ТУ 64-1-1411-76.

Розроблені за нашої участі методики визначення амікарбазону та підіфлуметофену у воді, ґрунті, повітрі робочої зони та атмосферному повітрі, зерні кукурудзи (лише амікарбазон як сума амікарбазону та його метаболітів) та капусти (лише підіфлуметофен) відповідають вимогам, що викладені в [111]. На їх основі були підготовлені та затверджені у чинному порядку методичні вказівки № 1527-2018, № 1528-2018, № 1529-2018, № 1530-2018, № 1685-2020, № 1686-2020, № 1687-2020, № 1709-2020 [71–78].

Наступним етапом дослідження було вивчення персистентності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в ґрунті в агрокліматичних умовах України для подальшої остаточної оцінки потенційного ризику для здоров'я населення та довкілля забруднення досліджуваними речовинами ґрунту та суміжних середовищ. Для цього були проведені польові випробування (метод натурного експерименту) протягом декількох вегетаційних сезонів у поліській, лісо-степовій, степовій та сухостеповій агрокліматичних зонах України при застосуванні препаративних форм на основі амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену згідно з [193].

Загалом досліджувані діючі речовини входять до складу низки зареєстрованих на сьогодні в Україні препаратів: гербіцидів Віжн, ВГ та Акурон Уно 200 SL, РК і фунгіцидів Міравіс 200 SC, КС, Міравіс Прайм 400 SC, КС, Міравіс Дуо 200 SC, КС, Міравіс Нео 300 SE, SE [34].

Комбінований гербіцид Віжн ВГ виробництва фірми «Аріста Лайф Сайенс С.А.С.» (Франція) містить у своєму складі 2 діючі речовини – амікарбазон (280 г/кг) і мезотріон (288 г/кг), та рекомендований для захисту посівів кукурудзи у нормі витрати 0,25–0,3 кг/га, однократно [34].

Монопрепарат Акурон Уно 200 SL, РК на основі біциклопірону (200 г/л) виробництва фірми «Сингента Кемікалз Бі.Ві.» (Бельгія) запропонований для застосування на різних стадіях розвитку кукурудзи: до сходів та від початку сходів

до 3-х листків культури у нормі витрати 0,25–0,75 л/га, одноразово; від 3-х до 8-и листків культури – 0,25–0,5 л/га, одноразово [34]. Досліджувані гербіциди рекомендовані для захисту посівів виключно кукурудзи; на інших сільськогосподарських культурах обидва препарати не застосовують, оскільки вони проявляють фітотоксичність.

Препарати на основі фунгіциду підіфлуметофену рекомендовані для боротьби із грибковими хворобами широкого спектру культур: овочевих і плодових – монопрепарат Міравіс 200 SC, КС (вміст підіфлуметофену у препаративній формі 200 г/л) і комбінований препарат Міравіс Прайм 400 SC, КС (підіфлуметофен, 150 г/л та флудиоксоніл, 250 г/л); зернобобових – комбінований препарат Міравіс Дуо 200 SC, КС (підіфлуметофен, 75 г/л і дифеноконазол, 125 г/л); хлібних зернових культур – комбіновані препарати Міравіс Ейс 275 SE, SE (підіфлуметофен, 150 г/л та пропіконазол, 125 г/л) і Міравіс Нео 300 SE, SE (пропіконазол, 125 г/л, азоксистробін, 100 г/л і підіфлуметофен, 75 г/л) [34]. Зазначені препарати виробляються фірмами компанії «Сингента Груп Ко., Лтд».

Інформація щодо проведення досліджень у польових умовах наведена в табл. 2.3. ХЗЗР застосовували наземним методом шляхом штангового (посіви кукурудзи та озимої пшениці, насадження цибулі та полуниці) та вентиляторного (виноградники) обприскування за допомогою обприскувача штангового ОПШ-2000 або вентиляторного ОПВ-2000 агрегованих з трактором МТЗ-82. Оброблена площа кожного разу становила 1 га, витрата робочого розчину – 250–300 л/га при штанговій та 500 л/га при вентиляторній обробці. Обробку огірків в умовах теплиці проводили за допомогою обприскувача ранцевого «Оріон-5», витрата робочого розчину становила 10 л на 100 м².

Умови проведення натурних експериментів

Препарат (діюча речовина, вміст у препараті)	Норма витрати препарату (діючої речовини), кратність обробки	Культура (фаза вегетації)	Місце проведення обробки (агрокліматична зона)
Віжн, ВГ (амікарбазон, 280 г/кг)	0,5 кг/га (0,14 кг/га), однократно	Кукурудза, (до сходів)	Київська область Киево-Святошинський район (Полісся)
		Кукурудза (3–7 листків)	Одеська область Роздільнянський район (Степ)
Акурон Уно 200 SL, РК (біциклопірон, 200 г/л)	0,75 л/га (0,15 кг/га), однократно	Кукурудза (до 3 листків)	Київська область Сквирський район (Лісостеп)
Міравіс 200 SC, КС (підіфлуметофен, 200 г/л)	0,5 л/га, (0,1 кг/га), двократно	Цибуля	Київська область Фастівський район (Полісся)
	0,5 л/га (0,1 кг/га), двократно	Огірки*	
Міравіс Нео 300 SE, СЕ (підіфлуметофен, 75 г/л)	1,0 л/га (0,075 кг/га), однократно	Пшениця озима	Київська область Сквирський район (Лісостеп)
Міравіс Прайм 400 SC, КС (підіфлуметофен, 150 г/л)	1,2 л/га (0,18 кг/га), двократно	Полуниця	Київська область Фастівський район (Полісся)
	1,2 л/га (0,18 кг/га), двократно	Виноградники	Херсонська область Білозерський район (Сухостепова зона)

Примітка. * – обробка огірків проведена в умовах закритого ґрунту.

Для дослідження відбирали проби верхнього шару ґрунту (10 см), починаючи з дня обробки і в подальшому через певні проміжки часу 3–6 разів протягом вегетаційного сезону до моменту збирання врожаю. Відбір проб для дослідження проводили 3 рази згідно з існуючими методичними вказівками [40–42]. Визначення в динаміці залишкових кількостей досліджуваних речовин у ґрунті проводили методом ВЕРХ за розробленими за нашої участі та офіційно затвердженими методичними вказівками [73, 76, 97]. Межа кількісного визначення (МКВ) та межа виявлення (МВ) методів становили (мг/кг): амікарбазону – 0,02 та 0,007; біциклопірону – 0,01 та 0,005; підіфлуметофену – 0,02 та 0,007 відповідно.

За результатами вивчення динаміки вмісту досліджуваних речовин у ґрунті в натурних умовах розраховували періоди зникнення 50 %, 95 % і 99 % речовини з ґрунту – DT_{50} , DT_{95} і DT_{99} відповідно. Для цього використали метод математичного моделювання, який передбачає розрахункове відтворення процесу зниження концентрації речовини у ґрунті за фактичними даними, що дозволяє прогнозувати параметри персистентності досліджуваних речовин [140]. Розрахунки здійснювали згідно з методикою, що наведена у Додатку А, за формулами (В.23) – (В.28).

Дані щодо стійкості амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті, які були отримані за результатами натурних експериментів в ґрунтово-кліматичних умовах України, були використані для остаточної оцінки потенційного ризику, що створюється для здоров'я населення та довкілля внаслідок забруднення досліджуваними речовинами ґрунту та суміжних середовищ. Методики з оцінки зазначених ризиків наведені в [21, 9, 127, 160, 173, 176, 190] та викладені вище.

Додатково для оцінки небезпечності забруднення ґрунту розраховували індекс персистентності ксенобіотику (ІПК) за формулою (В.29), яка наведена в [134]. Оскільки зазначена методика передбачає наявність ГДК речовини у ґрунті, розрахунки ІПК досліджуваних ДР здійснювали на заключному етапі досліджень після проведення лабораторних експериментів та наукового обґрунтування медико-санітарного нормативу амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті. Рівень забруднення ґрунту досліджуваною ДР оцінювали як безпечний, якщо ІПК

менше за 5; як помірно небезпечний, якщо ІПК в межах від 5 до 20, як небезпечний – від 20 до 60, як дуже небезпечний – якщо ІПК перевищує 60 [134].

На наступному етапі проведено лабораторні експерименти з вивчення поведінки амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у системах «грунт – ґрунтові води», «грунт – рослини» та «грунт – атмосферне повітря».

Додатково для оцінки небезпечності забруднення ґрунту розраховували індекс персистентності ксенобіотику (ІПК) за формулою (В.29), яка наведена в [134]. Оскільки зазначена методика передбачає наявність ГДК речовини у ґрунті, розрахунки ІПК досліджуваних ДР здійснювали на заключному етапі досліджень після проведення лабораторних експериментів та наукового обґрунтування медико-санітарного нормативу амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті. Рівень забруднення ґрунту досліджуваною ДР оцінювали як безпечний, якщо ІПК менше за 5; як помірно небезпечний, якщо ІПК в межах від 5 до 20, як небезпечний – від 20 до 60, як дуже небезпечний – якщо ІПК перевищує 60 [134].

На наступному етапі проведено лабораторні експерименти з вивчення поведінки амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у системах «грунт – ґрунтові води», «грунт – рослини» та «грунт – атмосферне повітря».

Вертикальну міграцію досліджуваних речовин в системі «грунт – ґрунтові води» вивчали за допомогою фільтраційних колон конструкції академіка Гончарука Є.Г., що призначені для забезпечення вільної фільтрації води та моделювання природного процесу можливого потрапляння пестицидів з ґрунту в підземні (ґрунтові) води з подальшою оцінкою рівня їх забруднення [27]. Фільтраційні колони мали висоту 105 см та площу перетину 40 см×40 см. Нижні 80 см кожної колони були завантажені модельним ґрунтовим еталоном № 1 (МГЕ № 1), який являє собою суміш середньо- і дрібнозернистого річкового піску з мінімальною сорбційною та максимальною фільтраційною здатністю. Верхні 20 см, що імітують орний шар ґрунту, завантажували або МГЕ № 1 для створення екстремальних умов міграції досліджуваних пестицидів, або чорноземом вилуженим, оскільки у ґрунтовому покриві сільськогосподарських угідь України превалюють (62 %) власне чорноземи, частка яких серед орних ґрунтів сягає 68 %

[13]. Схема експерименту з вивчення міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у системі «грунт – ґрунтові води» наведена у табл. 2.4.

Вихідні концентрації кожної досліджуваної ДР у верхньому шарі ґрунту завтовшки 20 см створювали, спираючись на її максимальну норму витрати (м.н.в.), яку визначали, виходячи з вмісту ДР у препаративній формі та м.н.в. цієї препаративної форми згідно з [34]. М.н.в. амікарбазону дорівнювала 0,14 кг/га, біциклопірону – 0,15 кг/га та підіфлуметофену – 0,18 кг/га. Вихідні концентрації амікарбазону у ґрунті становили 0,05, 0,02 і 0,02 мг/кг (колони № 1, 2 і 3 відповідно), що відповідало 1; 0,5 і 0,5 м.н.в; біциклопірону – 0,05; 0,05 і 0,01 мг/кг (колони № 4, 5 і 6 відповідно), що відповідало 1; 1 і 0,2 м.н.в.; підіфлуметофену – 0,06; 0,3 і 0,06 мг/кг (колони № 7, 8 і 9 відповідно), що відповідало 1; 5 і 1 м.н.в. (табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Схема експерименту з вивчення вертикальної міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у системі «грунт – ґрунтові води»

Серія експерименту, діюча речовина	№ фільтраційної колони	Верхній шар ґрунту*	Кількість максимальних норм витрати	Вихідні концентрації у ґрунті, мг/кг	Добова подача води, л	Тривалість дослідження, 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. Підіфлуметофен	7	МГЕ № 1	1	0,06	5,3	95
	8	ЧВ	5	0,3	5,3	
	9	ЧВ	1	0,06	5,3	

Примітка. * – ЧВ – чорнозем вилужений, МГЕ – модельний ґрунтовий еталон.

При розрахунку кількості дехлорованої водопровідної води, яку пропускали через фільтраційну колону, враховували, що на рівнинній території України річна кількість опадів змінюється від 700 мм на заході Полісся і Лісостепу до (300–350) мм у південних районах; найбільше опадів випадає на гірських хребтах Карпат (понад 1500 мм) та у Кримських горах (понад 1000 мм за рік) [139].

Застосовували три режими подачі води. Згідно з рекомендаціями академіка Гончарука Є.Г. для створення екстремальних умов на колону протягом місяця (30 днів) подавали річну (1000 мм) або тримісячну (250 мм) норму опадів. Водночас для створення умов, наближених до реальних, протягом місяця подавали місячну норму опадів (83 мм). Кількість води, яку щоденно подавали на фільтраційну колону за «річного», «тримісячного» та «місячного» режимів, становила 5,3 дм³; 1,3 дм³ та 0,44 дм³ відповідно. З метою постійного та рівномірного зволоження ґрунту подачу води на колони здійснювали за допомогою дозатора та системи крапельного поливу зі швидкістю 3,7 мл/хв; 1,0 мл/хв і 0,3 мл/хв відповідно.

Відбір проб профільтрованої води розпочинали з наступної після закладки досліду доби (перша доба спостереження) та здійснювали щоденно. Підготовку проб фільтрату та кількісне визначення у воді амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену методом обернено-фазової ВЕРХ з ультрафіолетовим детектуванням (рідинні хроматографи LC-10AD та LC-20AD) виконували відповідно до затверджених у чинному порядку методичних вказівок (табл. 2.5). Чутливість використаних аналітичних методів дозволяла контролювати дотримання ГДК_{в.в.} досліджуваних ДР [112, 115] (табл. 2.5).

Відбір проб фільтрату з колони припиняли, коли вміст відповідної досліджуваної ДР ставав нижчим за МКВ аналітичного методу. Цим визначалась тривалість кожної серії лабораторного експерименту.

Обґрунтування порогової концентрації досліджуваних речовин у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості здійснювали згідно з [27], враховуючи значення ГДК_{в.в.}, а також максимально недіючу концентрацію (МНК) у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості, яку розраховували за формулою (В.30).

Гранично допустимі концентрації та методики визначення
досліджуваних речовин у воді водойм

Норматив, метод контролю	Діюча речовина		
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
ГДК у воді водойм, мг/дм ³	0,002	0,0006	0,002
Лімітуючий показник шкідливості	Загально- санітарний	Санітарно- токсикологічний	Загально- санітарний
Методичні вказівки, посилання	№ 1529-2018, [76]	№ 1745-2021 [97]	№ 1686-2020 [73]
Межа кількісного визначення (МКВ), мг/дм ³	0,001	0,0006*	0,001
Межа виявлення (МВ), мг/дм ³	0,0003	0,0003	0,0003

Примітка. * – при об'ємі проби 750 мл МКВ біциклопірону становить 0,0004 мг/дм³.

Експериментальне вивчення поведінки амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в системі «грунт – атмосферне повітря» здійснювали за допомогою 2 модернізованих лабораторних мікрокліматичних пристроїв конструкції академіка Гончарука Є.Г., які дозволяють створювати різноманітні ґрунтово-кліматичні умови [27]. Кожний пристрій складався з термостату «BINDER» (Німеччина), в якому знаходилися дві герметичні скляні робочі камери. Від кожної камери за межі термостату відводили 2 гумові трубки з затискачами: одна – для відбору проб повітря (приєднана до скляних поглинальних приладів), інша – для вирівнювання тиску всередині камери.

Особливості вертикальної міграції у повітря вивчали залежно від типу ґрунту та вихідних концентрацій амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену. Для цього 2 робочі камери першого мікрокліматичного пристрою завантажували МґЕ № 1. Робочі камери другого мікрокліматичного пристрою завантажували чорноземом

вилуженим. Схема експерименту з вивчення міграції досліджуваних пестицидів у системі «грунт – атмосферне повітря» наведена у табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Схема експерименту з вивчення міграції досліджуваних пестицидів
у системі «грунт – атмосферне повітря»

Серія експерименту, діюча речовина	Тип ґрунту*	Кількість максимальних норм витрати	Вихідні концентрації у ґрунті, мг/кг	Тривалість експерименту, доба
I. Амікарбазон	МґЕ № 1	1, 10 і 20	0,05; 0,5 і 1,0	8
II. Біциклопірон	МґЕ № 1	10 і 20	0,5 і 1,0	6
	ЧВ	20 і 40	1,0 і 2,0	
III. Підіфлуметофен	МґЕ № 1	10 і 20	0,6 і 1,2	7
	ЧВ	20 і 40	1,2 і 2,4	

Примітка. * – ЧВ – чорнозем вилужений, МґЕ – модельний ґрунтовий еталон.

Оскільки досліджувані ДР мають низьку леткість, створювали доволі високі вихідні концентрації сполук у ґрунті. Внесення амікарбазону в МґЕ № 1 здійснювали у кількостях, що відповідали 1, 10 і 20 м.н.в. (табл. 2.6). При цьому завдяки рівномірному перемішуванню у ґрунті були створені вихідні концентрації на рівні 0,05; 0,5 і 1,0 мг/кг. Внесення біциклопірону та підіфлуметофену в МґЕ № 1 здійснювали у кількостях, що відповідали 10 і 20 м.н.в., у чорнозем вилужений – у кількостях, що відповідали 20 і 40 м.н.в. При цьому створювали вихідні концентрації в МґЕ № 1: біциклопірону – 0,5 і 1,0 мг/кг; підіфлуметофену – 0,6 і 1,2 мг/кг; у чорноземі вилуженому: біциклопірону – 1,0 і 2,0 мг/кг; підіфлуметофену – 1,2 і 2,4 мг/кг (табл. 2.6).

Для створення екстремальних кліматичних умов та посилення випаровування досліджуваних ДР експеримент проводили при температурі ґрунту 70 °С, яка відтворює найвищу температуру, що була зафіксована в південних регіонах України на поверхні оголеного (62 °С) або вкритого рідкою сухою травою (74 °С) ґрунту влітку в середині дня під прямими сонячними променями [37]. Для зменшення

сорбційної та поглинальної здатності ґрунту його зволожували на рівні 60 % від повної вологоємності. Тривалість досліду з амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном становила 8, 6 та 7 діб відповідно.

Проби повітря відбирали щоденно аспіраційним методом за допомогою електроаспіратора та послідовно з'єднаних двох скляних U-подібних поглинаючих приладів з пористою пластинкою, що були заповнені ацетонітрилом, при швидкості 2,0 дм³/хв. протягом 60 хв. Поглинаючий розчин з обох поглинальних приладів об'єднували у круглodonній колбі, випаровували на ротаційному випарнику при температурі 40 °С під вакуумом до об'єму біля 1 см³ і далі потоком сухого повітря насухо. Сухий залишок розчиняли в ацетонітрилі та використовували для аналітичного визначення амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену методом обернено-фазової ВЕРХ з ультрафіолетовим детектуванням (рідинні хроматографи LC-10AD та LC-20AD) згідно з методичними вказівками відповідно № 1528-2018, № 1744-2021 та № 1685-2020 [72, 75, 100]. МКВ та МВ становили відповідно: амікарбазону – 0,001 мг/м³ та 0,0007 мг/м³, біциклопірону – 0,0001 мг/м³ та 0,00005 мг/м³; підіфлуметофену – 0,008 мг/м³ та 0,003 мг/м³.

Особливості міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у системі «ґрунт – рослина» вивчали у трьох серіях лабораторних експериментів (табл. 2.7). Вегетаційні досліді проводили у фітокліматичній камері «BINDER» (Німеччина), яка дозволяє в автоматичному режимі моделювати добові коливання рівнів інсоляції, температури та вологості повітря. Вегетаційні ємності завантажували чорноземом вилуженим. В день закладки досліду в ґрунт перед посівом вносили і рівномірно розподіляли: амікарбазон в кількостях, що відповідали 1, 4 і 10 м.н.в., вихідні концентрації речовини у ґрунті при цьому становили 0,05; 0,2 і 0,5 мг/кг; біциклопірон – у кількостях, що відповідали 5 і 20 м.н.в., вихідні концентрації становили 0,25 і 1,0 мг/кг; підіфлуметофен – у кількостях, що відповідали 2 і 20 м.н.в., вихідні концентрації становили 0,12 і 1,2 мг/кг (табл. 2.7). Контролем у кожній серії були рослини, які вирощували без внесення досліджуваних речовин. Ґрунт зволожували водопровідною дехлорованою водою до 60 % повної вологоємності.

Схема експерименту з вивчення транслокації досліджуваних пестицидів
з ґрунту у тест-рослини

Серія експерименту, діюча речовина	Кількість максимальних норм витрати	Вихідні концентрації у ґрунті, мг/кг	Тест-рослини	Відбір проб, доба після обробки пестицидом
I. Амікарбазон	1, 4 і 10	0,05; 0,2 і 0,5	кукурудза, салат, редис	20 і 40
II. Біциклопірон	5 і 20	0,25 і 1,0	кукурудза, салат, овес, пшениця	15 і 30
III. Підіфлуметофен	2 і 20	0,12 і 1,2	пшениця, овес, салат	20 і 30

Як тест-рослини були використані хлібні зернові (пшениця, овес, кукурудза – представники родини Злакові) та овочеві (салат – родина Айстрові, редис – родина Капустяні або Хрестоцвіті) культури (табл. 2.7). Серед них цільовими культурами були пшениця для підіфлуметофену та кукурудза для амікарбазону і біциклопірону. Салат, редис, овес та пшениця (у разі біциклопірону) були обрані як можливі культури сівозміни. Пророщене насіння тест-рослин було посіяне у день закладки досліду. Полив рослин здійснювали на підставі візуальної оцінки стану ґрунту через (1–2) доби водопровідною дехлорованою водою.

Відбір проб зеленої маси рослин здійснювали на 20-у і 40-у добу після обробки ґрунту амікарбазоном, на 15 і 30 добу після обробки ґрунту біциклопіроном та на 20 і 30 добу після обробки ґрунту підіфлуметофеном (табл. 2.7). Визначення залишкових кількостей досліджуваних речовин в зеленій масі рослин проводили методом ВЕРХ відповідно до [71, 78, 99]. Межа кількісного визначення та межа виявлення зазначених методів становили (мг/кг): амікарбазону – 0,02 та 0,007; біциклопірону – 0,02 та 0,006; підіфлуметофену – 0,01 та 0,003 відповідно.

Вплив досліджуваних пестицидів на процеси самоочищення чорнозему вилуженого вивчали в лабораторному експерименті, схема якого наведена в табл. 2.8, згідно з [27, 126]. У 1-ій серії дослідів у ґрунті створювали вихідні концентрації амікарбазону 0,05; 0,2 і 0,5 мг/кг, що відповідали 1; 4 і 10 м.н.в. У 2-ій серії у чорноземі вилуженому створювали вихідні концентрації біциклопірону 0,05; 0,25 і 1,0 мг/кг, що відповідали 1; 5 і 20 м.н.в. У 3-ій серії досліджували вплив підіфлуметофену у вихідних концентраціях 0,12; 0,6 і 1,8 мг/кг, що відповідали 2; 10 і 30 м.н.в. Найменша вихідна концентрація підіфлуметофену відповідала 2 м.н.в., оскільки препарати на його основі застосовують дворазово за вегетаційний сезон, тоді як препарати на основі амікарбазону та біциклопірону – одноразово. Контролем у кожній серії був чорнозем вилужений, в який не вносили досліджувані пестициди.

Таблиця 2.8

Схема експерименту з вивчення впливу досліджуваних пестицидів на ферментативну активність чорнозему вилуженого

Серія експерименту, діюча речовина	Кількість максимальних норм витрати	Вихідні концентрації у ґрунті, мг/кг	Термін відбору проб, доба після обробки пестицидом
I. Амікарбазон	1, 4 і 10	0,05; 0,2 і 0,5	1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, і 30
II. Біциклопірон	1, 5 і 20	0,05; 0,25 і 1,0	1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, і 30
III. Підіфлуметофен	2, 10 і 30	0,12; 0,6 і 1,8	1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, і 30

Для оптимізації процесу нітрифікації до дослідних та контрольних зразків ґрунту було додано (мг/100 г): амонію сульфату – 21,53, калію фосфату однозамінного – 7,84, магнію сульфату – 3,9, кальцію гідроксиду – 100,0 і для збагачення нітрифікуючими бактеріями – 5 мл бовтанки листового перегною у відповідності до [27, 126].

Кожний варіант дослідів був поставлений в склянках об'ємом 1 дм³ у триразовій повторності. Стакани з ґрунтом вміщували у ексікатори з водопровідною водою на дні та витримували протягом дослідів при кімнатній температурі. Вологість ґрунту підтримували на рівні 60 % від повної вологоємності

шляхом регулярного, 2 рази на тиждень, зважування і додавання дехлорованої стерильної води.

Вплив досліджуваних пестицидів на інтенсивність біохімічних процесів у ґрунті вивчали за рівнем нітрифікації, який оцінювали за динамікою вмісту іонів амонію, нітрит- та нітрат-іонів, а також активністю фосфатази. Відбір проб здійснювали на 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, і 30-у добу від початку експерименту [27, 126].

Визначення вмісту сполук азоту здійснювали у ґрунтовій витяжці, активності фосфатази – у повітряно-сухому ґрунті відповідними фотоколориметричними методами.

Для приготування ґрунтової витяжки (1:10) з кожного стакану відбирали 2 паралельні проби ґрунту вагою по 20 г, вміщували кожний зразок у конічну колбу, додавали у кожену колбу по 200 мл безаміачної дистильованої води та струшували на шейкері лабораторному 20 хв. Далі для просвітлення і знебарвлення витяжки в кожену колбу вносили по 1 мл 13% розчину $Al_2(SO_4)_3$ та 0,5 мл 7% розчину КОН, перемішували, залишали на 30 хв, після чого фільтрували через фільтр «синя стрічка» в іншу чисту колбу.

Концентрацію у ґрунтовій витяжці амонійного азоту (іонів амонію) визначали за утворенням йодиду меркурамонію з реактивом Несслера, нітритного азоту (азоту нітритів) – за утворенням яскраво забарвлених азокрасок з реактивом Грісса, нітратного азоту (азоту нітратів) – за утворенням тринітрофеноляту амонію з дисульфохеноловою кислотою [31, 39]. Вимірювання оптичної щільності забарвлених розчинів здійснювали на колориметрі фотоелектричному концентраційному КФК-2МП у кюветі довжиною (L) 50 мм при довжині хвилі (λ) 440 нм (амонійний азот, нітратний азот) та 540 нм (нітритний азот) проти дистильованої (безаміачної при визначенні амонійного азоту) води, в яку додавали ті самі реагенти, що й в ґрунтову витяжку.

Для визначення активності фосфатази брали наважки по 2 г висушеного, просіяного через сито з діаметром отворів 1 мм та перетертого у ступці повітряно-сухого ґрунту, поміщали в центрифужну пробірку та додавали по 2 мл 1% розчину натрію фенолфталеїнфосфату з рН 7. Контролем була наважка чистого ґрунту з 2 мл

дистильованої води. Пробірки закривали пробками, ретельно струшували та поміщали в термостат на 3 години при температурі 30 °С. Після інкубації, для видалення продукту гідролізу органічного субстрату (фенолфталеїну) і отримання безбарвних та прозорих ґрунтових витяжок, в кожен пробірку додавали по 5 мл 0,1% розчину K_2SO_4 і центрифугували 10 хв при 5000 об/хв. Оптичну щільність забарвленого у рожевий колір розчину, що утворився внаслідок розкладання натрію фенолфталеїнфосфату до фенолфталеїну і реакції останнього з 10% розчином аміаку, вимірювали на КФК-2МП у кюветі довжиною (L) 10 мм при довжині хвилі (λ) 540 нм [31].

Згідно з рекомендаціями [27] гігієнічно значущими визнавали відхилення від контролю, якщо вони були більшими за 25 % в порівнянні з контролем протягом більше, ніж 7 діб. Концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, які призводили до таких змін, оцінювали як діючі.

На підставі результатів лабораторних експериментів з вивчення поведінки досліджуваних ДР у системах «ґрунт – ґрунтові води», «ґрунт – рослини», «ґрунт – атмосферне повітря» та їх впливу на нітрифікуючу та фосфатазну активність чорнозему вилуженого були обґрунтовані порогові концентрації у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за водно-міграційним, транслокаційним, повітряно-міграційним та загальносанітарним показниками шкідливості [27]. На основі порівняного аналізу порогових концентрацій визначено лімітуючу ознаку шкідливості та обґрунтовано медико-санітарний норматив – ГДК у ґрунті сучасних стійких пестицидів з різних хімічних класів – амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, згідно з методичними підходами до нормування екзогенних хімічних речовин у ґрунті, наведеними у [27, 29].

Усі цифрові дані, що були отримані під час експериментальних досліджень, піддавали обробці методами дескриптивної статистики з розрахунком середнього арифметичного значення, стандартного відхилення, похибки середнього та довірчого інтервалу. Достовірність розходжень між середніми арифметичними значеннями оцінювали за t-критерієм Стьюдента для незалежних та залежних вибірок. Також за t-критерієм Стьюдента оцінювали достовірність коефіцієнтів

кореляції та коефіцієнтів рівнянь регресії. Адекватність регресійних моделей оцінювали за F-критерієм Фішера. Статистичну обробку проводили згідно з [44, 155] за допомогою програмних продуктів Microsoft Excel та MedCalc v.19.4.1 (MedCalc Software Inc, Broekstraat, Belgium, 1993–2020).

Публікації за матеріалами розділу представлені вісьмома методичними вказівками з визначення амікарбазону та підіфлуметофену в об'єктах навколишнього середовища, повітрі робочої зони, сільськогосподарській сировині та харчових продуктах [71–78].

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА ПОТЕНЦІЙНОГО РИЗИКУ ДЛЯ ЗДОРОВ'Я НАСЕЛЕННЯ МІГРАЦІЇ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПРОНУ ТА ПІДФЛУМЕТОФЕНУ В СИСТЕМІ «ГРУНТ – СУМІЖНІ СЕРЕДОВИЩА»

Потенційна небезпечність ДР ХЗЗР для здоров'я населення та стану довкілля пов'язана як з їх токсичністю для ссавців, зокрема людини, так і з особливостями поведінки в об'єктах навколишнього середовища, насамперед з тривалістю перебування та здатністю мігрувати. Дослідження долі ДР ХЗЗР в об'єктах довкілля після застосування пестицидів у сільськогосподарській практиці є важливим для розуміння їх впливу на організм людини та прийняття оптимальних рішень щодо безпечності їх використання з метою контролю шкідників, бур'янів та хвороб у сільському господарстві [140].

Особливе значення серед об'єктів довкілля має ґрунт, оскільки є, з одного боку, місцем накопичення ДР ХЗЗР, а з іншого – центральною ланкою їх міграції у суміжні середовища [1, 28, 101, 189]. Саме тому від особливостей поведінки пестицидів у ґрунті багато у чому залежить їх безпека для здоров'я населення.

3.1 Гігієнічна оцінка небезпечності досліджуваних пестицидів за стійкістю у ґрунті

Потужним фактором, що зумовлює потенційну небезпеку ДР ХЗЗР для здоров'я населення та стану довкілля, є тривалість їх перебування у навколишньому середовищі загалом та ґрунті, зокрема. Персистентність у довкіллі ДР ХЗЗР визначається як їх деградацією (трансформацією) шляхом біотичних та абіотичних процесів, так і розсіюванням (десипацією) внаслідок випаровування з поверхні ґрунту, вилуговування та поглинання рослинами [140]. Саме тому нами проведено оцінку небезпечності досліджуваних речовин у ґрунті за даними інформаційних джерел щодо їх стійкості в лабораторних та натурних умовах (табл. 3.1) у відповідності до чинної в Україні гігієнічної класифікації пестицидів [108] та їх

екотоксикологічної небезпечності згідно з [136]. Зауважимо, що згідно з рекомендаціями, які наведені в [153], період напіврозпаду (DT_{50}) в аеробних лабораторних дослідженнях відображає час зменшення концентрації ДР ХЗЗР на 50 % переважно внаслідок процесів деградації; DT_{50} в натурних (польових) дослідженнях відображає час зменшення концентрації ДР ХЗЗР на 50 % за рахунок як деградації, так і розсіювання.

Таблиця 3.1

Оцінка стабільності у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену

Діюча речовина	Джерело інформації щодо DT_{50}	DT_{50} , доба				Клас*			
		лабораторні умови (ЛУ)		польові умови (ПУ)		за ДСанПін 8.8.1.2.002-98		за [199]	
		min	max	min	max	ЛУ	ПУ	ЛУ	ПУ
Амікарбазон	[183]	14	87	4	30	III / I	IV / III	III / II	III / II
	[144]	–	87	19	29	– / I	III / III	– / II	III / III
	[177]	15	87	18	87	III / I	III / I	III / II	III / II
Біциклопірон	[182]	19,8	434	1,7	36	III / I	IV / II	III / I	III / II
	[168]	19,8	433	–	–	III / I	–	III / I	–
Підіфлуметофен	[181]	398	1690	–	–	I / I	–	I / I	–
	[179]	469	4170 1440**	29	8540	I / I I**	III / I	I / I I**	III / I
	[184]	84	811	–	–	I / I	–	I / I	–

Примітки:

- * – клас за мінімальним значенням / клас за максимальним значенням;
- ** – середнє значення.

Дані, наведені у табл. 3.1, свідчать, що амікарбазон за стабільністю у ґрунті в лабораторних (аеробних) умовах можна віднести як до помірно стійких (III клас небезпечності), так і до високостійких (I клас) пестицидів відповідно до [108], оскільки DT_{50} у різних типах ґрунтів коливався у широкому діапазоні – (14 – 87) діб.

В польових дослідженнях амікарбазон зникав з ґрунту з ДТ₅₀ (18 – 87) діб [144, 177, 183], а на ділянках цукрового очерету в Австралії – навіть (4 – 18) діб [183], що дозволяє віднести амікарбазон як до високостійких (I клас), так і до малостійких (IV клас) пестицидів за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 [108]. За міжнародною класифікацією [199] амікарбазон як в лабораторних, так і в натурних умовах класифікується від нестійкого (III клас) до помірно стійкого (II клас). Основним шляхом руйнації речовини у ґрунті визнають біодеградацію. Очікують, що деградація амікарбазону відбуватиметься швидше в лужних ґрунтах через можливий додатковий внесок гідролізу, тоді як фотоліз не вважають важливим шляхом деградації у ґрунті [183].

Стабільність біциклопірону досліджено у різних типах ґрунтів: суглинку, піщано-глинистому суглинку, глинистому суглинку, мулистому суглинку, мулистому глинистому суглинку, мулистій глині, суглинистому піску [168]. ДТ₅₀ сполуки коливався у широкому діапазоні залежно від механічного складу ґрунту, його рН, вмісту органічної речовини: в лабораторних дослідах – (19,8 – 434) діб, в польових – (1,7 – 36) діб (табл. 3.1). Згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 [108] за стабільністю у ґрунті біциклопірон можна віднести в лабораторних умовах як до помірно стійких (III клас), так і до високостійких (I клас) пестицидів; в натурних – як до малостійких (IV клас), так і до стійких (II клас) пестицидів. За міжнародною класифікацією [199] біциклопірон також класифікується від нестійкого (III клас) до стійкого (I клас) в лабораторних та помірно стійкого (II клас) в натурних умовах (табл. 3.1).

Період напіврозпаду підіфлуметофену у різних типах ґрунтів коливався у широкому діапазоні як в лабораторних [(84 – 4170) діб], так і в польових [(29 – 8540) діб] умовах (табл. 3.1). В більшості випадків за стабільністю у ґрунті цю речовину можна віднести до I класу небезпечності (високостійкий) і лише в окремих натурних дослідженнях – до II (стійкий), або III (помірно стійкий) класів небезпечності за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98. Згідно з класифікацією, що наведена в [180], підіфлуметофен як в лабораторних, так і в натурних умовах класифікується від помірно стійкого до дуже стійкого (ДТ₅₀ > 365 діб).

Таким чином, узагальнюючи інформацію з урахуванням принципу агравації – одного з основних принципів профілактичної медицини, амікарбазон за стабільністю у ґрунті як в лабораторних, так і в польових умовах можна віднести за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 до високостійких (І клас небезпечності) пестицидів, за міжнародною класифікацією – до помірно стійких (ІІ клас) пестицидів; біциклопірон – до високостійких (І клас за обома класифікаціями) в лабораторних експериментах та до помірно стійких (ІІ клас за міжнародною класифікацією) – в польових дослідках; підіфлуметофен – до високостійких пестицидів як в лабораторних, так і в натурних умовах (І клас за обома класифікаціями). Найвищу стабільність у різних ґрунтово-кліматичних умовах має підіфлуметофен; наступним є біциклопірон; найшвидше деградує у ґрунті амікарбазон.

Для оцінки відносної екоотоксикологічної небезпечності було розраховано екотокс досліджуваних пестицидів за формулою (В.1) згідно з [136]. Такий підхід раніше був застосований для оцінки екоотоксичності багатьох ДР ХЗЗР [2, 20, 30, 32, 46, 70, 125].

Встановлено, що ризик негативного впливу усіх трьох досліджуваних ДР на наземні біоценози за різних ґрунтово-кліматичних умов є на (1–5) порядків нижчим в порівнянні з екотоксом стійкого хлорорганічного інсектициду ДДТ; до того ж екоотоксичність біциклопірону є нижчою, ніж амікарбазону та підіфлуметофену (табл. 3.2).

У порівнянні з екоотоксикологічною небезпечністю інших гербіцидів екотокс біциклопірону ($1,54 \times 10^{-4}$ у.о.), розрахований з урахуванням найвищої стійкості у польових дослідженнях, був нижчим, ніж екотокс сим-триазинів та шестичленних гетероциклів, співставним з екотоксом імідазолінонів та вищим, ніж у сульфонілсечовин та деяких інших гербіцидів (табл. 3.3). Екоотоксичність амікарбазону ($1,71 \times 10^{-3}$ у.о.) була нижчою, ніж сим-триазинів та деяких шестичленних гетероциклів, але вищою, ніж у імідазолінонів, сульфонілсечовин та гербіцидів з інших хімічних класів (табл. 3.3).

Щодо фунгіциду підіфлуметофену, його екоотоксикологічна небезпечність ($8,78 \times 10^{-2}$ у.о.), яка була визначена з урахуванням найвищої стійкості у польових

дослідженнях, була вищою у порівнянні з іншими фунгіцидами: етилен-біс-дитіокарбатами, стробілуринами, триазолами, амідами тощо (табл. 3.3), що обумовлено надзвичайно високою персистентністю речовини у ґрунті.

Таблиця 3.2

Оцінка екоотоксикологічної небезпечності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену

Діюча речовина	DT ₅₀ (min – max), доба		Норма витрати діючої речовини (N), кг/га	Середня смертельна доза (LD ₅₀), мг/кг	Екотокс (E)*, у.о.	
	ЛУ	НУ			ЛУ	НУ
Амікарбазон	14 – 87	4 – 87	0,14	1015	$\frac{2,76 \times 10^{-4}}{1,71 \times 10^{-3}}$	$\frac{7,88 \times 10^{-5}}{1,71 \times 10^{-3}}$
Біциклопірон	19,8 – 434	1,7 – 36	0,15	5000	$\frac{8,48 \times 10^{-5}}{1,86 \times 10^{-3}}$	$\frac{7,28 \times 10^{-6}}{1,54 \times 10^{-4}}$
Підіфлуметофен	84 – 4170	29 – 8540	0,36**	5000	$\frac{8,64 \times 10^{-4}}{4,29 \times 10^{-2}}$	$\frac{2,95 \times 10^{-4}}{8,78 \times 10^{-2}}$

Примітки:

1. ЛУ – лабораторні умови; НУ – натурні умови;
2. * – в чисельнику – мінімальне значення, в знаменнику – максимальне значення;
3. ** – норма витрати підіфлуметофену визначена з врахуванням регламентованої кратності обробок – дворазово за вегетаційний сезон.

Таблиця 3.3

Порівняльна оцінка екоотоксикологічної небезпечності гербіцидів та фунгіцидів різних хімічних класів та поколінь

Пестициди	Хімічний клас	Речовина	Екотокс, у.о.	Джерело інформації
Гербіциди	Сим-триазини	Атразин	$3,09 \times 10^{-2}$	[2]
		Пропазин	$1,17 \times 10^{-2}$	
		Симазин	$7,45 \times 10^{-2}$	
	Шестичленні гетероцикли	Бентазон	$1,02 \times 10^{-2}$	
		Метрибузин	$3,00 \times 10^{-3}$	

Пестициди	Хімічний клас	Речовина	Екотокс, у.о.	Джерело інформації
		Хлоридазон	$4,20 \times 10^{-4}$	
	Імідазоліони	Імазетапір	$2,07 \times 10^{-4}$	[30]
		Імазапір	$1,13 \times 10^{-4}$	
		Імазамокс	$2,24 \times 10^{-5}$	
	Сульфоніламіно-карбонілтриазоліони	Тієнкарбазон-метил	$5,40 \times 10^{-5}$	[2]
	Бензоїлпіразоли	Топрамезон	$8,25 \times 10^{-5}$	
	Трикетони	Мезотріон	$3,90 \times 10^{-5}$	
	Оксазоли	Ізоксафлютол	$2,48 \times 10^{-5}$	[32]
	Циклогександіони	Циклоксидим	$7,23 \times 10^{-5}$	
	Похідні бензойної кислоти	Дикамба	$8,89 \times 10^{-5}$	[125]
	Сульфонілсечовини	Нікосульфурон	$2,17 \times 10^{-5}$	[46]
		Просульфурон	$3,04 \times 10^{-5}$	
		Тритосульфурон	$1,60 \times 10^{-5}$	
		Трибенурон-метил	$3,76 \times 10^{-6}$	
Метсульфурон-метил		$2,51 \times 10^{-6}$		
Тріасульфурон		$1,24 \times 10^{-6}$		
Йодсульфурон-метил натрію	$1,20 \times 10^{-6}$	[2]		
Семікарбазони	Дифлуфензопір	$8,55 \times 10^{-6}$	[125]	
Фунгіциди	Етилен-біс-дитіокарбамати	Метирам	$9,5 \times 10^{-4}$	[20]
		Манкоцеб	$7,00 \times 10^{-4}$	
	Триазоли	Дифеноконазол	$(4,41-5,19) \times 10^{-4}$	[125]
	Стробілурини	Крезоксимметил	$1,60 \times 10^{-4}$	[70]
		Трифлоркси-стробін	$1,20 \times 10^{-4}$	
		Азоксистробін	$(1,03-1,14) \times 10^{-4}$	[125]
		Піраклостробін	$4,50 \times 10^{-5}$	
	Пікоксистробін	$(7,14-8,86) \times 10^{-5}$		
	Піразолкарбоксаміди	Флуксапіроксад	$1,39 \times 10^{-4}$	[2]
Аміди	Цифлуфенамід	$1,18 \times 10^{-5}$		

3.2 Гігієнічна оцінка потенційної небезпеки забруднення ґрунтових вод та поверхневих водойм амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном внаслідок їх міграції з ґрунту

Оскільки стійкі ДР ХЗЗР спроможні накопичуватися та створювати депо у ґрунті, який при цьому стає довготривалим джерелом міграції пестицидів у довкіллі, нами було проведено оцінку ймовірності забруднення ґрунтових вод та поверхневих водойм амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном в широкому діапазоні ґрунтово-кліматичних умов.

Оцінку потенційного ризику такої міграції проводили за п'ятьма показниками: 1) лінійним коефіцієнтом адсорбції, нормалізованим на вміст органічного вуглецю в ґрунті (K_{oc}), який характеризує рухливість речовини у ґрунті; 2) скринінговим індексом вимивання LIX, який враховує крім K_{oc} ще й константу швидкості руйнації речовини у ґрунті за рівнянням першого порядку (k) [190]; 3) індексом потенційного вимивання GUS, розрахунок якого базується на показниках K_{oc} та DT_{50} у ґрунті [160]; 4) індексом вилуговування для оцінки потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод $LEACH_{mod}$, який враховує крім K_{oc} та DT_{50} у ґрунті в натурних умовах ще й розчинність речовини у воді [173] та 5) максимально можливою концентрацією пестициду у ґрунтових водах SCI-GROW, при визначенні якої враховують K_{oc} , DT_{50} у ґрунті в аеробних умовах та максимальну норму витрати [176]. Значення коефіцієнту K_{oc} брали з літературних джерел; розрахунки індексів LIX, GUS та $LEACH_{mod}$ провели за формулами (B.2), (B.3) та (B.4) відповідно; визначення показника SCI-GROW здійснили за скринінг-моделлю згідно з [176]. Результати наведені у табл. 3.4 та 3.5.

Узагальнені дані різних джерел інформації щодо значень коефіцієнту сорбції органічним вуглецем ґрунту (K_{oc}) досліджуваних ДР (табл. 3.4) дозволили віднести амікарбазон до II класу, мобільний; підіфлуметофен – до IV класу, мало мобільний; біциклопірон – залежно від типу ґрунту від дуже мобільний (I клас) до мало мобільний (IV клас) в окремих ґрунтах згідно з міжнародною класифікацією Mobility Classification System SSLRC [194].

Оцінка мобільності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за
коефіцієнтом сорбції K_{oc} та індексом LIX

Діюча речовина	k^* , доба ⁻¹		Джерело інформації щодо значень K_{oc}	K_{oc} , мл/г		Клас за [194]	LIX [^] , у.о.	
	ЛУ	ПУ		min	max		ЛУ	ПУ
Амікарбазон	<u>0,00793</u>	<u>0,00793</u>	[144]	16,7	37	II	<u>0,1144</u>	<u>0,0005</u>
	0,04928	0,17250	[177]	23	44	II	0,8760	0,8760
Біциклопірон	<u>0,00159</u>	<u>0,01917</u>	[182]	6	500	I–IV	<u>0,0000</u>	<u>0,0000</u>
	0,03485	0,40588					0,9905	0,8914
Підіфлу- метофен			[181]	1949	3808	IV		
	<u>0,00017</u>	<u>0,00008</u>	[179, 181]	1165	2206	IV	<u>0,0000</u>	<u>0,0000</u>
	0,00821	0,02379	[184]	1383	2463	IV	0,8247	0,9102

Примітки:

1. * – значення константи швидкості руйнації речовини k розраховано за формулою:

$$k = \frac{\ln 2}{DT_{50}} \quad [140]; \text{ значення } DT_{50} \text{ взято з табл. 3.2};$$

2. ^ – в чисельнику – мінімальне значення, в знаменнику – максимальне значення;

3. ЛУ – лабораторні умови; НУ – натурні умови.

За скринінговим індексом вимивання LIX (табл. 3.4) згідно з класифікацією, що запропонована в [190], амікарбазон можна класифікувати як вимивний пестицид практично у будь-яких ґрунтово-кліматичних умовах, тоді як індекс LIX біциклопірону та підіфлуметофену варіює від 0 (мінімальний потенціал вилуговування, невимивний пестицид) до майже 1 (максимальний потенціал вилуговування) як в лабораторних, так і в польових дослідженнях.

Здатність до вимивання у ґрунтові води за індексом GUS усіх досліджуваних ДР коливається у доволі широкому діапазоні (табл. 3.5): амікарбазону (від 1,42 до 5,39 у.о.) – від низької (IV клас) до дуже високої (I клас); біциклопірону (від 0,30 до

8,50 у.о.) – від дуже низької (V клас) до дуже високої (I клас); підіфлуметофену (від 0,61 до 3,65 у.о.) – від дуже низької (V клас) до високої (II клас) згідно з класифікацією, запропонованою в [199]. Тобто, підіфлуметофену притаманна найменша здатність до потрапляння у ґрунтовий потік порівняно з амікарбазоном і біциклопіроном, що зумовлено його значно нижчою рухливістю за K_{oc} .

Таблиця 3.5

Оцінка міграційної здатності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в системі «ґрунт – вода»

Діюча речовина	DT ₅₀ *, доба		K _{oc} *, мл/г	GUS, у.о.				LEACH _{mod} ***, у.о.	
	ЛУ	ПУ		Значення*, у.о		Клас		Значення, у.о.*	Клас
				ЛУ	ПУ	ЛУ	ПУ		
Амікарбазон	<u>14</u>	<u>4</u>	<u>16,7</u>	<u>2,70</u>	<u>1,42</u>	I–III	I–IV	<u>418,18</u>	I
	87	87	44	5,39	5,39			9095,45	
Біциклопірон	<u>19,8</u>	<u>1,7</u>	<u>6</u>	<u>1,69</u>	<u>0,30</u>	I–IV	I–V	<u>404,6</u>	I
	434	36	500	8,50	5,01			714000	
Підіфлу- метофен	<u>84</u>	<u>29</u>	<u>1165</u>	<u>0,80</u>	<u>0,61</u>	II–V	II–V	<u>0,02</u>	I–III
	4170	8540	3808	3,38	3,67			11,0	

Примітки:

- * – в чисельнику – мінімальне значення, в знаменнику – максимальне значення;
- ЛУ – лабораторні умови, ПУ – польові умови;
- ** – при визначенні LEACH_{mod} враховано розчинність у воді (S_w): амікарбазону – 4600 мг/л, біциклопірону – 119000 мг/л, підіфлуметофену – 1,5 мг/л [181–183].

Крім того нами визначено ризик потенційного забруднення поверхневих та підземних вод за індексом LEACH_{mod}, що враховує не лише DT₅₀ та K_{oc} речовини, але й її розчинність у воді (S_w) відповідно до методики [173]. За розчинністю у воді амікарбазон та біциклопірон є високорозчинними ДР ХЗЗР (розчинність >100 мг/л при 20 °С), підіфлуметофен – помірно розчинний (розчинність від 1 до 10 мг/л) згідно з класифікацією, що наведена в [140].

Встановлено (табл. 3.5), що ризик забруднення поверхневих та ґрунтових вод амікарбазоном (від 418,18 до 9095,45 у.о.) та біциклопіроном (від 404,6 до 714000

у.о.) є високим (I клас); підфлуметофеном (від 0,020 до 10,996 у.о.) – від низького (III клас) до високого (I клас) залежно від типу ґрунту та кліматичних умов. Нижчі значення індексу $LEACH_{mod}$ підфлуметофену, незважаючи на високу стабільність останнього, зумовлені його значно нижчою мобільністю за K_{oc} і суттєво меншою розчинністю у воді порівняно з іншими досліджуваними речовинами.

Таким чином, підфлуметофен є високостійким (I клас) та мало мобільним (IV клас за K_{oc}) у ґрунті пестицидом, з широким (від мінімального до майже максимального) потенціалом вилуговування за скринінговим індексом LIX, якому притаманна від дуже низької до високої здатність до вимивання за індексами GUS (від V до II класу) та $LEACH_{mod}$ (від III до I класу). Амікарбазон є стійким (II клас), мобільним (II клас за K_{oc}) та вимивним за LIX (практично у будь-яких ґрунтово-кліматичних умовах) пестицидом з високою за $LEACH_{mod}$ (I клас) та від низької (IV клас) до дуже високої (I клас) за GUS здатністю до вилуговування. Біциклопірон – високостійкий (I клас) в лабораторних та стійкий (II клас) в польових досліджах; за K_{oc} є від дуже мобільного (I клас) до мало мобільного (IV клас), що зумовило широкий (від 0 до майже 1) потенціал вилуговування за LIX, високу (I клас) здатність до вимивання за $LEACH_{mod}$ та від дуже низької (V клас) до дуже високої (I клас) ймовірності вилуговування за GUS.

Для оцінки ризику шкідливого впливу досліджуваних пестицидів при надходженні у воду ми розраховали показник SCI-GROW при нормі витрати ДР 1 кг(л)/га, та порівняли її з чинними в Україні медико-санітарними нормативами [112, 114, 115]. Розрахунок здійснили за скринінг-моделлю згідно з [176], враховуючи максимальну норму витрати пестициду за ДР (кг/га): амікарбазону – 0,14; біциклопірону – 0,15 та підфлуметофену – 0,18; кратність застосування за вегетаційний сезон: обидва гербіциди – одноразово, підфлуметофен – двократно; коефіцієнт K_{oc} та DT_{50} у ґрунті.

Встановлено (табл. 3.6), що за найнесприятливіших ґрунтових та температурно-вологісних умов лише максимально можлива концентрація підфлуметофену у ґрунтових водах ($3,27 \times 10^{-1}$ мкг/дм³) є нижчою за ГДК сполуки у воді водойм господарсько-питного водопостачання (2,0 мкг/дм³). Максимальні

значення SCI-GROW амікарбазону ($6,60 \text{ мкг/дм}^3$) та біциклопірону ($2,52 \text{ мкг/дм}^3$) є вищими за їх ГДК у воді водойм відповідно у 3,3 рази та 4,2 рази. Максимальні значення SCI-GROW усіх досліджуваних речовин вищі за ГДК пестициду у воді питній ($0,0001 \text{ мг/дм}^3$ згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 [113]): амікарбазону – у 66,0 рази, біциклопірону – у 25,2 рази, підіфлуметофену – у 3,3 рази. Порівнюючи досліджувані ДР ХЗЗР між собою за показником SCI-GROW можна зробити висновок, що підіфлуметофен є безпечнішим за критерієм максимально можливої концентрації у ґрунтових водах, що, ймовірно, зумовлено його низькою мобільністю за коефіцієнтом K_{oc} (див. табл. 3.4).

Таблиця 3.6

Гігієнічна оцінка максимально можливої концентрації досліджуваних пестицидів у ґрунтовій воді

Показник, одиниці вимірювання	Значення показника для діючої речовини		
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
SCI-GROW min–max, мкг/дм ³	$3,38 \times 10^{-3} - 6,60$	$6,41 \times 10^{-4} - 2,52$	$1,15 \times 10^{-2} - 3,27 \times 10^{-1}$
ГДК у воді водойм, мг/дм ³	0,002	0,0006	0,002
мкг/дм ³	2,0	0,6	2,0
ГДК у воді питній, мг/дм ³	0,0001	0,0001	0,0001
мкг/дм ³	0,1	0,1	0,1

Трактуючи отримані результати, слід врахувати, що концентрації пестицидів, розраховані за скринінг-моделлю SCI-GROW, є максимально можливими. Фахівці US EPA зазначають [176], що ця модель базується на результатах моніторингу ґрунтових вод після застосування пестицидів у максимальних нормах витрати та кратності обробок на вразливих ділянках, а саме на піщаних водопроникних ґрунтах, за неглибокого розташування водоносних горизонтів, при значних опадах та/або зрошенні для максимального вимивання. Переважна більшість територій, на

яких реально використовуватимуть досліджувані пестициди, матиме менш вразливі до забруднення ґрунтові води, ніж території, на яких проводили дослідження для отримання моделі SCI-GROW [176].

Розраховані та оцінені вище показники K_{oc} , LIX, GUS та $LEACH_{mod}$ дозволили спрогнозувати можливість надходження досліджуваних ДР у воду підземних та поверхневих джерел водопостачання і навіть передбачити рівень такого надходження (показник SCI-GROW), але за жодним з них неможливо оцінити небезпеку забруднення води, яке формується внаслідок цього, для здоров'я людини. Саме тому нами були використані моделі [9, 21, 127], які враховують не лише поведінку у системі «ґрунт – вода», а й пов'язують її з критеріями токсичності та кумулятивності ДР ХЗЗР, що дає можливість оцінити ризик для здоров'я населення потенційного забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання у зв'язку з вертикальною міграцією та поверхневим стоком пестициду з ґрунту.

Для розрахунку інтегрального вектору небезпечності R амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за формулою (В.6) згідно з методикою [127] використано результати власних розрахунків індексу GUS (див. табл. 3.5) та дані інформаційних джерел [154, 177–179, 182, 183] щодо стабільності досліджуваних речовин у воді, їх LD_{50} при одноразовому введенні у шлунок щурам та NOAEL в хронічних дослідах на щурах (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Вихідні дані щодо токсичності та поведінки у воді досліджуваних речовин

Показник, одиниці вимірювання		Значення показника для діючої речовини		
		Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
Період напіврозпаду у воді (T_{50}), доба	Гідроліз	64	>365	>365
	Система «вода–осад»	116	681	662
LD_{50} при введенні у шлунок, мг/кг		1015	>5000	>5000
NOAEL, мг/кг		2,3	0,28	9,9

Встановлено, що усі три ДР є високостійкими у водному середовищі як у буферному розчині з рН 7 при температурі 20 °С, так і у системі «вода – осади» (дуже стійкі за класифікацією, наведеною у [180]; I клас небезпечності за [108]). За LD₅₀ при одноразовому введенні у шлунок щурів усі три ДР є малотоксичними та малонебезпечними (IV клас небезпечності) згідно з ДСП 8.8.1.2.002-98 [108]. Найменший NOAEL амікарбазону (2,3 мг/кг) встановлено в хронічному досліді на самицях щурів, біциклопірону (0,28 мг/кг) та підіфлуметофену (9,9 мг/кг) – в хронічних експериментах на самцях щурів [154, 182, 183].

Значення LD₅₀ та NOAEL (який ми прийняли за аналог Lim_{ch} – порог хронічної дії при пероральному багаторазовому надходженні речовини в організм щурів) були використані для розрахунку кількісного показника безпеки хронічної інтоксикації – зони біологічної дії (Z_{biol.ef.}) за формулою (В.5) (табл. 3.8). Чим ширша зона біологічної дії, тим небезпечнішою є ДР. За Z_{boil.ef.} амікарбазон та підіфлуметофен мають середній рівень небезпечності, біциклопірон – дуже високий рівень небезпечності у відповідності до оціночної шкали, що наведена в [127].

Результати бальної оцінки міграційної здатності досліджуваних речовин за GUS, їх токсичних та кумулятивних властивостей за Z_{boil.ef.}, стабільності у воді за T₅₀ та інтегральна оцінка за вектором R згідно з [127] представлені у табл. 3.8.

Потенційна небезпечність для здоров'я населення забруднення ґрунтових вод амікарбазоном за інтегральним вектором R (від 76,8 до 122,5 бали) оцінюється від середньої до високої залежно від ґрунтово-кліматичних умов (табл. 3.8); підіфлуметофеном (R від 115,8 до 137,5 бали) – як висока, незважаючи на найменшу здатність до потрапляння у ґрунтовий потік за індексом GUS; біциклопіроном (R від 144,6 до 173,2 бали) – як дуже висока, що зумовлено високою стабільністю у воді та надзвичайно широкою зоною біологічної дії. При цьому оцінка рівня небезпечності забруднення ґрунтових вод підіфлуметофеном та біциклопіроном була однаковою за різних ґрунтово-кліматичних умов. Найвищий рівень небезпечності для здоров'я населення внаслідок можливого забруднення ґрунтових вод притаманний біциклопірону.

Оцінка небезпеки для здоров'я населення досліджуваних пестицидів
як потенційних забруднювачів ґрунтових вод згідно з [127]

Діюча речовина	Показник, одиниці вимірювання							
	GUS		T ₅₀ у воді		Z _{boil.ef.}		Інтегральний індекс R	
	у.о.	бали	доба	бали	у.о.	бали	бали	рівень небезпечності
Амікарбазон	2,70	50	64	50	441,3	50	86,6	середній
	5,39	100					122,5	високий
	1,42	30					76,8	середній
	5,39	100					122,5	високий
Біциклопірон	1,69	30	>365	100	17857,1	100	144,6	дуже високий
	8,50	100					173,2	дуже високий
	0,30	30					144,6	дуже високий
	5,01	100					173,2	дуже високий
Підіфлу-метофен	0,80	30	>365	100	505,1	50	115,8	високий
	3,38	80					137,5	високий
	0,61	30					115,8	високий
	3,67	80					137,5	високий

Метод прогнозування шкідливого впливу на здоров'я людини пестицидів при їх надходженні в організм з водою [9] відрізняється від методики [127] тим, що як критерій міграційної здатності обрано індекс LEACH_{mod} [173], який враховує не лише DT₅₀ та K_{oc} речовини, як індекс GUS, але й її розчинність у воді (S_w). До того ж індекс LEACH_{mod} застосовується для оцінки небезпеки забруднення пестицидами як ґрунтових, так і річкових вод [173]. Як критерій можливості хронічної інтоксикації у методиці [9] застосовано ДДД пестициду, при обґрунтуванні якої спираються на мінімальну NO(A)EL з урахуванням як результатів хронічних дослідів на щурах, так і вивчення віддалених наслідків дії (канцерогенності, тератогенності, репродуктивної, ембріо- та фетотоксичності тощо), в тому числі й на інших видах

тварин (мишах, собаках, кроликах), які можуть виявитись більш чутливими до впливу досліджуваної речовини, ніж щури.

Для визначення інтегрального показника небезпечності при надходженні досліджуваних ДР у воду (ПНВ) за формулою (В.7) використано результати власних розрахунків індексу LEACH_{mod} (див. табл. 3.5), дані інформаційних джерел щодо стійкості у воді та ДДД досліджуваних пестицидів (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Оцінка небезпечності досліджуваних пестицидів при їх надходженні в підземні та поверхневі води згідно з [9]

Діюча речовина	Показник, одиниці вимірювання							
	LEACH		T ₅₀ у воді*		ДДД		ПНВ	
	$\frac{\min}{\max}$, у.о.	бали	доба	бали	мг/кг	бали	бали	клас (оцінка)
Амікарбазон	$\frac{418,18}{9095,45}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{64}{116}$	$\frac{4}{4}$	0,005	3	11	1А (надзвичайно небезпечний)
Біциклопірон	$\frac{404,6}{714000}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{\geq 365}{681}$	$\frac{4}{4}$	0,0003	4	12	1А (надзвичайно небезпечний)
Підіфлу-метофен	$\frac{0,02}{11,0}$	$\frac{2}{4}$	$\frac{\geq 365}{662}$	$\frac{4}{4}$	0,03	1	$\frac{7}{9}$	2 (небезпечний)/ 1Б (високо-небезпечний)

Примітка. * – в чисельнику – значення T₅₀ внаслідок гідролізу, в знаменнику – значення T₅₀ в системі «вода–осад».

В Україні науково обґрунтовано ДДД усіх досліджуваних ДР: амікарбазону – на основі мінімального NOAEL в хронічному досліді на самцях собак породи Бігль (1,6 мг/кг) з коефіцієнтом запасу (К) 300; біциклопірону, виходячи з мінімального NOAEL за загальнотоксичною дією та впливом на очі у дворічному досліді на щурах-самцях – 0,28 мг/кг з К = 1000; підіфлуметофену, спираючись на мінімальний NOAEL за загальнотоксичною дією та канцерогенністю в хронічному експерименті

на мишах-самцях – 9,2 мг/кг з $K = 300$. Найбільш небезпечним з досліджуваних речовин за значенням ДДД, так само, як і за значенням $Z_{\text{boil.ef.}}$, виявився біциклопірон (табл. 3.9).

За значенням ППНВ амікарбазон та біциклопірон (11 та 12 балів відповідно) є надзвичайно небезпечними для людини (1А клас), на відміну від підіфлуметофену (7–9 балів), який можна віднести як до небезпечних (2 клас), так і до високонебезпечних (1Б клас). Нижчий ризик шкідливого впливу підіфлуметофену зумовлений його меншою небезпечністю за токсикологічним критерієм, адже ДДД підіфлуметофену вища за ДДД амікарбазону та біциклопірону відповідно в 6 і 100 разів. Найвищий рівень небезпеки для здоров'я населення притаманний біциклопірону, оцінка якого як потенційного забруднювача ґрунтових вод за методиками [127] і [9] співпала, тоді як у разі підіфлуметофену та амікарбазону виявлено розходження.

Для комплексної оцінки ризику шкідливого впливу досліджуваних Д при їх надходженні в організм людини з водою за способом [21] нами розраховано максимально можливе добове надходження досліджуваних ДР з водою (ММДНВ) за формулою (В.8) та їх допустиме добове надходження з водою (ДДНВ) за формулою (В.9).

При визначенні ММДНВ врахували показник SCI-GROW, тобто максимально можливу концентрацію пестициду в ґрунтових водах при нормі витрати ДР ХЗР 1 кг(л)/га (див. табл. 3.6). Водночас, у сільськогосподарській практиці пестициди будуть застосовувати у нормах витрати, які можуть значно відрізнятися від стандартизованої норми 1 кг/га. Саме тому у методиці [21] враховується фактична максимальна норма витрати, яка для амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену є доволі низькою (табл. 3.10), а саме меншою за стандартизовану норму витрати в 7,1; 6,7 та 2,8 рази відповідно.

Результати визначення ММДНВ, ДДНВ та Р досліджуваних ДР, які подано у табл. 3.10, свідчать, що потенційний ризик шкідливої дії на організм людини (Р) усіх досліджуваних пестицидів є допустимим.

Оцінка ризику шкідливої дії досліджуваних пестицидів на
організм людини у відповідності до [21]

Показник, одиниці вимірювання	Значення показника для діючої речовини			
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен	
SCI-GROW min–max, мкг/л	$3,38 \times 10^{-3} - 6,60$	$6,41 \times 10^{-4} - 2,52$	$1,15 \times 10^{-2} - 3,27 \times 10^{-1}$	
N, кг/га	0,14	0,15	$0,18 \times 2 = 0,36$	
ММДНВ min–max, мкг/добу	0,0014 – 2,772	0,0003 – 1,134	0,0124 – 0,3532	
ДДНВ min–max, мкг/добу	60	3,6	360	
P	min–max, у.о.	$2,3 \times 10^{-5} - 4,62 \times 10^{-2}$	$8,3 \times 10^{-5} - 3,2 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-5} - 9,8 \times 10^{-4}$
	оцінка	допустимий	допустимий	допустимий

Примітки:

1. N – максимальна норма витрати пестициду (за діючою речовиною) з урахуванням кратності застосування за вегетаційний сезон;
2. P – потенційний ризик шкідливої дії.

Отже, комплексна оцінка небезпечності для здоров'я населення досліджуваних ДР при їх вилюговуванні у воду за способом [21] суттєво відрізняється від результатів оцінки за методиками [127] і [9]. Це може бути зумовлено тим, що у методиках [127] і [9] застосовано принципово однаковий підхід – бальна оцінка трьох критеріїв: рухомості речовини у ґрунті, її персистентності у воді та ймовірності хронічної інтоксикації, тоді як метод комплексної оцінки ризику шкідливої дії на організм людини пестицидів при їх вилюговуванні у воду згідно з [21] ґрунтується на співставленні потенційної експозиції (ММДНВ) з допустимою експозицією (ДДНВ) пестициду з водою.

3.3 Оцінка потенційного ризику забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування досліджуваних речовин з ґрунту

Згідно з методикою, наведеною в [56, 57], як критерії оцінювання потенційного ризику шкідливого інгаляційного впливу на організм людини досліджуваних речовин при випаровуванні з ґрунту в атмосферне повітря використали: 1) тиск насиченої пари; 2) константу Генрі; 3) КМІО, який розраховали як співвідношення C_{\max} до ЛК₅₀; 4) потенційний ризик для професійних контингентів – ПРПВ, який визначили як співвідношення C_{\max} та орієнтовного безпечного рівня впливу (ОБРВ) в повітрі робочої зони (ОБРВ_{п.р.з.}); 5) потенційний ризик для непрофесійних контингентів – ПРНПВ, який знайшли як співвідношення C_{\max} та ОБРВ в атмосферному повітрі (ОБРВ_{а.п.}). Перші 2 показники взято з інформаційних джерел (див. табл. 2.2), C_{\max} розраховано за рівнянням (В.10), ЛК₅₀ – за даними [171, 181, 182], медико-санітарні нормативи у повітрі – з [112, 115]. Дані наведені у табл. 3.11.

Основними характеристиками, які визначають здатність ДР ХЗЗР випаровуватися, є тиск насиченої пари та константа Генрі (табл. 3.11). За тиском насиченої пари (Р) усім досліджуваним речовинам притаманна низька леткість (Р < 5 мПа) за класифікацією, наведеною в [180]. Константа Генрі, яка є мірою леткості речовини з розбавлених водних розчинів, що близько до стану пестициду в реальних умовах застосування у сільському господарстві, дозволяє класифікувати ДР ХЗЗР за рухливістю в системі «вода – повітря». За константою Генрі усі досліджувані ДР є нелеткими за класифікацією, наведеною в [180].

Моделювання процесу випаровування амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту в атмосферне повітря здійснили шляхом розрахунку C_{\max} за рівнянням (В.10), врахувавши молярну масу та тиск насиченої пари кожної сполуки (див. табл. 3.11). Зауважимо, що насиченою називається пара, що знаходиться в рівновазі з рідиною або твердим тілом. Амікарбазон при температурі 25 °С, біциклопірон та підіфлуметофен при температурі 20 °С є твердими

речовинами, точка плавлення яких становить 137,5 °C; 65,3 °C та 112,7 °C [144, 177–179]. Крім того, з метою агравації вважали, що адсорбція речовини ґрунтом відсутня. Результати розрахунків C_{\max} наведені в табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Дані для оцінки поведінки досліджуваних пестицидів
у системі «ґрунт – атмосферне повітря»

Показник, одиниця вимірювання		Пестициди		
		Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
Молярна маса, г/моль		241,29	399,39	426,67
Р	мПа (при температурі, °C)	$3,0 \times 10^{-3}$ (25)	$5,0 \times 10^{-3}$ (20)	$1,84 \times 10^{-4}$ (20)
	мм рт. ст.	$2,25 \times 10^{-8}$	$3,75 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-9}$
Константа Генрі (25°C), Па·м ³ ·моль ⁻¹		$6,78 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,51 \times 10^{-7}$
ЛК ₅₀ , мг/м ³		>2030	>5200	>5110
ОБРВ _{а.п.} , мг/м ³		0,001	0,0001	0,01
ОБРВ _{п.р.з.} , мг/м ³		0,5	1,0	1,0
C_{\max} , мг/м ³		$2,9 \times 10^{-4}$	$8,06 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-5}$

Примітка. Р – тиск насиченої пари.

Співставлення отриманої C_{\max} з ЛК₅₀ свідчать, що КМІО усіх досліджуваних пестицидів (табл. 3.12) значно (на 6–8 порядків) нижче за 0,5, тобто усі ДР за цим критерієм є малонебезпечними згідно з «Гігієнічною класифікацією пестицидів за ступенем небезпечності» [108], а гостре інгаляційне отруєння внаслідок випаровування з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря – малоімовірним.

При порівнянні з медико-санітарними нормативами у повітряному середовищі встановлено, що C_{\max} амікарбазону в повітрі в 3,4 рази нижча, ніж ОБРВ_{а.п.}, і в 1724 рази нижча, ніж ОБРВ_{п.р.з.}. Максимально досяжна концентрація підіфлуметофену в 312,5 рази нижча за ОБРВ_{а.п.} і в 31250 рази нижча за ОБРВ_{п.р.з.}. Максимально досяжна концентрація біциклопірону ($8,06 \cdot 10^{-4}$ мг/м³) в 1241 рази нижча за ОБРВ_{п.р.з.}

та лише у 8,1 рази вища, ніж ОБРВ_{а.п.}. Отже, результати розрахунків свідчать, що С_{max} амікарбазону та підіфлуметофену, що можуть сформуватися у повітрі внаслідок випаровування при температурі 25 °С та 20 °С відповідно, значно нижчі за медико-санітарні нормативи як в повітрі робочої зони, так і в атмосферному повітрі, тобто не чинитимуть шкідливого впливу на організм людини при інгаляційному надходженні протягом не лише трудового стажу, а й усього життя.

Таблиця 3.12

Оцінка потенційного ризику шкідливого інгаляційного впливу на організм людини досліджуваних пестицидів при їх випаровуванні з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря

Діюча речовина	Одиниці вимірювання	Тиск пари, мПа	КГ, $\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}}$	КМІО	ПШН	ПРПВ	ПРНПВ	КПН
Амікарбазон	Абс.	$3,0 \times 10^{-3}$	$6,78 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-7}$	–	$5,8 \times 10^{-4}$	0,29	–
	Бали	1	1	1	3	1	2	9
Біциклопірон	Абс.	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,55 \times 10^{-7}$	–	$8,06 \times 10^{-4}$	8,06	–
	Бали	1	1	1	3	1	3	11
Підіфлуметофен	Абс.	$1,84 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-9}$	–	$3,2 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-3}$	–
	Бали	1	1	1	3	1	1	7

Примітка. КГ – Константа Генрі.

У випадку біциклопірону С_{max} речовини у повітрі є в 1241 рази нижчою за ОБРВ_{п.р.з.}, тобто біциклопірон при випаровуванні з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря за температури 20 °С не спричинить шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників при регламентованій тривалості щоденної дії протягом трудового стажу. Водночас С_{max} біциклопірону перевищує його ОБРВ_{а.п.} у 8,1 рази, що зумовлено дуже низьким значенням гігієнічного нормативу в атмосферному повітрі.

Після розрахунку ПРПВ та ПРНПВ шляхом ділення С_{max} на ОБРВ_{п.р.з.} та С_{max} на ОБРВ_{а.п.} відповідно значення усіх п'яти показників для кожної речовини перевели

у бали згідно зі шкалою, наведеною в [56], та розраховали попередній і кінцевий інтегральні індекси небезпечності (ПІН та КІН відповідно) за формулами (В.11) і (В.12). Результати наведені у табл. 3.12.

Отримані результати свідчать, що і попередній, і кінцевий інтегральні індекси небезпечності амікарбазону (3 та 9 балів відповідно), біциклопірону (3 та 11 балів відповідно) та підіфлуметофену (3 та 7 балів відповідно) є низькими. Отже, згідно з методикою прогнозування, що обґрунтована та запропонована в [56, 57], усім трьом ДР притаманний низький рівень небезпеки забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування з ґрунту.

3.4 Прогнозування небезпеки для здоров'я людини амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену при вживанні контамінованих ними сільськогосподарських продуктів

З метою прогнозування небезпеки для здоров'я людини амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену внаслідок можливої транслокації з ґрунту у товарні частини сільськогосподарських культур та контамінації харчових продуктів рослинного походження застосовано методику, яка запропонована в [8, 10]. Методика передбачає розрахунок ПІНВП на підставі бальної оцінки трьох показників: ДДД (показник токсичності та кумулятивності), τ_{50} (показник тривалості контамінації) та середньодобового споживання продукту (показник загальної експозиції).

За значенням затверджених в Україні ДДД амікарбазон (0,005 мг/кг), згідно з оціночною шкалою, що запропонована в [8, 10], отримує 3 бали, біциклопірон (0,0003 мг/кг) – 4 бали, підіфлуметофен (0,03 мг/кг) – 1 бал.

Інформацію щодо періоду напівруйнування в сільськогосподарських рослинах взято з інформаційних джерел [68, 143] та узагальнено в табл. 3.13.

Дані, що подані у табл. 3.13, дозволяють віднести амікарбазон та біциклопірон за стійкістю у сільськогосподарських культурах до III класу (помірно небезпечні, τ_{50} в межах від 5 до 14 діб), підіфлуметофен – як до III (помірно небезпечні), так і до IV

(малонебезпечні, τ_{50} менше 5 діб) класу згідно з гігієнічною класифікацією пестицидів [108].

Таблиця 3.13

Стійкість досліджуваних речовин у вегетуючих сільськогосподарських культурах та сільськогосподарській сировині

Діюча речовина	Препарат	Культура	τ_{50} , доба	Джерело інформації	τ_{50}^* , доба	Оцінка, бали
Амікарбазон	Віжн, ВГ	Кукурудза	14,1	[68]	14,1	2
Біциклопірон	Акурон Уно 200 SL, РК	Кукурудза	10,4	[68]	10,4	2
Підіфлуметофен	Міравіс 200 SC, КС	Картопля	3,77	[143]	3,77	1
		Капуста	2,7	[68]	5,4	2
		Морква	8,3	[68]	16,6	3
		Цибуля	3,2	[68]	6,4	2
		Томати	2,5	[68]	5,0	2
		Огірки	2,2	[68]	4,4	1
		Кавуни	4,9	[68]	9,8	2
		Яблука	5,13	[143]	10,26	2
		Персики	6,6	[68]	13,2	2
		Черешні	7,8	[68]	15,6	3
	Міравіс Нео 300 SE, SE	Пшениця	7,37	[143]	7,37	2
		Ячмінь	10,7	[68]	10,7	2
		Полуниця	4,5	[68]	9,0	2
		Виноград	9,9	[68]	19,8	3
	Міравіс Ейс 275 SE, SE	Пшениця	6,93	[143]	13,86	2

Примітки:

1. τ_{50} – період напівруйнування у сільськогосподарських культурах за результатами натурних досліджень;
2. τ_{50}^* – період напівруйнування, взятий для бальної оцінки.

Оскільки капусту, моркву, томати, огірки, цибулю, кавуни, фрукти та ягоди вживають в сирому вигляді, то, згідно з [8, 10], для подальшої бальної оцінки період напівруйнування підіфлуметофену у цих продуктах збільшили вдвічі. У відповідності до [8, 10] за критерієм «період напівруйнування у рослинах» обидва гербіциди отримують по 2 бали кожний, підіфлуметофен, за принципом агравації, – 3 бали (табл. 3.13).

Середньодобове споживання продуктів визначено нами на підставі набору продуктів харчування для дорослого працездатного населення згідно з [117] та даних Державної служби статистики України про споживання основних продуктів харчування населенням України у 2021 р. [12]. Узагальнена інформація неведена в табл. 3.14 та свідчить про те, що фактичне споживання картоплі, овочів та баштанних перевищує кількість, яку закладено у набір продуктів для працездатного населення.

Таблиця 3.14

Споживання харчових продуктів рослинного походження, при вирощуванні сировини для яких застосовують досліджувані речовини

Харчовий продукт	Споживання 1 особою за [117]		Споживання 1 особою за [12]		Оцінка за [117] / [12], бали
	кг/рік	г/доба*	кг/рік	г/доба*	
Хлібні продукти (хліб житній, пшеничний)	101	277	92,7	254	3 / 3
Картопля	95	260	132,4	363	3 / 4
Капуста	28	77	–	–	1 / –
Огірки, томати	25	68,5	–	–	1 / –
Морква	9	25	–	–	1 / –
Цибуля	9,1	25	–	–	1 / –
Баштанні (кавуни, дині)	16	44	–	–	1 / –
Овочі + баштанні	–	239,5	165,9	455	3 / 4
Фрукти, ягоди свіжі	60	164	59,0	162	2 / 2

Харчовий продукт	Споживання 1 особою за [117]		Споживання 1 особою за [12]		Оцінка за [117] / [12], бали
	кг/рік	г/доба*	кг/рік	г/доба*	
Разом	–	940,5	–	1234	4 / 4
Крупи	7,1	19,5	–	–	1 / –

Примітка. * – наведені результати перерахунку з кг/рік на г/доба.

При бальній оцінці споживання продуктів рослинного походження врахували, що амікарбазон та біциклопірон рекомендовані для застосування в Україні для боротьби з бур'янами лише на посівах кукурудзи. Оскільки протягом року споживання харчових продуктів з кукурудзи не перевищує 100 г за добу, обидва гербіциди за цим критерієм отримують по 1 балу. У той же час ХЗЗР на основі фунгіциду підіфлуметофену застосовують на широкому спектрі культур: зернових, овочевих, баштанних, плодових, ягідних. Згідно з методикою [8, 10] для визначення ППНВП має бути враховано сумарне середньодобове споживання усіх відповідних продуктів рослинного походження. Дані, які подані у табл. 3.14, свідчать, що сумарне середньодобове споживання хлібних продуктів, овочів, баштанних, фруктів, ягід, для захисту яких рекомендовано препарати на основі підіфлуметофену, значно перевищує 300 г на добу. Отже, фунгіцид за зазначеним критерієм отримує 4 бали.

Результати розрахунку інтегрального показника небезпечності при вживанні продуктів, які потенційно можуть бути контаміновані досліджуваними пестицидами, подано в табл. 3.15. Встановлено, що за значенням ППНВП, яке становить у разі амікарбазону 6 балів, біциклопірону – 7 балів, підіфлуетофену – 8 балів, усі досліджувані ДР належать до III класу небезпечності – помірно небезпечні. При цьому провідним критерієм, який визначає небезпеку обох гербіцидів, є їх токсичні властивості (особливо біциклопірону). Помірна небезпечність фунгіциду підіфлуметофену в першу чергу завдячує широкому

спектру сільськогосподарських культур, для захисту яких застосовують препарати на його основі.

Таблиця 3.15

Показники небезпечності досліджуваних речовин при вживанні контамінованих ними харчових продуктів рослинного походження

Діюча речовина	ДДД, мг/кг (бали)	τ_{50}^* , доба (бали)	Середньодобове споживання продукту, г (бали)	ІПНВП, бали	Клас
Амікарбазон	0,005 (3)	14,1 (2)	<100 (1)	6	ІІІ
Біциклопірон	0,0003 (4)	10,4 (2)	<100 (1)	7	ІІІ
Підіфлуметофен	0,03 (1)	19,8 (3)	>300 (4)	8	ІІІ

Примітка: τ_{50}^* – максимальне значення періоду напівруйнування з врахуванням вживання продукту (винограду) у сирому вигляді.

3.5 Прогнозування лімітуючої ланки міграції досліджуваних пестицидів у системі «грунт – суміжні середовища»

Прогнозування лімітуючої ланки міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у системі «грунт – суміжні середовища» здійснили згідно з методикою, що наведена в [24], за рівняннями (В.13) – (В.22).

Рівняння (В.13) – (В.17) описують залежність між $ГДК_{г.}$ і $ГДК_{в.в.}$, рівняння (В.18) – (В.22) – залежність між $ГДК_{г.}$ та мінімальною величиною МДР в продуктах харчування рослинного походження. Оскільки, згідно з теорією та методологією нормування екзогенних хімічних речовин у ґрунті [27], при лімітуючому водно-міграційному показнику шкідливості $ГДК_{г.}$ чисельно дорівнює пороговій концентрації, при якій міграція у воду не перевищить $ГДК_{в.в.}$, а при лімітуючому транслокаційному показнику шкідливості $ГДК_{г.}$ чисельно дорівнює пороговій концентрації, при якій міграція у товарні частини сільськогосподарських рослин не перевищить МДР, то рівняння (В.13) – (В.17) і (В.18) – (В.22) можна використовувати як регресійні моделі процесів міграції в системах «грунт – вода водойм» та «грунт – рослини» відповідно.

Дані, які наведені у табл. 3.16, свідчать, що значення, отримані за рівнянням (В.19) для усіх трьох досліджуваних сполук (–0,14; –0,14 і –0,37) та за рівнянням (В.17) – для біциклопірону (–0,06), позбавлені сенсу.

Таблиця 3.16

Рівняння регресії та результати розрахунків порогових концентрацій амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в ґрунті

Формули	Розрахункові концентрації у ґрунті, мг/кг		
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
$Y = 0,23 + 2,37 \cdot \text{ГДК}_{\text{в.в.}}$ (В.13)	0,24	0,23	0,23
$Y = 0,17 + 4,98 \cdot \text{ГДК}_{\text{в.в.}}$ (В.14)	0,18	0,17	0,18
$Y = 0,95 + 0,29 \cdot \lg \text{ГДК}_{\text{в.в.}}$ (В.15)	0,17	0,02	0,17
$Y = 2,06 \cdot \sqrt{\text{ГДК}_{\text{в.в.}}}$ (В.16)	0,09	0,05	0,09
$Y = 0,568 + 0,084 \ln \text{ГДК}_{\text{в.в.}}$ (В.17)	0,05	–0,06	0,05
$Y = 1,23 + 0,48 \lg \text{МДР}$ (В.18)	0,41	0,41	0,27
$Y = 1,15 + 0,76 \lg \text{МДР}$ (В.19)	–0,14	–0,14	–0,37
$Y = 0,27 + 0,55 \text{МДР}$ (В.20)	0,28	0,28	0,28
$Y = 1,11 + 0,53 \lg \text{МДР}$ (В.21)	0,21	0,21	0,05
$Y = 1,29 \times \sqrt{\text{МДР}}$ (В.22)	0,18	0,18	0,13

Примітки:

1. Y – концентрація у ґрунті, мг/кг;
2. МДР – мінімальна величина МДР в продуктах харчування, мг/кг: амікарбазону – 0,02, біциклопірону – 0,02, підіфлуметофену – 0,01;
3. $\text{ГДК}_{\text{в.в.}}$, мг/дм³: амікарбазону – 0,002, біциклопірону – 0,0006, підіфлуметофену – 0,002.

У відповідності до [24] та згідно з принципом агравації, орієнтовною пороговою концентрацією (ОПК) у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості було обрано найменше із значень, отриманих за формулами (В.13) – (В.17): амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену – 0,05 мг/кг; 0,02 мг/кг і

0,05 мг/кг, відповідно. ОПК у ґрунті за транслокаційним показником шкідливості було визнано найменше з 4 значень, отриманих за формулами (В.18) і (В.20) – (В.22): амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену – 0,18 мг/кг; 0,18 мг/кг та 0,05 мг/кг, відповідно.

Отже, міграція у воду підземних та поверхневих водойм не перевищить ГДК_{в.в.} при вмісті у ґрунті: амікарбазону – 0,05 мг/кг, біциклопірону – 0,02 мг/кг та підіфлуметофену – 0,05 мг/кг і нижче. Транслокація досліджуваних речовин у товарні частини сільськогосподарських рослин не перевищить МДР при вмісті у ґрунті: амікарбазону – 0,18 мг/кг, біциклопірону – 0,18 мг/кг та підіфлуметофену – 0,05 мг/кг і нижче.

Результати математичного моделювання процесу випаровування досліджуваних пестицидів з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря згідно з рівнянням (В.10) наведені у табл. 3.11. Як зазначено вище (підрозділ 3.3.) максимально досяжні концентрації досліджуваних речовин в повітрі при температурі 25 °С (амікарбазон) або 20 °С (біциклопірон, підіфлуметофен) є значно нижчими, ніж ОБРВ в повітрі робочої зони (усі 3 сполуки) та атмосферному повітрі (амікарбазон, підіфлуметофен). Той факт, що C_{\max} амікарбазону та підіфлуметофену є нижчою за ОБРВ_{а.п.}, дозволяє стверджувати, що система «ґрунт – повітря» не буде лімітуючою ланкою міграції цих двох ДР у довкіллі.

Водночас у разі біциклопірону C_{\max} перевищувала ОБРВ_{а.п.} у 8,1 рази. Це може бути пов'язано з дуже низьким значенням медико-санітарного нормативу біциклопірону в атмосферному повітрі (0,0001 мг/м³) та значним розходженням між ОБРВ_{п.р.з.} та ОБРВ_{а.п.} (міжсередовищний градієнт у випадку біциклопірону становить 10 000 проти 100 та 500 у разі підіфлуметофену та амікарбазону відповідно).

Для остаточної оцінки зазначеної ситуації ми провели розрахунок добового надходження в організм людини біциклопірону з атмосферним повітрям. Якщо концентрація речовини в повітрі знаходитиметься на рівні C_{\max} ($8,06 \cdot 10^{-4}$ мг/м³), то в організм людини протягом доби інгаляційним шляхом може надійти 0,016 мг речовини. Допустиме добове надходження (ДДН) біциклопірону, розраховане на підставі величини затвердженої в Україні ДДД (0,0003 мг/кг), становить для людини

масою 60 кг 0,018 мг. Тобто добове надходження в організм людини біциклопірону з атмосферним повітрям, в якому речовина знаходиться в концентрації на рівні C_{\max} , не перевищить ДДН. Враховуючи зазначене і те, що C_{\max} біциклопірону у повітрі нижча за його ОБРВ_{п.р.з.} в 1241 рази (>1000 разів), та керуючись підходами, що викладені в [24], можна спрогнозувати, що система «грунт – повітря» не буде провідною ланкою міграції й цього пестициду у навколишньому середовищі.

Таким чином, розрахункове прогнозування свідчить, що система «грунт – повітря» не буде лімітуючою ланкою міграції у довкіллі усіх трьох досліджуваних ДР. Оскільки ОПК амікарбазону та біциклопірону у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості (0,05 мг/кг і 0,02 мг/кг, відповідно) менші, ніж за транслокаційним показником (0,18 мг/кг і 0,18 мг/кг), а ОПК підіфлуметофену за обома показниками (0,05 мг/кг і 0,05 мг/кг) співпадають, то, згідно з [24], лімітуючою ланкою міграції усіх досліджуваних речовин є система «грунт – вода водойм» та у разі підіфлуметофену – ще й «грунт – рослини».

Висновки

1. Амікарбазон за стабільністю у ґрунті за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 є високостійким, за міжнародною класифікацією – помірно стійким як в лабораторних (аеробних) умовах, так і в натурних дослідженнях; біциклопірон за обома класифікаціями – високостійким в лабораторних експериментах та помірно стійким – в польових дослідах; підіфлуметофен – високостійким як в лабораторних, так і в натурних умовах. Найвищу стабільність у різних ґрунтово-кліматичних умовах має підіфлуметофен; наступним є біциклопірон; амікарбазон деградує у ґрунті найшвидше.

2. Екотоксикологічна небезпечність досліджуваних пестицидів за різних ґрунтово-кліматичних умов є нижчою на 1–5 порядків в порівнянні з високостійким хлорорганічним пестицидом ДДТ; до того ж екотоксичність біциклопірону є нижчою, ніж амікарбазону та підіфлуметофену. У порівнянні з екотоксикологічною небезпечністю інших гербіцидів максимальні (за найвищої стійкості у ґрунті) екотокси біциклопірону ($1,54 \times 10^{-4}$ у.о.) та амікарбазону ($1,71 \times 10^{-3}$ у.о.) були

нижчими, ніж екотокси сим-триазинів та деяких шестичленних гетероциклів, але вищими, ніж у сульфонілсечовин. Найбільший екотокс підіфлуметофену ($8,78 \times 10^{-2}$ у.о.) був вищим у порівнянні з таким етилен-біс-дитіокарбаматних, стробілуринових, триазолових, амідних тощо фунгіцидів, що обумовлено надзвичайно високою персистентністю речовини у ґрунті.

3. Амікарбазон за коефіцієнтом сорбції, нормалізованим на вміст органічного вуглецю в ґрунті, є мобільним (II клас за класифікацією SSLRC), підіфлуметофен – мало мобільним (IV клас); рухливість біциклопірону коливається у широкому діапазоні: від дуже мобільний (I клас) до мало мобільний (IV клас) в окремих ґрунтах. Амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен є вимивними за скринінговим індексом LIX та показали високу імовірність забруднення поверхневих та підземних вод за індексами GUS та LEACH_{mod} (I клас), яка зумовлена високою стабільністю у ґрунті підіфлуметофену, низькою сорбційною здатністю амікарбазону та високою стабільністю і низькою сорбційною здатністю біциклопірону. В той же час за певних ґрунтово-кліматичних умов біциклопірон та підіфлуметофен є майже невимивними пестицидами за скринінговим індексом LIX; підіфлуметофену притаманна дуже низька здатність до вимивання за індексами GUS (V клас) та LEACH_{mod} (III клас), амікарбазону – низька (IV клас) та біциклопірону – дуже низька (V клас) здатність до вимивання за індексом GUS.

4. Максимально можливі (за найнесприятливіших ґрунтово-кліматичних умов) концентрації у ґрунтових водах при нормі витрати 1 кг(л)/га (показник SCI-GROW) амікарбазону ($6,60 \text{ мкг/дм}^3$) та біциклопірону ($2,52 \text{ мкг/дм}^3$) є вищими за їх ГДК у воді водойм відповідно у 3,3 рази та 4,2 рази. Лише максимальне значення SCI-GROW підіфлуметофену ($3,27 \times 10^{-1} \text{ мкг/дм}^3$) є нижчим за його ГДК у воді водойм господарсько-питного водопостачання ($2,0 \text{ мкг/дм}^3$). Максимальні значення SCI-GROW досліджуваних речовин вищі за ГДК у воді питній ($0,1 \text{ мкг/дм}^3$): амікарбазону – у 66 рази, біциклопірону – у 25,2 рази, підіфлуметофену – у 3,3 рази. Підіфлуметофен є безпечнішим за критерієм SCI-GROW порівняно з обома гербіцидами, що, ймовірно, зумовлено його низькою мобільністю.

5. Потенційна небезпека для організму людини забруднення ґрунтових вод амікарбазоном (інтегральний вектор небезпечності $R=76,8-122,5$) оцінюється від середньої до високої залежно від ґрунтово-кліматичних умов; біциклопіроном ($R=144,6-173,2$) – як дуже висока та підіфлуметофеном ($R=115,8-137,5$) – як висока за будь-яких ґрунтово-кліматичних умов. За ПНВ амікарбазон (11 балів) та біциклопірон (12 балів) визнано надзвичайно небезпечними для людини (1А клас), на відміну від підіфлуметофену (7–9 балів), який можна віднести як до небезпечних (2 клас), так і до високонебезпечних (1Б клас) у різних ґрунтово-кліматичних умовах.

6. Комплексна оцінка безпеки для здоров'я населення досліджуваних пестицидів при їх вимиванні у водні джерела та подальшому надходженні в організм з водою, отримана шляхом співставлення потенційної максимально можливої та допустимої експозицій (ММДНВ та ДДНВ відповідно) засвідчила, що ризик їх шкідливого впливу на організм людини (Р) є значно нижчим за 1 умовну одиницю, тобто допустимим.

7. Досліджувані пестициди є нелеткими за тиском насиченої пари і константою Генрі та малонебезпечними (IV клас) за КМІО (на 6–8 порядків нижче за 0,5) згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.002-98. Максимально досяжні концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, що можуть сформуватися у приземному шарі атмосферного повітря внаслідок випаровування з ґрунту, значно (на 3–4 порядки) нижчі за їх медико-санітарні нормативи в повітрі робочої зони, тобто не чинитимуть шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників, залучених до проведення ручних робіт на оброблених пестицидами угіддях.

8. Попередній і кінцевий інтегральні індекси небезпечності амікарбазону (3 та 9 балів відповідно), біциклопірону (3 та 11 балів відповідно) та підіфлуметофену (3 та 7 балів відповідно) є низькими, що свідчить про низький рівень безпеки забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування досліджуваних речовин з ґрунту.

9. Амікарбазон та біциклопірон за стійкістю у вегетуючих сільськогосподарських рослинах можна віднести до помірно небезпечних пестицидів (III клас), підіфлуметофен – як до помірно небезпечних (III клас), так і до малонебезпечних (IV клас) згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.002-98. За величиною ППНВП усі досліджувані речовини належать до III класу небезпечності – помірно небезпечні. Провідним критерієм, який визначає безпеку обох гербіцидів, є їх токсичні властивості (особливо біциклопірону); помірна небезпечність фунгіциду підіфлуметофену завдячує широкому спектру сільськогосподарських культур, для захисту яких застосовують препарати на його основі.

10. Порівняльна оцінка потенційних ризиків для здоров'я населення міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в окремих ланках системи «грунт – суміжні середовища» свідчить, що найвища потенційна небезпека усіх досліджуваних речовин зумовлена їх міграцією з ґрунту в ґрунтові води та поверхневі водойми (оцінка за інтегральним вектором небезпечності та інтегральним показником небезпечності при надходженні з водою); ризики, що пов'язані з вживанням контамінованих харчових продуктів, є помірними; інтегральні індекси небезпечності забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування досліджуваних речовин з ґрунту є низькими.

11. Найменші орієнтовні (розрахункові) порогові концентрації в ґрунті амікарбазону (0,05 мг/кг) та біциклопірону (0,02 мг/кг) встановлено за водно-міграційним показником шкідливості, підіфлуметофену (0,05 мг/кг) – за водно-міграційним та транслокаційним показниками шкідливості. Провідною ланкою міграції у довкіллі обох гербіцидів є система «грунт – ґрунтові води», фунгіциду підіфлуметофену – «грунт – ґрунтові води» та «грунт – рослини».

Публікації за матеріалами розділу: 3 статті у фахових виданнях України [51, 52, 89], 8 робіт у матеріалах конференцій [54, 66, 83, 84, 86– 88, 164], 2 інформаційні листи [24, 25].

РОЗДІЛ 4

ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА ПОВЕДІНКИ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПІРОНУ ТА ПІДІФЛУМЕТОФЕНУ В ҐРУНТОВО-КЛІМАТИЧНИХ УМОВАХ УКРАЇНИ

Доля ДР ХЗЗР у ґрунті залежить від складної взаємодії трьох груп чинників: хімічної будови та фізико-хімічних властивостей речовини, будови та характеристик ґрунту (механічний склад, рН, вміст гумусу та ґрунтових мікроорганізмів у ґрунті, його температура та вологість), кліматичних умов (температура та вологість повітря, швидкість руху повітря, кількість опадів, інсоляція) [140]. Зокрема, на персистентність пестицидів у ґрунті впливає адсорбція їх ґрунтовими колоїдами, гідролітична стійкість, фотолітична деградація, мікробіологічна деструкція тощо. Саме тому для остаточної оцінки потенційної небезпечності досліджуваних ДР ХЗЗР для здоров'я населення було необхідно дослідити їх стійкість у ґрунті в агрокліматичних умовах України.

4.1 Персистентність досліджуваних речовин у ґрунті в агрокліматичних зонах України

Натурні експерименти були проведені протягом декількох вегетаційних сезонів у поліській, лісостеповій, степовій та сухостеповій агрокліматичних зонах з препаратами на основі досліджуваних ДР. Гербіциди Віжн, ВГ та Акурон Уно 200 SL, РК на основі амікарбазону та біциклопірону відповідно застосовували для обробки посівів кукурудзи до появи сходів та по сходах (у фазі до 3-х або 3–7 листків культури). На інших культурах зазначені гербіциди не застосовують через їх фітотоксичність. Фунгіцидами на основі підіфлуметофену обробляли посадки цибулі та огірків (Міравіс 200 SC, KC), посіви пшениці озимої (Міравіс Нео 300 SE, SE), посадки полуниці та виноградники (Міравіс Прайм 400 SC, KC). Інформація про умови проведення польових досліджень подана у табл. 2.3. Визначення вмісту досліджуваних ДР у пробах ґрунту здійснено методом ВЕРХ згідно з [74, 77, 98].

Встановлено, що після обробки посівів кукурудзи досліджуваними гербіцидами вміст обох ДР у ґрунті поступово знижувався (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Вміст досліджуваних гербіцидів у ґрунті
в умовах натурних експериментів (n = 3)

Препарат (діюча речовина, вміст у препараті)	Норма витрати препарату (діючої речовини)	Агро- кліматична зона	Термін після обробки, доба	Вміст речовини у ґрунті (M±m), мг/кг	
Віжн, ВГ (амікарбазон, 280 г/кг)	0,5 кг/га (0,14 кг/га), однократно	Полісся	1	1,03 ± 0,13	
			3	0,92 ± 0,12	
			7	0,83 ± 0,12	
			14	0,060 ± 0,012	
			30	0,020 ± 0,003	
			90	< 0,007**	
			126	< 0,007**	
		Степ	1	1,14 ± 0,14	
			3	0,80 ± 0,10	
			7	0,68 ± 0,08	
			104	< 0,007**	
			Лісостеп	1	0,060 ± 0,012
				3	0,042 ± 0,008
				7	0,025 ± 0,005
30	< 0,01*				
60	< 0,005**				
115	< 0,005**				

Примітки:

- * – нижче за МКВ амікарбазону – 0,02 мг/кг, біциклопірону – 0,01 мг/кг;
- ** – нижче за МВ амікарбазону – 0,007 мг/кг, біциклопірону – 0,005 мг/кг.

Концентрація амікарбазону у ґрунті (табл. 4.1) через 30 діб після обробки була на рівні МКВ (0,02 мг/кг), через 90 діб – меншою за МВ (0,007 мг/кг). Залишкові кількості біциклопірону у ґрунті через 30 діб після застосування не перевищували МКВ (0,01 мг/кг), через 60 діб – були нижчими за МВ (0,005 мг/кг).

Фактичні дані щодо динаміки вмісту амікарбазону та біциклопірону за результатами польових досліджень в Україні були піддані кореляційному та регресійному аналізу. Були отримані рівняння регресії, що описують процес зниження вмісту у ґрунті досліджуваних ДР залежно від часу, що пройшов з моменту останньої обробки. Показано, що зникнення амікарбазону та біциклопірону з ґрунту підкоряється експоненціальній залежності; її графічне зображення і математична модель наведені на рис. 4.1 і 4.2. Оскільки показник достовірності апроксимації R^2 доволі високий і навіть наближається до одиниці, то отримані моделі є якісними та адекватними.

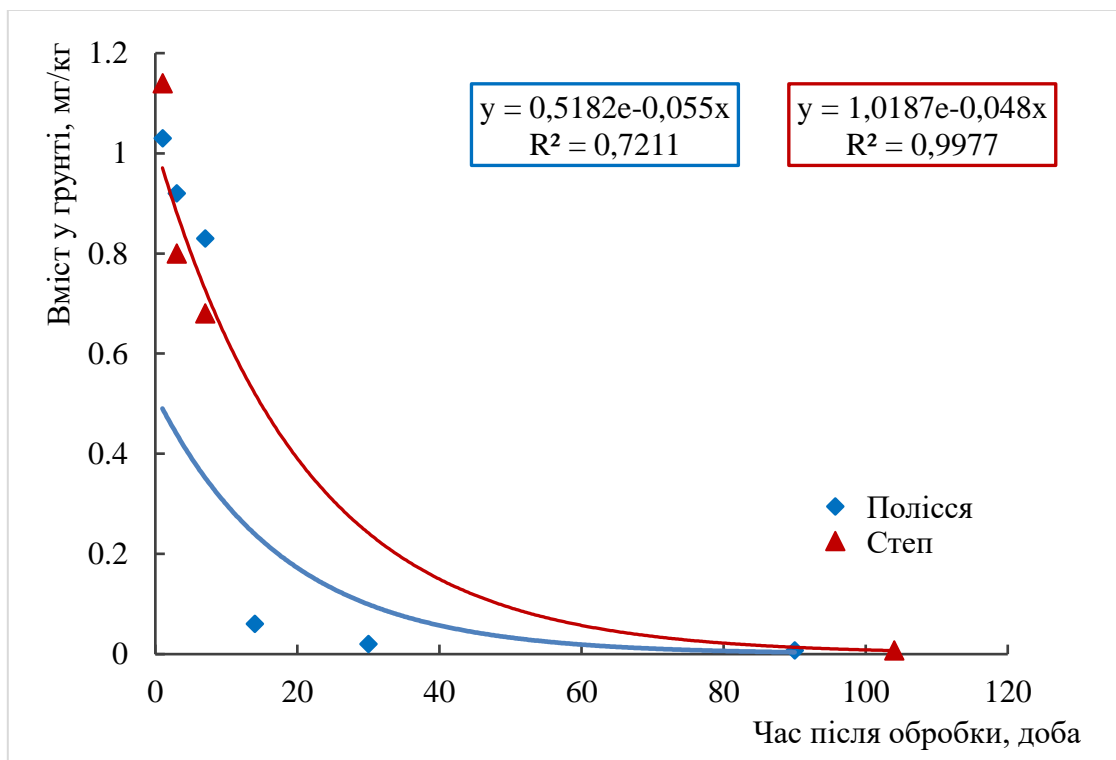


Рис. 4.1 – Динаміка вмісту амікарбазону у ґрунті в різних агрокліматичних зонах України

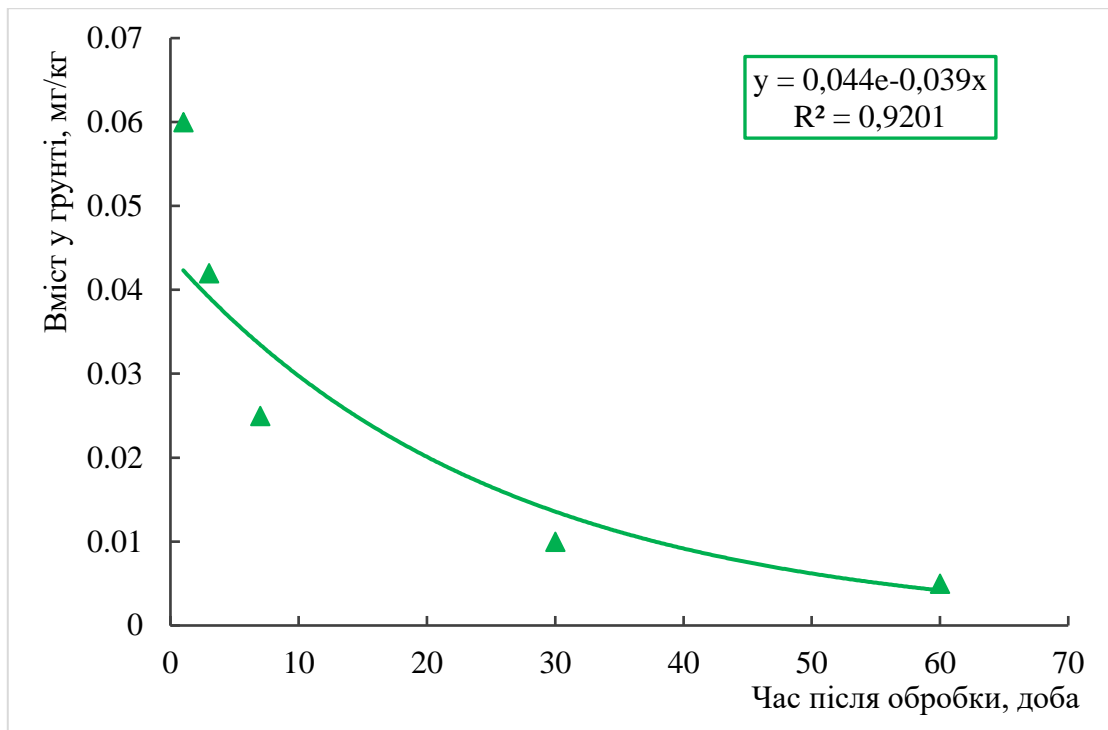


Рис. 4.2 – Динаміка вмісту біциклопірону у ґрунті в лісостеповій агрокліматичній зоні України

Вміст у ґрунті фунгіциду підфлуметофену, препарати на основі якого застосовували у більш пізні терміни вегетації, на 3-ю або 7-у добу після обробки був навіть дещо вищим у порівнянні з 1-ю та 3-ю добою відповідно (табл. 4.2). Вже після цього спостерігали поступове зниження концентрації сполуки у ґрунті. Зазначене можна пояснити тим, що під час обробки на пізніх стадіях вегетації більша кількість робочого розчину препарату первинно потрапляє на рослини; згодом певна кількість речовини може перенестися з рослин у ґрунт, внаслідок чого концентрація у ґрунті підвищується.

Вміст підфлуметофену у ґрунті певною мірою залежав від норми витрати. При застосуванні підфлуметофену у меншій нормі витрати (0,075 або 0,1 кг/га) вже на 56–58-у добу вміст сполуки був меншим за МВ (0,007 мг/кг). При більшій нормі витрати (0,18 кг/га) концентрація підфлуметофену на 40-у добу залишалася вищою за МКВ (0,02 мг/кг).

Вміст підфлуметофену у ґрунті в умовах натурних експериментів (n = 3)

Препарат (діюча речовина, вміст у препараті)	Норма витрати препарату (діючої речовини)	Агро- кліматична зона	Термін після останньої обробки, доба	Вміст речовини у ґрунті (M±m), мг/кг
Міравіс 200 SC, КС (підфлуметофен, 200 г/л)	0,5 л/га (0,1 кг/га), двократно	Полісся	1	< 0,02
			3	0,021 ± 0,006
			7	< 0,02**
			56	< 0,007***
	0,5 л/га* (0,1 кг/га), двократно	Полісся	1	< 0,02**
			3	< 0,02**
			7	0,022 ± 0,001
			28	< 0,02**
Міравіс Нео 300 SE, CE (підфлуметофен, 75 г/л)	1,0 л/га (0,075 кг/га), однократно	Лісостеп	1	< 0,007***
			3	< 0,007***
			7	0,050 ± 0,007
			28	0,020 ± 0,004
			58	< 0,007***
Міравіс Прайм 400 SC, КС (підфлуметофен, 150 г/л)	1,2 л/га (0,18 кг/га), двократно	Полісся	1	0,034 ± 0,006
			3	0,060 ± 0,007
			7	0,040 ± 0,008
			40	0,035 ± 0,004
	1,2 л/га (0,18 кг/га), двократно	Сухостепова зона	1	0,041 ± 0,003
			3	0,030 ± 0,005
			7	0,045 ± 0,015
			40	0,023 ± 0,002

Примітки:

- * – обробка проведена в умовах закритого ґрунту.
- ** – нижче за МКВ підфлуметофену – 0,02 мг/кг;
- *** – нижче за МВ підфлуметофену – 0,007 мг/кг.

За фактичними даними, що були отримані під час натурних експериментів, були розраховані параметри персистентності досліджуваних речовин у ґрунті: константа швидкості руйнації (k) – за формулою (В.28), періоди напіврозпаду (DT_{50}) та розпаду 95 % і 99 % вихідної кількості речовини (DT_{95} і DT_{99} відповідно) – за формулами (В.24) – (В.26); результати наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Параметри персистентності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті

Діюча речовина	Агро-кліматична зона	Параметри персистентності досліджуваних речовин у ґрунті ($M \pm m, n = 3$)			
		$k, \text{доба}^{-1}$	$DT_{50}, \text{доба}$	$DT_{95}, \text{доба}$	$DT_{99}, \text{доба}$
Амікарбазон	Полісся	0,0548±0,0019	12,6±0,4	54,7±1,9	84,1±3,0
	Степ	0,0489±0,0042	14,3±1,2	62,1±5,3	95,5±8,2
Біциклопірон	Лісостеп	0,0385±0,0038	18,3±1,9	79,3±8,2	122,0±12,6
Підіфлуметофен	Полісся	0,0111±0,0035	88,4±41,1	383,1±178,2	589,4±274,1
	Полісся	0,0081±0,0031	107,5±30,1	465,8±130,4	716,6±200,6
	Лісостеп	0,0074±0,0030	138,7±61,6	601,1±266,9	924,74±410,7
	Полісся	0,0074±0,0026	116,4±33,1	504,6±143,5	776,3±220,8
	Сухостепова	0,0124±0,0033	65,5±19,3	283,9±83,6	436,8±128,6

Оскільки не виявлено вірогідних розходжень між параметрами персистентності у ґрунті амікарбазону в поліській та степовій агрокліматичних зонах ($p > 0,05$) та підіфлуметофену в поліській, лісостеповій та сухостеповій зонах ($p > 0,05$), нами проведено об'єднання вибірок та розраховано узагальнені значення критеріїв стабільності у ґрунті обох речовин (табл. 4.4).

Встановлено (табл. 4.4), що в ґрунтово-кліматичних умовах України амікарбазон та біциклопірон за стабільністю у ґрунті є помірно стійкими – III клас небезпечності за чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів [108], та нестійкими відповідно до міжнародної класифікації [180]; підіфлуметофен є високостійким – I клас небезпечності за національною класифікацією, та стійким за

міжнародною класифікацією. За результатами польових досліджень в інших країнах обидва гербіциди є від нестійких до помірно стійких, підіфлуметофен – від нестійкого до високостійкого згідно з міжнародною класифікацією. Варто зазначити, що DT_{50} у ґрунтах України усіх трьох досліджуваних ДР значно менші, ніж максимальні значення DT_{50} , що були встановлені у польових дослідженнях в інших країнах (див. табл. 3.1).

Таблиця 4.4

Параметри персистентності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті

Діюча речовина (n)	Параметри персистентності досліджуваних речовин у ґрунті ($M \pm m$)				Клас небезпечності за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98
	k, доба ⁻¹	DT_{50} , доба	DT_{95} , доба	DT_{99} , доба	
Амікарбазон (6)	0,0519±0,0025	13,5±0,7	58,4±3,0	89,8±4,7	III
Біциклопірон (3)	0,0385±0,0038	18,3±1,9	79,3±8,2	122,0±12,6	III
Підіфлуметофен (15)	0,0093±0,0013	103,3±16,4	447,7±71,0	688,7±109,3	I

Для оцінки потенційної небезпечності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену для наземних екосистем в Україні визначили їх екотоксичність за методикою, що наведена в [136]. Показник екотоксикологічної небезпечності – екотокс, розраховали згідно з формулою (В.1), виходячи з DT_{50} в ґрунтово-кліматичних умовах України (див. табл. 4.4), максимальної норми витрати препарату за діючою речовиною з урахуванням кратності обробок та середньосмертельної дози (LD_{50}) за перорального надходження в організм білих щурів (див. табл. 3.2).

Встановлено, що в агрокліматичних умовах України екотоксичність біциклопірону [$(7,84 \times 10^{-5})$ у.о.] є нижчою, ніж амікарбазону [$(2,66 \times 10^{-4})$ у.о.] та

підіфлуметофену $[(1,06 \times 10^{-3}) \text{ у.о.}]$. Ризик негативного впливу усіх досліджуваних речовин на наземні біоценози за ґрунтово-кліматичних умов України є нижчим на (3–5) порядків в порівнянні з екотоксом стійкого хлорорганічного інсектициду ДДТ, який взятий за умовну одиницю. До того ж, екотокси досліджуваних речовин в ґрунтово-кліматичних умовах України є нижчими, ніж максимальні значення, які отримані на підставі даних літератури про результати натурних досліджень в інших країнах (рис. 4.3, табл. 3.2).

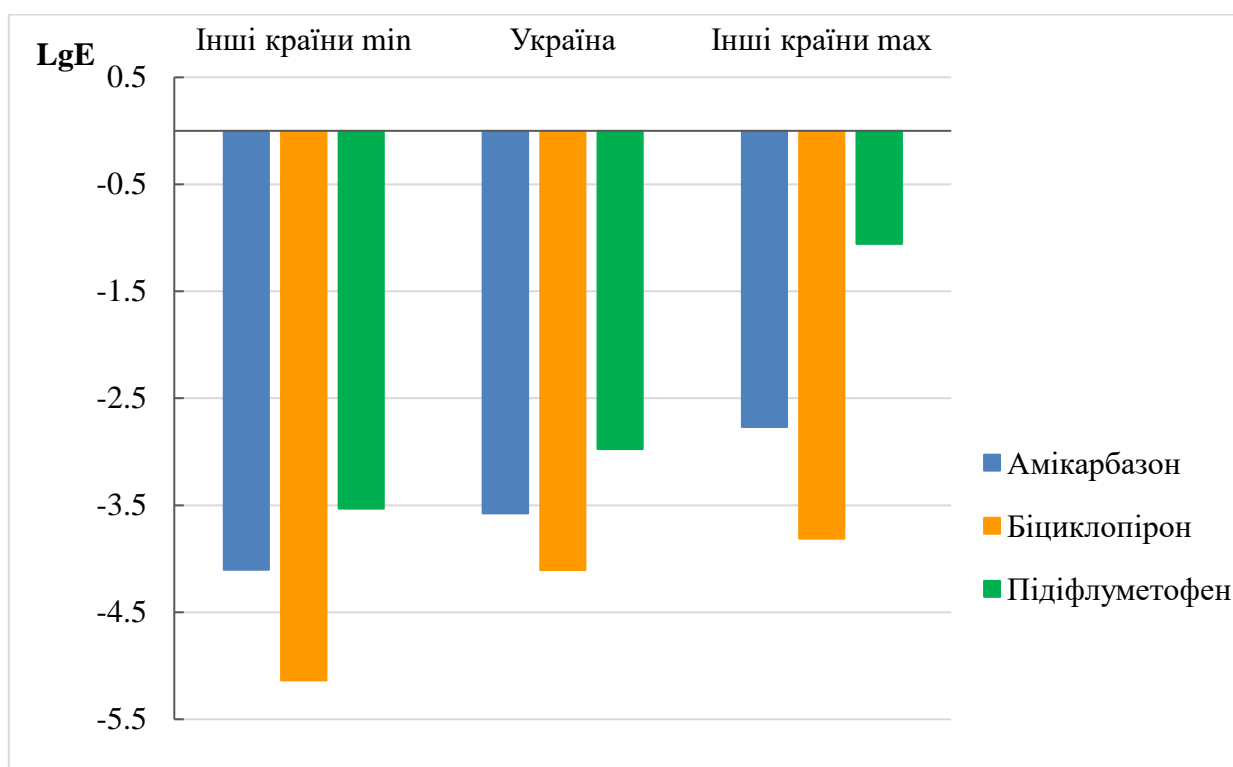


Рис. 4.3 – Екотоксикологічна небезпечність досліджуваних пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України та інших країн (за віссю ординат – десятковий логарифм екотоксу)

У порівнянні з екотоксикологічною небезпечністю інших гербіцидів екотокс біциклопірону в ґрунтово-кліматичних умовах України був нижчим, ніж екотокс сим-триазинів, шестичленних гетероциклів, деяких імідазоліонів (імазетапір, імазапір), топрамезону з класу бензоїлпіразолів та дикамби з класу похідних бензойної кислоти, але вищим, ніж у сульфонілсечовин (див. табл. 3.3). Екотокс

амікарбазону був нижчим за екотоксикологічну небезпечність лише сим-триазинів та шестичленних гетероциклів.

Екотоксикологічна небезпечність фунгіциду підіфлуметофену в ґрунтово-кліматичних умовах України була вищою порівняно з іншими фунгіцидами: етилен-біс-дитіокарбаматами, стробілуринами, триазолами, амідами тощо (див. табл. 3.3), що обумовлено високою стійкістю речовини у ґрунті.

4.2 Оцінка ризику для здоров'я населення амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену як потенційних забруднювачів підземних вод та поверхневих водойм України

На сьогодні прогнозування ймовірності забруднення підземних вод та поверхневих водойм досліджуваними ДР ХЗЗР з оцінкою ризику їх шкідливого впливу на здоров'я населення України є доволі актуальним, оскільки: 1) в умовах децентралізованого водопостачання у сільській місцевості широко використовують недостатньо захищені ґрунтові води; 2) за результатами досліджень, що наведені у Розділі 3, провідною ланкою міграції у довкіллі амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену є система «ґрунт – вода»; 3) усі 3 досліджувані ДР показали високу ймовірність забруднення поверхневих та підземних вод за низкою оціночних індексів та критеріїв, яка зумовлена дуже високою стабільністю у ґрунті підіфлуметофену, низькою сорбційною здатністю амікарбазону та високою стабільністю і низькою сорбційною здатністю біциклопірону (див. Розділ 3).

Оцінку небезпечності забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном здійснили за параметрами персистентності, які були отримані за результатами польових досліджень в Україні (див. табл. 4.4). Для порівняння використали результати, які були отримані на підставі даних польових дослідів у різних країнах (ЄС, США, Австралія) з різними ґрунтово-кліматичними умовами та детально висвітлені у підрозділі 3.2.

Вихідні дані для розрахунків наведені у табл. 4.5. Розрахунки індексів LIX, GUS, LEACH_{mod}, які дають можливість прогнозувати надходження речовини у воду водойм, здійснено за формулами (B.2) – (B.4); показник SCI-GROW, який дозволяє передбачити рівень такого надходження, визначили за комп'ютерною програмою, представленою в [176].

Таблиця 4.5

Стабільність досліджуваних речовин у ґрунтах України
порівняно з іншими країнами

Показник, одиниці вимірювання	Значення показника для діючої речовини		
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
k, доба ⁻¹	0,05187±0,00249	0,03850±0,00381	0,00928±0,00130
DT ₅₀ , доба	13,5±0,7	18,3±1,9	103,3±16,4
DT ₅₀ * (min – max), доба	4 – 87	1,7 – 36	29 – 8540
k* (min – max), доба ⁻¹	0,00793 – 0,1725	0,01917 – 0,40588	0,00008 – 0,02379

Примітка. * – за результатами польових дослідів в інших країнах: DT₅₀ взято з табл. 3.2, k – з табл. 3.4.

За скринінговим індексом вимивання LIX (табл. 4.6) амікарбазон в ґрунтово-кліматичних умовах України можна класифікувати як вимивний пестицид, підіфлуметофен – як невимивний, тоді як індекс LIX біциклопірону варіює від 0 (мінімальний потенціал вилуговування, невимивний пестицид) до майже 1 (максимальний потенціал вилуговування) за [190].

Загалом оцінка здатності до вимивання амікарбазону та біциклопірону в умовах України збігається з оцінкою за результатами вивчення в інших країнах. Щодо підіфлуметофену, то в Україні він невимивний, тоді як за результатами вивчення дисипації в польових дослідженнях, проведених у ЄС [154], його потенціал вилуговування коливається від мінімального до максимального

(розрахований нами індекс LIX знаходиться в межах від 0,000 до 0,910 у.о., див. табл. 4.6).

Таблиця 4.6

Оцінка небезпечності потенційного забруднення досліджуваними пестицидами підземних та поверхневих джерел водопостачання в Україні порівняно з іншими країнами

Діюча речовина	Країна*	Значення показників (min – max)			
		LIX, у.о.	GUS, у.о.	LEACH _{mod} , у.о.	SCI-GROW, мкг/дм ³
Амікарбазон	У	0,105 – 0,425	2,66 – 3,14	1411,4 – 3718,6	$1,05 \times 10^{-1}$ – $1,66 \times 10^{-1}$
	ІК	0,001 – 0,876	1,42 – 5,39	418,2 – 9095,5	$3,38 \times 10^{-3}$ – 6,60
Біциклопірон	У	0,000 – 0,794	1,64 – 4,07	435,5 – 36295,0	$3,97 \times 10^{-2}$ – $5,47 \times 10^{-1}$
	ІК	0,000 – 0,891	0,30 – 5,01	404,6 – 714000,0	$6,41 \times 10^{-4}$ – 2,52
Підіфлу-метофен	У	0,000 – 0,000	0,84 – 1,88	0,04 – 0,13	$1,66 \times 10^{-2}$ – $6,96 \times 10^{-2}$
	ІК	0,000 – 0,910	0,61 – 3,67	0,02 – 11,00	$1,15 \times 10^{-2}$ – $3,27 \times 10^{-1}$

Примітка. * – У – Україна, ІК – інші країни (ЄС, США, Австралія).

Здатність до вилуговування амікарбазону за індексом GUS (табл. 4.6) оцінена в ґрунтах України від помірної (III клас) до високої (II клас), біциклопірону – від низької (IV клас) до дуже високої (I клас), підіфлуметофену – від дуже низької (V клас) до низької (IV клас), тоді як в цілому за результатами польових досліджень в інших країнах діапазон коливань ширший (див. табл. 3.5): амікарбазон – від низької (IV клас) до дуже високої (I клас), біциклопірон – від дуже низької (V клас) до дуже високої (I клас), підіфлуметофен – від дуже низької (V клас) до високої (II клас) за класифікацією, що наведена у [199].

Щодо підфлуметофену, то оцінка його здатності до вилуговування в Україні за індексом GUS (від дуже низької до низької) збігається з такою за індексом LIX (невимивний пестицид) і так само відрізняється від оцінки за результатами досліджень в інших країнах.

Ризик потенційного забруднення поверхневих та підземних вод України амікарбазоном та біциклопіроном за індексом LEACH_{mod} (табл. 4.6) є високим (I клас) за класифікацією, представленою у [173], що загалом збігається з оцінкою по результатах вивчення в інших країнах. Слід зазначити, що підфлуметофену притаманний низький ризик забруднення водойм в Україні (III клас), що збігається з попередніми оцінками за індексами GUS та LIX.

Максимально можлива концентрація амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену у ґрунтових водах України за скринінг-моделлю (SCI-GROW) [176] коливається у доволі вузькому діапазоні та при найбільш несприятливих ґрунтово-кліматичних умовах не перевищить ГДК у воді водойм господарсько-питного водопостачання (2,0; 0,6 та 2,0 мкг/дм³ відповідно). Варто звернути увагу на те, що за результатами вивчення в інших країнах максимальні значення SCI-GROW амікарбазону (6,60 мкг/дм³) та біциклопірону (2,52 мкг/дм³) перевищували їх ГДК_{в.в.} відповідно у 3,3 рази та 4,2 рази.

Максимальні значення SCI-GROW за найнесприятливіших ґрунтових та температурно-вологісних умов в Україні перевищать ГДК пестициду у питній воді (0,1 мкг/дм³) лише: амікарбазону – в 1,7 рази, біциклопірону – в 5,5 рази, підфлуметофену – у 0,7 рази (тобто фактично не перевищить), тоді як за результатами вивчення в інших країнах максимальне перевищення становить: амікарбазону – у 66 рази, біциклопірону – у 25,2 рази, підфлуметофену – у 3,3 рази.

Результати оцінки ризику для здоров'я населення потенційного забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання внаслідок міграції досліджуваних пестицидів з ґрунту за методиками [9, 21, 127] наведені у табл. 4.7.

В ґрунтово-кліматичних умовах України потенційна небезпечність для здоров'я населення забруднення підземних вод амікарбазоном за інтегральним вектором R згідно з [127] оцінюється від середньої до високої, біциклопіроном – як

дуже висока, підіфлуметофеном – як висока та цілком збігається з оцінкою по результатах вивчення в інших країнах (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Оцінка ризику для здоров'я населення потенційного забруднення досліджуваними пестицидами підземних та поверхневих джерел водопостачання в Україні порівняно з іншими країнами

Пестицид	Країна*	Оцінка ризику за методиками				
		[127]		[9]		[21]
		R** [^] , бали	Оцінка рівня	ПНВ**, бали	Клас, оцінка	P** [^] , у.о.
Амікарбазон	У	86,6–106,8	середній – високий	11	1А, надзвичайно небезпечний	7,40×10 ⁻⁴ – 1,20×10 ⁻³
	ІК	76,8–122,5	середній – високий	11	1А, надзвичайно небезпечний	2,30×10 ⁻⁵ – 4,62×10 ⁻²
Біциклопірон	У	144,6–173,2	дуже високий	12	1А, надзвичайно небезпечний	5,00×10 ⁻³ – 6,80×10 ⁻²
	ІК	144,6–173,2	дуже високий	12	1А, надзвичайно небезпечний	8,30×10 ⁻⁵ – 3,20×10 ⁻¹
Підіфлу-метофен	У	115,8–122,5	високий	7; 8	2, небезпечний	4,98×10 ⁻⁵ – 2,09×10 ⁻⁴
	ІК	115,8–137,5	високий	7–9 [^]	2, небезпечний – 1Б, високо-небезпечний	3,40×10 ⁻⁵ – 9,80×10 ⁻⁴

Примітки:

- * – У – Україна, ІК – інші країни (ЄС, США, Австралія);
- ** – R – інтегральний вектор небезпечності, ПНВ – інтегральний показник небезпечності при потраплянні у воду, P – ризик несприятливого впливу на здоров'я населення;
- [^] – наведено діапазон коливань від мінімального до максимального значення.

У відповідності до методу [9] за ІПНВ амікарбазон та біциклопірон в умовах України визнано надзвичайно небезпечними для людини (клас 1А), що співпадає з оцінкою за результатами вивчення в інших країнах (табл. 4.7); підіфлуметофен є небезпечним (2 клас), що краще, ніж в певних ґрунтово-кліматичних умовах інших територій.

Комплексна оцінка на підставі співставлення потенційної експозиції (максимально можливого добового надходження пестициду з водою) з допустимим добовим надходженням з водою досліджуваних пестицидів за способом [21] засвідчила (табл. 4.7), що потенційний ризик несприятливого впливу на здоров'я населення (Р) амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену при їх вимиванні у воду є меншим за одиницю, тобто допустимим, як в Україні, так і за результатами вивчення в інших країнах.

Таким чином, незважаючи на оцінку амікарбазону та біциклопірону як надзвичайно небезпечних (1А клас), підіфлуметофену – як небезпечного (2 клас) для людини за інтегральним показником небезпечності ІПНВ; амікарбазону як середньо або високонебезпечного, біциклопірону – як дуже високонебезпечного, підіфлуметофену – як небезпечного за інтегральним вектором R, комплексна оцінка засвідчила, що потенційний ризик несприятливого впливу на здоров'я населення (Р) усіх трьох речовин є допустимим. Оцінка небезпечності для здоров'я населення амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену як потенційних забруднювачів підземних вод та поверхневих водойм в ґрунтово-кліматичних умовах України збігається з оцінкою за результатами вивчення в інших країнах.

Висновки

1. Встановлено, що з трьох досліджуваних ДР в ґрунтово-кліматичних умовах України найстійкішим у ґрунті є підіфлуметофен (І клас небезпечності за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98, стійкий – за міжнародною класифікацією); амікарбазон та біциклопірон є помірно стійкими (ІІІ клас небезпечності) за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 та нестійкими відповідно до міжнародної класифікації. DT_{50} у ґрунтах України усіх

трьох досліджуваних ДР значно менші, ніж максимальні значення DT_{50} , що були встановлені у польових дослідженнях в інших країнах.

2. Екотоксикологічна небезпечність усіх досліджуваних пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України є нижчою на (3–5) порядків в порівнянні з ДДТ. До того ж, екотоксичність зменшується у ряду «підіфлуметофен – амікарбазон – біциклопірон» та є нижчою, ніж максимальна, яка розрахована на підставі даних літератури про результати натурних досліджень в інших країнах. Екотокси сучасних гербіцидів біциклопірону та амікарбазону були нижчими, ніж екотокси їх попередників з класів сим-триазинів (атразину, пропазину, симазину) та шестичленних гетероциклів (бентазону, метрибузину), а біциклопірону – ще й деяких імідазолінонів (імазапіру, імазетапіру), топрамезону та дикамби. Екотоксикологічна небезпечність фунгіциду підіфлуметофену в ґрунтово-кліматичних умовах України була вищою порівняно з іншими фунгіцидами, що обумовлено високою стійкістю речовини у ґрунті.

3. За скринінговим індексом вимивання LIX амікарбазон в ґрунтово-кліматичних умовах України класифікується як вимивний пестицид, тоді як потенціал вилуговування біциклопірону варіює від мінімального до майже максимального; за індексом GUS здатність до вилуговування амікарбазону оцінена від помірної до високої, біциклопірону – від низької до дуже високої; за індексом $LEACH_{mod}$ ризик забруднення поверхневих та підземних вод України обома гербіцидами є високим. Водночас підіфлуметофен класифікується як невимивний пестицид з від дуже низькою до низькою здатністю до вилуговування та низьким ризиком забруднення поверхневих та підземних вод. Загалом оцінка здатності до вимивання амікарбазону та біциклопірону в умовах України збігається з оцінкою за результатами вивчення в інших країнах; підіфлуметофен в певних ґрунтово-кліматичних умовах інших територій демонструє більшу міграційну здатність, ніж в Україні.

4. Максимально можливі концентрації усіх трьох досліджуваних ДР у ґрунтових водах України за скринінг-моделлю SCI-GROW коливаються у значно вужчому діапазоні, ніж по узагальнених даних інших країн, та при найбільш

несприятливих ґрунтово-кліматичних умовах не перевищать їх ГДК у воді водойм господарсько-питного водопостачання, тоді як за результатами вивчення в інших країнах максимальні значення індексу ґрунтових вод SCI-GROW амікарбазону (6,60 мкг/дм³) та біциклопірону (2,52 мкг/дм³) перевищують їх ГДК у воді водойм відповідно у 3,3 рази та 4,2 рази. При найнесприятливіших ґрунтово-кліматичних умовах в Україні кратність перевищення ГДК пестициду у питній воді (0,1 мкг/дм³) становитиме: амікарбазону – в 1,7 рази, біциклопірону – в 5,5 рази, підіфлуметофену – у 0,7 рази, і є значно нижчою, ніж за даними інших країн – в 66; 25,2 та 3,3 рази відповідно.

5. За інтегральним вектором R та показником ІПНВ найвищий рівень небезпеки для здоров'я населення внаслідок можливого забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання в Україні, як і в інших країнах (ЄС, США, Австралія), притаманний біциклопірону. За вектором R потенційна небезпека для організму людини забруднення ґрунтових вод амікарбазоном оцінюється від середньої до високої залежно від ґрунтово-кліматичних умов; підіфлуметофеном – як висока; за ІПНВ амікарбазон визнано надзвичайно небезпечним для людини, на відміну від підіфлуметофену, який можна віднести як до небезпечних (зокрема в Україні), так і до високонебезпечних (1Б клас) залежно від ґрунтово-кліматичних умов.

6. Комплексна оцінка небезпеки для здоров'я населення досліджуваних пестицидів при їх вимиванні у водні джерела шляхом співставлення потенційної (ММДНВ) та допустимої (ДДНВ) експозицій засвідчила, що в ґрунтово-кліматичних умовах України ризик їх шкідливого впливу на організм людини (P) є допустимим.

Публікації за матеріалами розділу: 1 стаття у фаховому закордонному виданні, що проіндексовано в базі даних Scopus [166], 5 робіт у матеріалах конференцій [53, 67, 91, 93, 165, 169].

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПРОНУ ТА ПІДФЛУМЕТОФЕНУ В СИСТЕМІ «ГРУНТ – СУМІЖНІ СЕРЕДОВИЩА» В УМОВАХ ЛАБОРАТОРНОГО ГІГІЄНИЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

З метою обмеження надходження в ґрунт різноманітних, у тому числі хімічних, забруднювачів до величин, які не порушують процесів його самоочищення, не спричиняють накопичення в вирощуваних рослинах шкідливих речовин в кількостях, небезпечних для здоров'я людей і тварин, не призводять до забруднення атмосферного повітря, підземних вод і поверхневих водойм, а також не обмежують сільськогосподарського використання ґрунту, запроваджено комплекс заходів з санітарної охорони ґрунту [15, 47]. Серед них особливе місце посідають наукові заходи з розробки медико-санітарних нормативів забруднювачів (біологічних, хімічних тощо) ґрунту для характеристики його вихідного санітарного стану та оцінки ефективності проведення усіх інших заходів з санітарної охорони ґрунту: законодавчих, адміністративних, організаційних, технологічних, санітарно-технічних, планувальних, землевпорядних, агротехнічних [47].

В Україні згідно з Законом «Про систему громадського здоров'я» вміст у ґрунтах населених пунктів потенційно небезпечних для людини хімічних речовин не повинен перевищувати державні медико-санітарні нормативи [119]. Класична принципова схема обґрунтування таких нормативів – ГДК хімічних речовин у ґрунті, була запропонована акад. Гончаруком Є.Г. та передбачала математичне моделювання, вивчення в лабораторному експерименті стійкості, процесів міграції та детоксикації сполуки у ґрунті, встановлення її порогових концентрацій за шістьма ознаками шкідливості (органолептичною, транслокаційною, водно-міграційною, повітряно-міграційною, загальносанітарною та токсикологічною), а також вивчення в натурному експерименті впливу забруднення ґрунту на здоров'я населення [27].

Медико-санітарне регламентування хімічних речовин у ґрунті поширюється також на ДР ХЗЗР. У ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 та додатках до нього [38, 113] містяться експериментально встановлені ГДК_г 93 таких речовин, а для решти

пестицидів наведені розрахунково обґрунтовані орієнтовно допустимі концентрації – ОДК. Слід зазначити, що класична принципова схема обґрунтуванням медико-санітарного нормативу у ґрунті акад. Гончарука Є.Г. зазнала певних змін при нормуванні ДР ХЗЗР, що було зумовлено запровадженням під керівництвом акад. Медведя Л.І. концепції комплексного нормування ДР ХЗЗР у суміжних із ґрунтом середовищах [29]. Наукове обґрунтування на підставі результатів всебічних токсикологічних досліджень величини ДДД та врахування її при встановленні нормативів у воді водойм, атмосферному повітрі, сільськогосподарській сировині та харчових продуктах гарантувало безпеку комплексного (сумарного) надходження ДР ХЗЗР в організм людини, яка не має безпосереднього контакту з пестицидами у виробничих умовах. Це дозволило виключити зі схеми нормування ДР ХЗЗР у ґрунті токсикологічний та органолептичний показники шкідливості.

Слід підкреслити, що зазначена процедура застосовується при нормуванні лише високостійких у ґрунті (період напіврозпаду >60 діб) ДР ХЗЗР, які за даним критерієм належать до I класу небезпечності згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів [108]. Саме до таких речовин належать амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен, для нормування яких у ґрунті були проведені лабораторні гігієнічні експерименти з вивчення поведінки досліджуваних ДР у системах «ґрунт – ґрунтові води», «ґрунт – рослини» та «ґрунт – атмосферне повітря». При обґрунтуванні на підставі результатів цих досліджень порогових концентрацій досліджуваних ДР у ґрунті за водно-міграційним, транслокаційним та повітряно-міграційним показниками шкідливості спиралися на їх медико-санітарні нормативи у суміжних середовищах згідно з [112, 115, 116] та результати розрахунків МНК за формулою (В.30), які наведені у табл. 5.1.

5.1 Порівняльна оцінка вилуговування досліджуваних пестицидів в системі «ґрунт – ґрунтові води»

Відомо, що міграція ДР ХЗЗР з поверхневих родючих шарів ґрунту у підземні, у тому числі ґрунтові води залежить від складної взаємодії багатьох факторів,

зокрема від хімічної структури та властивостей діючої речовини, фізичних, хімічних і біологічних характеристик ґрунту, погодо-кліматичних умов [102, 140].

Таблиця 5.1

Медико-санітарні нормативи досліджуваних пестицидів

Нормативи	Значення нормативу для діючої речовини		
	Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
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 в повітрі робочої зони, мг/м ³	0,5	1,0	1,0

Примітки:

- * – наведено розраховані значення МНК;
- ** – наведено мінімальну величину МДР в продуктах харчування: амікарбазону та біциклопірону – у зерні кукурудзи; підіфлуметофену – у капусті, моркві, картоплі, помідорах, огірках, цибулі-ріпці, кавунах, яблуках, персиках, черешні, томатному, яблучному, периковому, черешневому та виноградному соках.

Так, пестициди мають добрі міграційні властивості у світло-сірих опідзолених, піщаних ґрунтах, пісках і піщаниках. У чорноземах потужних добре гумусованих, чорноземах дернових, каштанових ґрунтах, деяких різновидах лугово-болотних ґрунтів ДР ХЗЗР, навпаки, добре утримуються [106]. Залежність глибини міграції пестициду за профілем ґрунту є оберненою від K_{oc} , вмісту гумусу та рН; водночас чим вище розчинність у воді, тим краще ДР вимивається з ґрунту [106, 140].

Оскільки досліджувані речовини є представниками різних хімічних класів, мають різні фізико-хімічні характеристики (див. табл. 2.2), розрізняються між собою за стабільністю у ґрунті та воді, коефіцієнтом K_{oc} , індексами LIX, GUS, $LEACH_{mod}$, та SCI-GROW (див. підрозділ 3.3), проведено лабораторні дослідження з встановлення та порівняльної оцінки особливостей їх міграції з ґрунту у ґрунтові води при моделюванні різних вихідних концентрацій та режимів зрошування. Схема лабораторного експерименту наведена у табл. 2.4.

Результати I серії експерименту свідчать, що рівні та тривалість міграції амікарбазону у системі «ґрунт – ґрунтові води» залежали від його вихідної концентрації в орному шарі чорнозему та режиму подачі води на фільтраційну колону (табл. 5.2). Максимальний вміст амікарбазону у фільтраті з фільтраційних колон № 1 (вихідна концентрація у ґрунті 0,05 мг/кг) та № 2 (0,02 мг/кг) з імітацією тримісячної норми опадів (250 мм за 30 днів) був зафіксований на 11-у добу експерименту та склав 0,104 мг/дм³ і 0,045 мг/дм³ відповідно, що у 52 та 22,5 рази перевищувало ГДК_{в.в.} (0,002 мг/дм³). Максимальний вміст амікарбазону у фільтраті з фільтраційної колони № 3 (вихідна концентрація у ґрунті 0,02 мг/кг) при «місячному» режимі опадів (83 мм) склав 0,010 мг/дм³ на 14-у добу, тоді як з цією ж вихідною концентрацією, але при тримісячній нормі опадів (колона № 2) був на рівні 0,045 мг/дм³ на 11-у добу дослідження, тобто фіксувався раніше та був у 4,5 рази вищим. При цьому вміст амікарбазону (0,010 мг/дм³) у фільтраті з колони № 3 на 14-у добу у 5 разів перевищував ГДК_{в.в.}.

На 50-у добу спостереження надходження амікарбазону у фільтрат з колон № 1 (вихідна концентрація 0,05 мг/кг) та № 2 (0,02 мг/кг) за «тримісячного» режиму опадів становило 0,003 мг/дм³ і <0,001 мг/дм³, з колони № 3 (0,02 мг/кг) за «місячного» режиму опадів було нижчим за МВ 0,0003 мг/дм³.

Наведені дані свідчать про пряму залежність вмісту амікарбазону у фільтраті від його вихідної концентрації у ґрунті та норми опадів: чим більшими були вихідна концентрація амікарбазону в орному шарі ґрунту та кількість поданої на фільтраційну колону води, тим інтенсивніше відбувалася міграція у ланцюгу «ґрунт – ґрунтові води», в результаті чого концентрації речовини у фільтраті були вищими.

Динаміка вмісту амікарбазону у фільтраті

Термін спостереження, доба	Концентрація амікарбазону в фільтраті* (мг/дм ³) з колон в залежності від режиму зрошування та вихідного вмісту речовини у чорноземі вилуженому (мг/кг)		
	колона № 1	колона № 2	колона № 3
	«тримісячний» режим опадів		«місячний» режим опадів
	0,05	0,02	0,02
1	<0,001**	н.в.***	–
2	0,005	<0,001**	н.в.***
3	0,008	0,004	<0,001**
4	0,014	0,007	0,0013
5	0,020	0,012	0,0016
6	0,044	0,017	0,0021
7	0,092	0,028	0,0043
9	0,096	0,034	0,0057
11	0,104	0,045	0,0089
12	0,085	0,040	0,0093
14	0,068	0,027	0,0100
17	0,047	0,019	0,0092
21	0,045	0,014	0,0081
26	0,027	0,011	0,0063
29	0,011	0,009	0,0057
31	0,023	0,004	0,0046
34	0,010	0,003	0,0035
37	0,010	0,002	0,0028
40	0,008	0,001	0,0021
44	0,005	0,001	<0,001**
50	0,003	<0,001**	н.в.***

Примітки:

- * – для колон № 1 і № 2 наведено середні значення з трьох визначень;
- ** – нижче за МКВ амікарбазону 0,001 мг/дм³;
- *** – н.в. – не виявлено при МВ амікарбазону 0,0003 мг/дм³.
- Тут і в табл. 5.2 знак «–» означає, що визначення не проводили.

Найнижчі рівні амікарбазону у фільтраті зафіксовані при його вихідній концентрації у верхньому шарі ґрунту 0,02 мг/кг і моделюванні місячної норми опадів за 30 днів (колона № 3). При цьому максимальна концентрація у фільтраті (0,010 мг/дм³), яка була зафіксована на 14 добу спостереження, у 5 разів перевищувала ГДК_{в.в.} (0,002 мг/дм³), що була встановлена за лімітуючим загальносанітарним показником шкідливості (див. табл. 5.1). Водночас зазначена максимальна концентрація амікарбазону у фільтраті не перевищувала МНК у воді водойм за санітарно-токсикологічним показником (0,01 мг/дм³), що була розрахована, виходячи з ДДД для людини (див. табл. 5.1), та була вдвічі нижчою за порогову концентрацію за органолептичним показником шкідливості (0,02 мг/дм³). Оскільки загальносанітарний показник шкідливості для підземних, в тому числі й ґрунтових, вод не є гігієнічно значущим, то пороговою за водно-міграційним показником шкідливості було визнано концентрацію амікарбазону в ґрунті 0,02 мг/кг. При такому вмісті сполуки у ґрунті рівні її міграції в ґрунтовий потік не перевищать МНК у воді (0,01 мг/дм³), а добове потрапляння в організм людини з колодязною водою (0,03 мг) становитиме не більше 10 % від ДДН (0,3 мг), розрахованого виходячи з величини ДДД (0,005 мг/кг [112]).

Інтенсивність та тривалість міграції біциклопірону у системі «ґрунт – ґрунтові води» (II серія експерименту) залежали від вихідної концентрації досліджуваної речовини в орному шарі ґрунту та режиму зрошування, проте майже не відрізнялися при різних типах ґрунту (МГЕ № 1 або чорнозем вилужений), що був завантажений у верхню частину фільтраційної колони (табл. 5.3).

Так, з колон № 4 (орний шар змодельовано МГЕ № 1) і № 5 (чорнозем вилужений) при імітації річної норми опадів (1000 мм за 30 днів) та вихідній концентрації у ґрунті 0,05 мг/кг біциклопірон з'явився у фільтраті на 2-у добу експерименту, тоді як з колони № 6 (чорнозем вилужений) при місячній нормі опадів та вихідній концентрації у ґрунті 0,01 мг/кг досліджувана ДР з'явилася у фільтраті лише на 5-у добу спостереження.

Динаміка вмісту біциклопірону у фільтраті

Термін спостереження, доба	Концентрація біциклопірону у фільтраті* (мг/дм ³) з колон в залежності від типу ґрунту, режиму зрошування та вихідного вмісту речовини у ґрунті (мг/кг)		
	колона № 4	колона № 5	колона № 6
	МГЕ № 1	Чорнозем вилужений	
	«річний» режим опадів		«місячний» режим опадів
	0,05	0,05	0,01
1	н.в.***	н.в.***	–
2	0,015	0,002	–
3	0,013	0,011	н.в.***
4	0,011	0,020	–
5	0,054	0,028	<0,0004**
6	0,037	0,052	–
7	0,033	0,03	0,00046
8	0,020	0,038	–
9	0,012	0,018	0,00060
10	0,015	0,020	–
11	0,0128	0,0164	0,00056
12	0,0106	0,0128	–
13	0,0088	0,0104	0,00052
14	0,007	0,008	–
15	0,005	0,006	0,00042
16	0,003	0,004	–
17	0,0035	0,0035	0,00040
18	0,004	0,003	–
19	0,002	0,001	<0,0004**
20	<0,0006**	<0,0006**	<0,0004**

Примітки:

- * – для колон № 4 і № 5 наведено середні значення з трьох визначень;
- ** – нижче за МКВ біциклопірону 0,0006 мг/дм³ при об'ємі проби 500 мл або 0,0004 мг/дм³ при об'ємі проби 750 мл; для отримання проби об'ємом 750 мл відбір з колони № 6 здійснювали один раз у дві доби;
- *** – н.в. – не виявлено при МВ біциклопірону 0,0003 мг/дм³.

Найвищі концентрації біциклопірону у фільтраті з колон № 4, 5 і 6 спостерігали на 5-у (0,054 мг/дм³), 6-у (0,052 мг/дм³) та 9-у (0,0006 мг/дм³) добу спостереження відповідно (табл. 5.3). Це у перших двох випадках, тобто при вихідній концентрації досліджуваної ДР у ґрунті 0,05 мг/кг, перевищувало ГДК_{в.в.} біциклопірону (0,0006 мг/дм³) у 90 та 87 разів відповідно. При вихідній концентрації досліджуваної ДР у чорноземі вилуженому 0,01 мг/кг та моделюванні місячної норми опадів (колона № 6) максимальна концентрація біциклопірону у фільтраті була на рівні його ГДК_{в.в.} (0,0006 мг/дм³). Тобто, зі збільшенням вихідної концентрації біциклопірону у поверхневому шарі ґрунту та кількості спрямованої на колону води прискорювався час появи та збільшувалася концентрація речовини у фільтраті.

Найменші концентрації біциклопірону у фільтраті були зареєстровані при вихідному вмісті досліджуваної ДР 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_{в.в.} (0,0006 мг/дм³), яка була встановлена за лімітуючим санітарно-токсикологічним показником шкідливості (див. табл. 5.1).

Тому пороговою за водно-міграційним показником шкідливості була визнана концентрація біциклопірону у ґрунті 0,01 мг/кг, оскільки при цьому рівні міграції сполуки у ґрунтовий потік не перевищать ГДК_{в.в.}, а добове потрапляння в організм людини з колодязною водою становитиме не більше 10 % від ДДН (0,018 мг), розрахованого виходячи з величини ДДД (0,0003 мг/кг [115]).

Оскільки за результатами попереднього аналізу підіфлуметофен було визнано маломобільним (див. Розділ 3), вивчення його вертикальної міграції проводили за імітації екстремального гідравлічного навантаження на колони – річна норма опадів (1000 мм) за 30 днів (III серія експерименту).

Встановлено, що рівні та тривалість надходження підіфлуметофену у фільтрат залежали як від його вихідної концентрації, так і від типу ґрунту, що імітував орний шар (табл. 5.4).

Динаміка вмісту підфлуметофену у фільтраті при максимальному
водному навантаженні

Термін спостереження, доба	Концентрація підфлуметофену у фільтраті* (мг/дм ³) з колон в залежності від типу ґрунту та вихідного вмісту речовини у ґрунті (мг/кг)		
	колона № 7	колона № 8	колона № 9
	МґЕ № 1	Чорнозем вилужений	
	0,06	0,3	0,06
22	н.в.	н.в.	н.в.
24	< 0,001	н.в.	н.в.
26	0,001	н.в.	н.в.
27	0,0012	н.в.	н.в.
29	0,0018	н.в.	н.в.
31	0,0013	н.в.	н.в.
33	0,0015	н.в.	н.в.
35	0,0017	н.в.	н.в.
37	0,0016	н.в.	н.в.
38	0,0032	н.в.	н.в.
41	0,0032	н.в.	н.в.
43	0,0031	н.в.	н.в.
45	0,0031	< 0,001	н.в.
48	0,0013	< 0,001	н.в.
51	0,0014	< 0,001	< 0,001
53	0,0014	< 0,001	< 0,001
55	< 0,001	0,0015	0,0014
57	–	0,002	0,0019
59	–	0,0023	0,0020
61	–	0,0023	0,0018
65	–	0,0023	0,0020
67	–	0,0033	0,0019
69	–	0,0043	0,0021
73	–	0,0043	0,0024
75	–	0,0023	0,0026

Термін спостереження, доба	Концентрація підфлуметофену у фільтраті* (мг/дм ³) з колон в залежності від типу ґрунту та вихідного вмісту речовини у ґрунті (мг/кг)		
	колона № 7	колона № 8	колона № 9
	МГЕ № 1	Чорнозем вилужений	
	0,06	0,3	0,06
77	–	0,0025	0,0029
80	–	0,0025	0,0032
82	–	0,0023	0,0021
87	–	0,0021	0,0018
90	–	< 0,001	0,0012
95	–	–	< 0,001

Примітки:

- * – наведено середні значення з трьох визначень;
- ** – нижче за МКВ підфлуметофену 0,001 мг/дм³;
- *** – н.в. – не виявлено при МВ підфлуметофену 0,0003 мг/дм³;
- Знак «–» означає, що визначення не проводили.

Зокрема, при однакових вихідній концентрації речовини у ґрунті (0,06 мг/кг) та режимі зрошування, у фільтраті з колон № 7 (МГЕ № 1) та № 9 (чорнозем вилужений) підфлуметофен з'явився відповідно на 24-у та 51-у добу спостереження; максимальні концентрації сполуки у фільтраті були зареєстровані на (38-у–41-у) та 80-у добу відповідно та становили в обох випадках 0,0032 мг/дм³, що у 1,5 рази перевищувало ГДК_{в.в.} (0,002 мг/дм³). За однакового гідравлічного навантаження та більшої вихідної концентрації у чорноземі вилуженому (0,3 мг/кг, колона № 8) вміст підфлуметофену у фільтраті досягав максимуму раніше – на (69-у–73-у) добу та був вищим (0,0043 мг/дм³), ніж при меншій вихідній концентрації (0,06 мг/кг, колона № 9) – 80-а доба та 0,0032 мг/дм³ відповідно. У фільтраті з колони № 7 (МГЕ № 1) речовину виявляли протягом 32 діб (з 24 по 55 добу спостереження), а з колон № 8 і 9, в яких орний шар імітували чорноземом вилуженим – значно довше: 46 (з 45 по 90) та 45 (з 51 по 95) діб відповідно. Отже,

підіфлуметофен довше утримується чорноземом вилуженим, ніж МГЕ № 1, що відповідає закономірностям, відображеним у [106, 140].

При екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах (орний шар ґрунту – МГЕ № 1, подача на колону річної норми опадів протягом 1 місяця) та вихідній концентрації підіфлуметофену в 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 по санітарно-токсикологічному показнику шкідливості (0,06 мг/дм³), яка розрахована за формулою (В.30), виходячи з ДДД (див. табл. 5.1); в 6,7 рази нижча за порогову концентрацію по органолептичному показнику шкідливості (0,02 мг/дм³ [143]) та лише у 1,5 рази вища за ГДК_{в.в.}, що встановлена за лімітуючою загальносанітарною ознакою шкідливості (0,002 мг/дм³). Оскільки загальносанітарний показник шкідливості для підземних, в тому числі й ґрунтових, вод не є гігієнічно значущим, то пороговою концентрацією підіфлуметофену в ґрунті за водно-міграційною ознакою шкідливості була визнана концентрація 0,06 мг/кг. За такого вмісту підіфлуметофену у ґрунті рівні міграції речовини у ґрунтовий потік не перевищують МНК у воді (0,06 мг/дм³), тобто не перевищують 10% від ДДН (1,8 мг), розрахованого виходячи з величини ДДД (0,03 мг/кг [115]), навіть при екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах.

Порівняльний аналіз результатів усіх 3 серій проведеного лабораторного експерименту з вивчення вертикальної міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за профілем ґрунту у ґрунтовий потік виявив значні розбіжності у поведінці досліджуваних ДР. Так, при завантаженні верхньої частини колони МГЕ № 1 (колони № 4 і № 7), річній нормі опадів та майже однаковій вихідній концентрації у ґрунті (біциклопірону – 0,05 мг/кг, підіфлуметофену – 0,06 мг/кг), біциклопірон з'явився у фільтраті на 2 добу на рівні 0,015 мг/дм³ (табл. 5.3), підіфлуметофен – на 24-у добу на рівні <0,001 мг/дм³ (табл. 5.4), який був більш, ніж у 15 разів нижчим. Біциклопірон виявляли у фільтраті протягом 19 діб і на 20-у добу концентрація була на рівні <0,0006 мг/дм³, підіфлуметофен – протягом 32 діб і на 55-у добу концентрація була на рівні <0,001 мг/дм³. Максимальні концентрації у фільтраті біциклопірону (0,054 мг/дм³) і підіфлуметофену (0,0032 мг/дм³)

реєстрували відповідно на 5-у і (38-у–41-у) добу спостереження; до того ж вміст біциклопірону був у 17 разів вищим.

Отже, підіфлуметофен є менш рухливим, з'являється у фільтраті значно пізніше і мігрує менш інтенсивно, створюючи нижчі концентрації у фільтраті, ніж біциклопірон. Зазначене співпадає з попередніми висновками про те, що підіфлуметофен є маломобільним, оскільки константа сорбції K_{oc} становить (1165–3808) мл/г, IV клас (див. табл. 3.4), а біциклопірон – дуже рухливим у більшості (17 з 23) випробуваних ґрунтів: K_{oc} (6–50) мл/г, I–II клас [182]. До того ж підіфлуметофен гірше розчиняється у воді порівняно з біциклопіроном: розчинність при 20 °C становить відповідно 1,5 мг/л проти 1200 мг/л (рН 3) та 119000 мг/л (рН 7,2) (див. табл. 2.2), тобто нижча у 800 разів, або навіть 79333 разів, що за даними [106] гальмує міграцію з ґрунту у підземні води.

За майже однакових умов проведення експерименту (колони № 3 і № 6): моделювання орного шару чорноземом вилуженим, «місячний» режим опадів, близькі вихідні концентрації у ґрунті (біциклопірону та амікарбазону відповідно 0,01 мг/кг та 0,02 мг/кг), біциклопірон з'явився у фільтраті на 5 добу спостереження на рівні 0,0004 мг/дм³ (табл. 5.3), амікарбазон – на 3-у добу на рівні <0,001 мг/дм³ (табл. 5.2). Біциклопірон виявляли у фільтраті протягом 16 діб і на 20-у добу концентрація була на рівні <0,0004 мг/дм³, амікарбазон – протягом 42 діб і на 44-у добу концентрація була на рівні <0,001 мг/дм³. Найвищі концентрації у фільтраті біциклопірону та амікарбазону зафіксували відповідно на 9-у (0,0006 мг/дм³) і 14-у (0,01 мг/дм³) добу спостереження; до того ж концентрація амікарбазону була у 17 разів вищою. Тобто у чорноземі вилуженому амікарбазон є більш рухливим і мігрує довше та інтенсивніше, ніж біциклопірон. Зазначене узгоджується з раніше зробленими узагальненнями про те, що амікарбазон є мобільним незалежно від механічного складу та рН ґрунту, оскільки K_{oc} в межах (16,7–44) мг/л, II клас (див. табл. 3.4), тоді як біциклопірон в окремих ґрунтах є помірно рухливим (K_{oc} в межах 150–500 мл/г, IV клас) [182].

Таким чином, пороговими концентраціями амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості визнано

концентрації 0,02; 0,01 і 0,06 мг/кг відповідно. За такого вмісту досліджуваних ДР у ґрунті рівні їх міграції в ґрунтові води зумовляють можливе добове надходження в організм людини з колодязною водою, що не перевищить 10 % від ДДН кожної ДР.

5.2 Гігієнічна оцінка міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту в атмосферне повітря

Одним із шляхів надходження пестицидів в атмосферне повітря сільськогосподарських ландшафтів, поряд з безпосереднім потраплянням при їх застосуванні наземними засобами або авіацією, є випаровування з поверхні ґрунту, рослин та води [110]. Потрапляючи у повітря, пестициди можуть поширюватися за межі оброблюваних ділянок та більш-менш тривало циркулювати у біосфері, охоплюючи великі території та зумовлюючи глобальну міграцію. І хоча пестициди становлять доволі незначну частину загальної маси забруднювачів, що надходять у довкілля, вони, внаслідок високої біологічної активності, можуть бути дуже небезпечними для всіх живих організмів та завдавати шкоди корисним комахам, тваринному світу та здоров'ю людини [110].

Тому, крім оцінки потенційної небезпеки інгаляційного впливу досліджуваних речовин на організм людини (див. підрозділ 3.3), проведено експериментальне вивчення поведінки амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в системі «ґрунт – атмосферне повітря» при моделюванні різних типів орного шару ґрунту та вихідних концентрацій. Схема лабораторного експерименту наведена у табл. 2.6.

На підставі результатів експериментального дослідження встановлено, що рівні міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в повітря залежать від їх вихідних концентрацій у ґрунті (табл. 5.5 і 5.6).

При вихідних концентраціях амікарбазону в ґрунті 0,5 і 1,0 мг/кг, які відповідали 10 і 20 м.н.в., максимальний вміст речовини в повітрі склав відповідно 0,0021 мг/м³ і 0,0034 мг/м³ (табл. 5.5), що перевищує ОБРВ_{а.п.} (0,001 мг/м³) в 2,1 і 3,4 рази. Тільки при початковій концентрації 0,05 мг/кг вміст амікарбазону в повітрі не

перевищив ОБРВ_{а.п.}. Тому пороговою концентрацією амікарбазону в ґрунті за повітряно-міграційною ознакою шкідливості слід вважати концентрацію 0,05 мг/кг.

Таблиця 5.5

Динаміка вмісту амікарбазону в повітрі при вивченні міграції
в системі «ґрунт – приземний шар атмосфери»

Термін спостереження, доба	Концентрація амікарбазону в повітрі* (мг/м ³) в залежності від вихідного вмісту речовини в МГЕ №1 (мг/кг)		
	0,05	0,5	1,0
1	н.в.	<0,001**	<0,001**
2	н.в.	0,0010	0,0023
3	<0,001**	0,0021	0,0034
6	<0,001**	0,0017	0,0019
7	н.в.	<0,001**	<0,001**
8	н.в.	н.в.	н.в.

Примітки:

- * – наведено середні значення з трьох визначень;
- н.в. – не виявлено при МВ амікарбазону 0,0007 мг/м³;
- ** – нижче за МКВ амікарбазону 0,001 мг/м³.

При вихідній концентрації біциклопірону в МГЕ № 1 на рівні 1,0 мг/кг, яка відповідала 20 м.н.в., вміст речовини в повітрі через 1 добу спостереження був меншим за МКВ 0,0001 мг/м³, тобто не перевищував ОБРВ_{а.п.} (0,0001 мг/м³); в інші терміни спостереження біциклопірон у повітрі не виявлено методом ВЕРХ з МВ 0,00005 мг/м³ (табл. 5.6).

При вихідній концентрації біциклопірону 0,5 мг/кг (10 м.н.в.) в МГЕ № 1 та 1,0 і 2,0 мг/кг у чорноземі вилуженому речовину в повітрі не виявлено в жодний з термінів спостереження, тобто його вміст був нижчим за МВ 0,00005 мг/м³ (табл. 5.6). Тому порогова концентрація біциклопірону в ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості, яка була визначена в екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах, становить 1,0 мг/кг.

Динаміка вмісту біциклопірону та підіфлуметофену в повітрі при вивченні міграції в системі «грунт – приземний шар атмосфери»

Термін спостереження, доба	Концентрація пестициду в повітрі* (мг/м ³) в залежності від типу ґрунту та вихідного вмісту речовини (мг/кг)							
	Біциклопірон				Підіфлуметофен			
	МГЕ № 1		Чорнозем вилужений		МГЕ № 1		Чорнозем вилужений	
	0,5	1,0	1,0	2,0	0,6	1,2	1,2	2,4
1	н.в.	<0,0001**	н.в.	н.в.	н.в.	<0,008**	н.в.	н.в.
2	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	<0,008**	н.в.	н.в.
3	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
4	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
5	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.

Примітки:

- * – наведено середні значення з трьох визначень;
- н.в. – не виявлено при МВ: біциклопірону – 0,00005 мг/м³; підіфлуметофену – 0,003 мг/м³;
- ** – нижче за МКВ: біциклопірону – 0,0001 мг/м³; підіфлуметофену – 0,008 мг/м³.

При вихідній концентрації підіфлуметофену в МГЕ № 1 на рівні 1,2 мг/кг, яка відповідала 20 м.н.в., вміст ДР в повітрі в перші 2 доби спостереження був меншим за МКВ методу ВЕРХ 0,008 мг/м³, тобто не перевищував ОБРВ_{а.п.} (0,01 мг/м³); в інші терміни спостереження підіфлуметофен в повітрі не виявлено (табл. 5.6).

При вихідній концентрації підіфлуметофену 0,6 мг/кг (10 м.н.в.) в МГЕ № 1 та 1,2 і 2,4 мг/кг в чорноземі вилуженому речовину в повітрі не виявлено в жодний з термінів спостереження, тобто її вміст був нижчим за МВ 0,003 мг/м³. Тому порогова концентрація підіфлуметофену у ґрунті за повітряно-міграційною ознакою шкідливості, яка була визначена в екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах, становить 1,2 мг/кг.

Отже, в результаті лабораторних експериментів з вивчення поведінки досліджуваних ДР в системі «грунт – атмосферне повітря» встановлені порогові концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті на рівні 0,05 мг/кг, 1,0 мг/кг та 1,2 мг/кг відповідно, при яких не очікується перевищення медико-санітарного нормативу кожної речовини в атмосферному повітрі навіть в екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах.

Здійснено оцінку потенційної небезпеки забруднення приземного шару атмосферного повітря амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном внаслідок їх міграції при вмісті у ґрунті на рівні не вище порогових концентрацій за повітряно-міграційним показником шкідливості. Для цього проведено розрахунок можливого добового надходження в організм людини досліджуваних ДР за дотримання їх ОБРВ_{а.п.} (табл. 5.1) та стандартизованого об'єму дихання людини 1,25 м³/год згідно з [128]. Встановлено, що можливе добове надходження амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в організм людини з атмосферним повітрям становитиме 0,03 мг; 0,003 мг та 0,3 мг відповідно.

Отриманий результат було співставлено з ДДН досліджуваних ДР в організм людини. ДДН було розраховано, виходячи з затверджених в Україні ДДД (див табл. 5.1) та маси тіла людини (60 кг), і склало: амікарбазону – 0,3 мг, біциклопірону – 0,018 мг та підіфлуметофену – 1,8 мг. Встановлено, що при дотриманні порогових концентрацій амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості (0,05; 1,0 і 1,2 мг/кг відповідно) можливе добове надходження досліджуваних речовин в організм людини з повітрям не перевищить відповідно 10,0; 16,7 та 16,7 % від ДДН.

5.3 Особливості транслокації досліджуваних речовин у сільськогосподарські рослини

Провідним шляхом надходження пестицидів в організм людини, яка не має професійного контакту з ХЗЗР, є пероральний з харчовими продуктами переважно рослинного походження (до 70–80 % від добової дози) та питною водою (до 10 %

від добової дози) [170]. Крім того, серед 93 ДР ХЗЗР, для яких при обґрунтуванні ГДК у ґрунті експериментально встановлено лімітуючий показник шкідливості, тобто фактично визначено провідну ланку міграції, в 69 % випадків такою виявилась система «ґрунт – рослина»: або сама (60 % випадків), або разом з системою «ґрунт – вода» (9 % випадків) [24]. Отже, транслокація ДР ХЗЗР з ґрунту у сільськогосподарські рослини є надзвичайно важливою для оцінки ризиків шкідливого впливу пестицидів на здоров'я населення, особливо для високостійких у ґрунті сполук, які здатні зберігатися до наступного вегетаційного сезону, накопичуватися (депонуватися) у ґрунті та мігрувати з нього у культури сівозміни.

Схема лабораторного вегетаційного експерименту з вивчення особливостей транслокації досліджуваних пестицидів з ґрунту у сільськогосподарські рослини наведена в табл. 2.7. В день закладки досліду в чорнозем вилужений вносили і рівномірно розподіляли амікарбазон, біциклопірон, або підіфлуметофен, після чого здійснювали посів пророщеного насіння тест-рослин. Контролем були тест-рослини, які вирощували без внесення досліджуваних речовин.

Сходи з'явилися одночасно у контрольних вегетаційних ємностях (без внесення речовини у ґрунт) та в усіх варіантах із внесенням досліджуваних пестицидів: у I серії (амікарбазон) – через 3 (кукурудза, редис) і 5 (салат) діб після посіву, у II серії (біциклопірон) – через 2 (салат), 3 (овес) та 4 (кукурудза, пшениця) доби після посіву, у III серії (підіфлуметофен) – через 2 (салат) і 3 (пшениця, овес) доби після посіву. Тобто досліджувані пестициди в усіх вихідних концентраціях не гальмували появу сходів тест-рослин.

В усіх серіях експерименту в пробах зеленої маси контрольних тест-рослин, які зростали без внесення в ґрунт досліджуваних пестицидів, у всі терміни спостереження амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен не були виявлені методами ВЕРХ [71, 78, 99] з МВ 0,007; 0,006 та 0,003 мг/кг відповідно.

В I серії досліджень у перший термін спостереження (через 20 діб після обробки ґрунту) при внесенні у чорнозем вилужений амікарбазону в 1 м.н.в. транслокації гігієнічно значимих кількостей речовини в зелену масу рослин кукурудзи, редису і салату не зареєстровано (табл. 5.7). При вихідній концентрації

0,2 мг/кг, що відповідає 4 м.н.в., кількість амікарбазону лише у зеленій масі кукурудзи становила (0,028±0,003) мг/кг, тоді як у зеленій масі рослин редису і салату була нижчою за МКВ та МВ відповідно. При вихідній концентрації 0,5 мг/кг, що відповідає 10 м.н.в., кількість амікарбазону в зеленій масі рослин салату була меншою за МКВ; в зеленій масі кукурудзи і редису – перевищувала гігієнічно значиму величину 0,02 мг/кг в 1,85 і 1,45 рази.

Таблиця 5.7

Вміст амікарбазону в зеленій масі тест-рослин при вивченні транслокації гербіциду з чорнозему вилуженого через 20 діб після обробки

Культура	Концентрація амікарбазону в рослинах (мг/кг)* в залежності від вихідного вмісту речовини в ґрунті (мг/кг)			
	0,00	0,05	0,2	0,5
Кукурудза	н.в.	<0,02**	0,028±0,003	0,037±0,004
Редис	н.в.	н.в.	<0,02**	0,029±0,004
Салат	н.в.	н.в.	н.в.	<0,02**

Примітки:

- * – наведено середні значення з трьох визначень;
- н.в. – не виявлено при МВ амікарбазону 0,007 мг/кг;
- ** – нижче за МКВ амікарбазону 0,02 мг/кг.

У жодній пробі зеленої маси усіх тест-рослин, які були зібрані через 40 днів після посіву, речовина не була виявлена методом ВЕРХ з МВ 0,007 мг/кг.

Таким чином, пороговою концентрацією амікарбазону в ґрунті за транслокаційним показником шкідливості можна визнати концентрацію 0,2 мг/кг, при якій через 40 діб вегетації вміст речовини у зеленій масі усіх 3 тест-рослин не перевищував гігієнічно значиму величину 0,02 мг/кг.

У II серії лабораторних досліджень біциклопірон в обох вихідних концентраціях спричинив значний пригнічуючий ефект на розвиток рослин салату, вівсу та пшениці. Це збігається з відомостями про фітотоксичність цієї речовини, що була виявлена при досходовій обробці біциклопіроном одинадцяти видів наземних

нецільових рослин (чотири однодольних і сім дводольних). Найбільш чутливою з випробуваних рослин виявилася капуста: пригнічення біомаси на 50 % було зафіксовано за норми витрати 16,7 г/га [182].

Оскільки на (7–9)-у добу рослини салату майже припинили розвиток, то на 10-у добу дослід з цією рослиною було припинено; отримана кількість зеленої маси рослин не дозволила здійснити визначення у ній біциклопірону. Щодо рослин пшениці та вівсу, то через 15 діб від початку експерименту здійснили відбір проб їх зеленої маси, після чого експеримент з цими культурами також був припинений. Відбір проб зеленої маси рослин кукурудзи був проведений через 30 діб від початку експерименту. Результати вивчення транслокації біциклопірону з ґрунту в тест-рослини наведені в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Вміст біциклопірону в зеленій масі тест-рослин при вивченні
транслокації гербіциду з чорнозему вилуженого

Культура	Концентрація біциклопірону в рослинах* (мг/кг) в залежності від вихідного вмісту речовини в ґрунті (мг/кг) та терміну спостереження (доба)					
	0,00		0,25		1,0	
	15	30	15	30	15	30
Пшениця	н.в.	–	н.в.	–	н.в.	–
Овес	н.в.	–	<0,02**	–	0,067±0,021	–
Кукурудза	–	н.в.	–	<0,02**	–	0,078±0,011

Примітки:

- 1 * – наведено середні значення з трьох визначень;
2. н.в. – не виявлено при МВ біциклопірону 0,006 мг/кг;
3. Знак «–» означає, що визначення не проводили;
4. ** – нижче за МКВ біциклопірону 0,02 мг/кг.

Встановлено, що при обох вихідних концентраціях біциклопірону у ґрунті через 15 діб вегетації у пробах зеленої маси рослин пшениці речовина не була виявлена методом ВЕРХ з МВ 0,006 мг/кг (табл. 5.8).

Транслокація біциклопірону з чорнозему вилуженого в зелену масу рослин вівса та кукурудзи залежала від вихідної концентрації речовини у ґрунті. Так, через 15 діб вегетації при вихідній концентрації біциклопірону у ґрунті 0,25 мг/кг, що відповідала 5 м.н.в., вміст речовини у зеленій масі рослин вівса був нижчим за МКВ 0,02 мг/кг; при вихідній концентрації 1,0 мг/кг, що відповідала 20 м.н.в., кількість біциклопірону становила $(0,067 \pm 0,021)$ мг/кг і була вищою за гігієнічно значущу в 3,35 рази. Через 30 діб вегетації при вихідній концентрації біциклопірону у ґрунті 0,25 мг/кг вміст речовини у зеленій масі рослин кукурудзи був нижчим за МКВ 0,02 мг/кг; при вихідній концентрації 1,0 мг/кг кількість біциклопірону становила $(0,078 \pm 0,011)$ мг/кг і була вищою за гігієнічно значущу в 3,9 рази (табл. 5.8).

Отже, пороговою концентрацією біциклопірону в ґрунті за транслокаційним показником шкідливості можна визнати концентрацію 0,25 мг/кг, при якій вміст речовини у зеленій масі усіх 3 тест-рослин не перевищував гігієнічно значиму величину 0,02 мг/кг.

Оцінюючи отримані результати, слід зазначити, що при досходовому внесенні радіоактивно міченого біциклопірону загальна кількість радіоактивних залишків у листі кукурудзи протягом вегетації (з 28 по 89 добу після обробки) або не збільшувалась, або зростала не більше, ніж у 2 рази. Крім того, у незрілих (на (75–79) добу після обробки) та зрілих (на 89 добу після обробки) качанах і зерні кукурудзи загальна кількість радіоактивних залишків була на один порядок нижчою, ніж у листі [168]. Тобто встановлена порогова концентрація біциклопірону в ґрунті 0,25 мг/кг, при якій вміст речовини у зеленій масі рослин кукурудзи на 30 добу не перевищив 0,02 мг/кг, забезпечить дотримання МДР у зерні кукурудзи.

У III серії лабораторних досліджень транслокація підіфлуметофену з чорнозему вилуженого в зелену масу рослин залежала від вихідної концентрації речовини у ґрунті, виду рослин та терміну спостереження (табл. 5.9). Так, при вихідній концентрації підіфлуметофену у ґрунті 0,12 мг/кг в обидва терміни

спостереження вміст речовини у зеленій масі зернових культур був нижчим за МВ 0,003 мг/кг; при вихідній концентрації 1,2 мг/кг кількість підіфлуметофену була або нижче, або на рівні МКВ 0,01 мг/кг. Значних відмінностей між двома зерновими культурами – пшеницею та вівсом – не виявлено.

Таблиця 5.9

Вміст підіфлуметофену в зеленій масі тест-рослин при вивченні транслокації фунгіциду з чорнозему вилуженого

Культура	Концентрація підіфлуметофену в рослинах* (мг/кг) в залежності від вихідного вмісту речовини в ґрунті (мг/кг) та терміну спостереження (доба)					
	0,00		0,12		1,2	
	20	30	20	30	20	30
Пшениця	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	<0,01**	<0,01**
Овес	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.	<0,01**	0,010±0,003
Салат	н.в.	н.в.	<0,01**	<0,01**	0,038±0,002	0,036±0,002

Примітки:

- * – наведено середні значення з трьох визначень;
- н.в. – не виявлено при МВ підіфлуметофену 0,003 мг/кг;
- ** – нижче за МКВ підіфлуметофену 0,01 мг/кг.

Транслокація підіфлуметофену в зелену масу рослин салату відбувалася інтенсивніше, ніж у зелену масу зернових культур. При вихідній концентрації 0,12 мг/кг, що відповідає 2 м.н.в. (360 г/га), кількість підіфлуметофену в зеленій масі рослин салату в обидва терміни спостереження була нижчою за МКВ 0,01 мг/кг, тобто нижчою за МДР. При вихідній концентрації у ґрунті 1,2 мг/кг, що відповідає 20 м.н.в., вміст підіфлуметофену в зеленій масі рослин салату на 20 і 30 добу спостереження був відповідно у 3,8 і 3,6 рази вищим за гігієнічно значиму величину 0,01 мг/кг. Отримані результати достатньо добре збігаються з даними інших авторів. Зокрема, при транслокації радіоактивно міченого підіфлуметофену з супіщаного ґрунту, який був оброблений у нормі витрати 400 г/га, максимальний рівень

залишків вихідної речовини у листі салату та листі ріпи становив 0,015 і 0,008 мг/кг відповідно [181].

Отже, пороговою концентрацією підфлуметофену в ґрунті за транслокаційним показником шкідливості можна визнати концентрацію 0,12 мг/кг, при якій вміст речовини у зеленій масі усіх трьох тест-рослин не перевищував гігієнічно значиму величину 0,01 мг/кг.

Таким чином, пороговими концентраціями у ґрунті за транслокаційною ознакою шкідливості визнано концентрації: амікарбазону – 0,2 мг/кг, біциклопірону – 0,25 мг/кг та підфлуметофену – 0,12 мг/кг, які формуються в орному шарі ґрунту при внесенні досліджуваних пестицидів відповідно у 4-х, 5-и і 2-х м.н.в.

Здійснено оцінку потенційної небезпеки для організму людини контамінації харчових продуктів рослинного походження амікарбазоном, біциклопіроном та підфлуметофеном внаслідок їх транслокації при вмісті у ґрунті на рівні не вище порогових концентрацій за транслокаційним показником шкідливості. Для цього проведено розрахунок можливого добового надходження в організм людини досліджуваних ДР за дотримання їх МДР у харчових продуктах та споживання продуктів, що відповідає наведеному в Постанові Кабінету міністрів України від 11.10.2016 № 780 «Про затвердження наборів продуктів харчування ... для основних соціальних і демографічних груп населення» [117]. Можливе добове надходження амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену в організм людини з харчовими продуктами склало 0,0004; 0,0004 та 0,0187 мг відповідно (табл. 5.10).

ДДН амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену в організм людини масою 60 кг, яке було розраховано, виходячи з затвердженої в Україні ДДД (0,005; 0,0003 та 0,03 мг/кг відповідно), склало 0,3; 0,018 та 1,8 мг відповідно. Оскільки відомо, що з харчовими продуктами в організм людини надходить 70 % від ДДН (решта – з питною водою та атмосферним повітрям), ДДН з харчовими продуктами (ДДНХП) амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену склало 0,21; 0,0126 та 1,26 мг відповідно.

Можливе добове надходження досліджуваних речовин в організм людини
з харчовими продуктами рослинного походження

Діюча речовина	Харчовий продукт	Споживання 1 особою			МДР, мг/кг	Можливе добове надходження, мг/доба
		кг/рік за [117]	г/доба	кг/доба		
Амікарбазон	Крупи	7,1	19,5	0,02	0,02	0,0004
Біциклопірон	Крупи	7,1	19,5	0,02	0,02	0,0004
Підіфлу- метофен	Хлібопродукти	101	277	0,28	0,03	0,0084
	Картопля	95	260	0,26	0,01	0,0026
	Капуста	28	77	0,077	0,01	0,00077
	Огірки, томати	25	68,5	0,069	0,01	0,00069
	Морква	9	25	0,025	0,01	0,00025
	Цибуля	9,1	25	0,025	0,01	0,00025
	Баштанні (кавуни)	16	44	0,044	0,01	0,00044
	Фрукти, ягоди свіжі, у тому числі:	60	164	–	–	–
	яблука, персики, черешні	–	99	0,099	0,01	0,00099
	полуниця	–	33	0,033	0,04	0,00132
	виноград	–	33	0,033	0,03	0,00099
	Соки	–	200	0,2	0,01	0,002
	Разом	–	–	–	–	0,0187

Примітка. Знак «–» означає відсутність інформації

При дотриманні порогових концентрацій амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті за транслокаційним показником шкідливості, які

обґрунтовано на рівні 0,2; 0,25 та 0,12 мг/кг відповідно, можливе добове надходження досліджуваних речовин в організм людини з харчовими продуктами не перевищить відповідно 0,13; 2,22 та 1,04 % від ДДН, або 0,19; 3,18 та 1,49 % від ДДНХП.

Висновки

1. Встановлено, що інтенсивність вертикальної міграції нових гербіцидів амікарбазону і біциклопірону та фунгіциду підіфлуметофену за профілем ґрунту у ґрунтовий потік залежить від вихідної концентрації речовини у верхньому шарі завантаження колони, який імітує орний шар ґрунту, та режиму зрошування: що більшими були вихідні концентрації усіх 3 речовин та кількість поданої води у випадку обох гербіцидів, то вищим був вміст сполук у фільтраті. Рівні міграції біциклопірону в системі «ґрунт – ґрунтові води» майже не залежали від типу орного шару ґрунту, на відміну від підіфлуметофену, який у чорноземі вилуженому утримувався довше та мігрував повільніше, ніж у МГЕ №1.

2. Доведено, що за однакового режиму зрошування та близьких вихідних концентрацій у поверхневому шарі завантаження фільтраційної колони підіфлуметофен у порівнянні з біциклопіроном є менш рухливим, з'являється у фільтраті значно пізніше та мігрує з МГЕ № 1 повільніше; амікарбазон у порівнянні з біциклопіроном є більш рухливим, мігрує з чорнозему вилуженого довше та інтенсивніше. Серед досліджуваних речовин найвища потенційна небезпека забруднення ґрунтових вод внаслідок вертикальної міграції з найпоширеніших в Україні чорноземних ґрунтів притаманна амікарбазону, найнижча – підіфлуметофену.

3. Пороговими концентраціями у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості визнано концентрації: амікарбазону – 0,02 мг/кг, біциклопірону – 0,01 мг/кг та підіфлуметофену – 0,06 мг/кг. За такого вмісту у ґрунті рівні міграції досліджуваних ДР у ґрунтовий потік не перевищать їх МНК у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості, а добове потрапляння в організм людини з водою, зокрема колодязною, не перевищить 10 % від ДДН.

4. Встановлено, що рівні міграції всіх досліджуваних ДР в системі «грунт – приземний шар атмосферного повітря» є вищими за більших вихідних концентрацій та залежать від типу ґрунту: за однакових інших умов з чорнозему вилуженого біциклопірон та підіфлуметофен мігрують меншою мірою, ніж з МГЕ № 1.

5. В екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах визначено порогові концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості: амікарбазону – 0,05 мг/кг, біциклопірону – 1,0 мг/кг та підіфлуметофену – 1,2 мг/кг, які формуються в орному шарі ґрунту при внесенні досліджуваних пестицидів відповідно у 1-й, 20-и і 20-и максимальних нормах витрати. За зазначених порогових концентрацій у ґрунті можливе добове надходження амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в організм людини з повітрям не перевищить 10 %; 16,7 % та 16,7 % від ДДН, розрахованого виходячи з величини ДДД.

6. Експериментально встановлено, що транслокація амікарбазону та біциклопірону з ґрунту в сільськогосподарські рослини не перевищує гігієнічно значущий рівень 0,02 мг/кг при їх вмісті у ґрунті відповідно 0,2 мг/кг та 0,25 мг/кг і нижче; транслокація підіфлуметофену в рослини не перевищує 0,01 мг/кг за його вмісту у ґрунті на рівні 0,12 мг/кг і нижче.

7. Пороговими концентраціями за транслокаційним показником шкідливості визнано концентрації у ґрунті: амікарбазону – 0,2 мг/кг, біциклопірону – 0,25 мг/кг та підіфлуметофену – 0,12 мг/кг, які формуються в орному шарі ґрунту при внесенні досліджуваних пестицидів відповідно у 4-х, 5-и і 2-х м.н.в. За таких порогових концентрацій у ґрунті можливе добове надходження амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в організм людини з харчовими продуктами рослинного походження не перевищить відповідно 0,13 %, 2,22 % та 1,04 % від ДДН.

Публікації за матеріалами розділу: 3 статті у фахових виданнях України [59, 63, 94], 6 робіт у матеріалах конференцій [61, 62, 65, 69, 85, 92].

РОЗДІЛ 6

ВПЛИВ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПРОНУ ТА ПІДФЛУМЕТОФЕНУ НА ФЕРМЕНТАТИВНУ АКТИВНІСТЬ ҐРУНТУ

Одним з актуальних природоохоронних завдань в Україні є збереження унікального ґрунтового покриву, який є запорукою подальшого розвитку аграрного сектору держави, її продовольчої безпеки і благополуччя [33]. Загалом площа сільськогосподарських земель в Україні (42,7 млн. га) становить 70 % її території та у розрахунку на одну особу є найбільшою серед європейських країн. До того ж площа чорноземів в Україні сягає 17,4 млн. га, що становить близько 8 % світових запасів [35].

На жаль, останнім часом посилюються процеси деградації ґрунтового покриву, у тому числі внаслідок техногенного забруднення радіонуклідами, важкими металами, високостійкими пестицидами, патогенними мікроорганізмами, що створює загрозу як для стану довкілля у цілому, так і для здоров'я населення [26, 137]. На сьогодні досить потужне забруднення та руйнування ґрунтів на теренах нашої країни відбувається внаслідок воєнних дій [82, 130, 132]. Ситуація набуває особливої небезпечності, оскільки надмірне техногенне, у тому числі воєнно-техногенне забруднення гальмує природне самоочищення ґрунтів від екзогенних хімічних речовин та сторонніх, зокрема патогенних, мікроорганізмів. Зазначене прогнозовано матиме важкі як екологічні, так і соціально-економічні наслідки, зокрема у сфері захисту здоров'я та забезпечення санітарно-епідемічного благополуччя населення [55].

У забезпеченні самоочищення ґрунтів та відновленні їх родючості важливу роль відіграє автохтонна ґрунтова мікрофлора (бактерії, мікроскопічні гриби та водорості, актиноміцети, найпростіші), вищі рослини та безхребетні тварини. Певна роль у цих процесах належить вільним та іммобілізованим ферментним системам, що продукуються і виділяються згаданими організмами в процесі їх життєдіяльності або під час автолізу відмерлої біомаси [129]. Саме тому вивчення стану

ферментативного дзеркала ґрунту є обов'язковим при медико-санітарному нормуванні пестицидів у ґрунті.

6.1 Нітрифікуюча активність ґрунту за різного вмісту досліджуваних речовин

Звільнення ґрунту від органічних азотовмісних речовин як природного, так і антропогенного походження відбувається завдяки процесам амоніфікації та нітрифікації. Амоніфікація – процес мінералізації органічних азотовмісних речовин, що супроводжується виділенням аміаку, який є субстратом для нітрифікації – процесу окиснення аміаку до нітритів і нітратів [36, 80, 138].

Амоніфікації піддаються білки, нуклеїнові та амінокислоти, глікопептиди, аміни, амідни та інші сполуки, одним з кінцевих продуктів розкладання яких є аміак. Амоніфікація відбувається в аеробних та анаеробних умовах. В аеробних – спочатку за участю неспоривих бактерій родів *Micrococcus*, *Arthrobacter*, *Pseudomonas*, *Proteus*, а також мікобактерій (*Mycobacterium*) і цвілевих грибів; згодом – бактерій родів *Bacteroides* та *Bacillus*, таких як *B. megaterium*, *B. mycoides*, *B. mesentericus* та ін.; наприкінці залучаються актиноміцети. В анаеробних умовах амоніфікація здійснюється бактеріями роду *Clostridium* – *Cl. cadaveris*, *Cl. paraputrificum* та ін. [45, 81].

Нітрифікація – виключно аеробний процес, який проходить у дві стадії: перша – окиснення аміаку (катіону амонію) до аніону азотистої кислоти (нітрит-аніону) нітрозними бактеріями родів *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosovibrio*, *Nitrosolobus*, *Nitrosospira* та ін.; друга – окиснення нітрит-аніону до аніону азотної кислоти (нітрат-аніону) нітратними бактеріями родів *Nitrobacter*, *Nitrospiraceae*, *Nitrococcus* [45, 81]. Саме тому вплив досліджуваних пестицидів на нітрифікуючу активність чорнозему вилуженого вивчали за динамікою вмісту іонів амонію, нітрит-іонів та нітрат-іонів. Схема експерименту наведена у табл. 2.8.

У 1-ій серії дослідів вивчали вплив на нітрифікуючу активність чорнозему вилуженого амікарбазону, для чого створювали вихідні концентрації речовини 0,00;

0,05; 0,2 і 0,5 мг/кг, що відповідали 0; 1; 4 і 10 м.н.в. (1 м.н.в. становить 0,14 кг/га). Дані, які наведені в табл. Г.1, свідчать про те, що протягом періоду спостереження вміст іонів амонію в контрольному ґрунті знижувався і до 30-ї доби був в 4,2 рази нижчим за початковий ($p < 0,01$). Зниження концентрації іонів амонію спостерігали й в усіх дослідних зразках ґрунту (рис. 6.1), однак амікарбазон у високій концентрації гальмував зазначений процес, що особливо чітко проявлялося в кінці експерименту. Так, при вихідному вмісті амікарбазону у ґрунті 0,05; 0,2 і 0,5 мг/кг концентрація іонів амонію через 30 діб була в 4,4; 3,2 і 2,7 рази нижче за вихідну відповідно (розходження достовірні, $p < 0,01$).

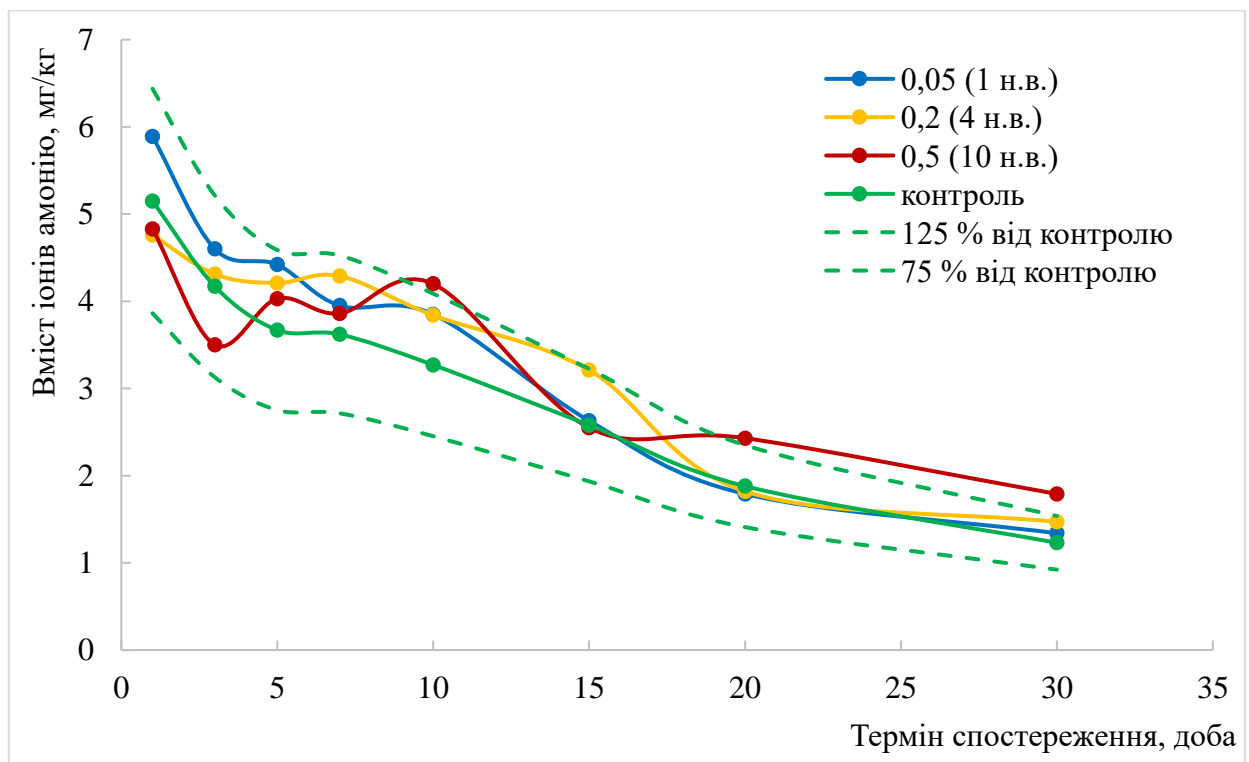


Рис. 6.1 – Вплив амікарбазону на динаміку вмісту іонів амонію в чорноземі вилуженому.

Амікарбазон у вихідній концентрації в ґрунті 0,5 мг/кг призводив до підвищення порівняно з контролем вмісту іонів амонію на 10-у, 20-у і 30-у добу на 28,4 % ($p > 0,05$), 29,3 % ($0,05 < p < 0,1$) та 45,5 % ($p < 0,05$) відповідно. Ця концентрація амікарбазону у ґрунті була визнана діючою, оскільки викликала зміни вмісту іонів

амонію, що були більші за 25 % у порівнянні з контролем протягом більше, ніж 7 діб.

Концентрація 0,05 мг/кг була недіючою, оскільки відхилення від контролю протягом періоду спостереження були переважно незначними (1,9–14,4) %; лише на 5-у і 10-у добу сягнули 20,4 % та 17,7 % відповідно, залишаючись меншими за 25 %; а у другій половині експерименту (з 15-ї доби) були різноспрямованими та не перевищували 10 %. Усі розходження між вмістом іонів амонію у контрольному ґрунті та ґрунті з внесенням амікарбазону у вихідній концентрації 0,05 мг/кг виявилися статистично недостовірними ($p > 0,05$).

За вихідної концентрації амікарбазону у ґрунті 0,2 мг/кг на 7-у, 10-у, 15-у та 30-у добу було зареєстровано підвищення вмісту іонів амонію на 18,5 %, 17,4 %, 24,4 % та 19,5 % відповідно в порівнянні з контрольним ґрунтом ($p > 0,05$). Саме ця концентрація амікарбазону була визнана пороговою за впливом на вміст іонів амонію, оскільки, як і максимальна концентрація 0,5 мг/кг, призводила до уповільнення зниження вмісту іонів амонію у ґрунті; тобто зміни за обох концентрацій були односпрямованими, але за середньої концентрації амікарбазону не перевищували 25 % від контролю.

Нітрити є проміжними продуктами в процесі біохімічного окиснення аміаку до нітратів. Збільшення їх вмісту в ґрунті можливе як при посиленні процесу перетворення амонійних солей в нітрити, так і при гальмуванні подальшого біохімічного окислення нітритів до нітратів. І, навпаки, зменшення їх вмісту у ґрунті відбувається або внаслідок гальмування перетворення іонів амонію на нітрити, або при прискоренні трансформації нітрит-іонів в нітрати, або як результат одночасного перебігу обох процесів.

Дані, наведені в табл. Г.2, свідчать про те, що протягом експерименту як у контрольному ґрунті, так і в ґрунті з внесенням амікарбазону відбувалися фазові зміни вмісту азоту нітритів. Концентрація амікарбазону в ґрунті 0,05 мг/кг виявилася недіючою, оскільки відхилення від контролю протягом періоду спостереження були різноспрямованими та нижчими за 10 % ($p > 0,05$) і лише на 10-у добу сягнули 20 % ($p > 0,05$).

Найбільша концентрація амікарбазону в ґрунті (0,5 мг/кг) виявилася діючою, оскільки викликала зміни, що перевищують 25 % протягом більше 7 днів: на 1-у, 15-у, 20-у і 30-у добу вміст азоту нітритів був нижчим порівняно з контролем на 30,4 % ($p < 0,05$), 36,4 % ($p < 0,05$), 50,0 % ($0,05 < p < 0,1$) та 26,1 % ($p < 0,05$) відповідно.

При вихідній концентрації гербіциду у ґрунті 0,2 мг/кг на 3-ю та 10-у добу вміст азоту нітритів підвищувався на 23,8 % та 20,0 % відповідно, а на 20-у добу знижувався на 25,0 % порівняно з контролем ($p > 0,05$). Цю концентрацію амікарбазону (0,2 мг/кг) визнано пороговою за впливом на вміст азоту нітритів.

Вміст азоту нітратів протягом періоду спостереження зростав як в контрольному ґрунті, так і в усіх дослідних зразках з внесенням амікарбазону (рис. 6.2, табл. Г.3). Однак речовина у високій концентрації гальмувала зазначений процес, що особливо чітко проявлялося наприкінці експерименту. Так, при вихідних концентраціях амікарбазону 0,00; 0,05; 0,2 і 0,5 мг/кг вміст азоту нітратів через 30 діб перевищував вихідний в 10,8; 10,4; 8,8 і 7,4 рази відповідно (розходження достовірні, $p < 0,01$).

Амікарбазон у вихідній концентрації в ґрунті 0,5 мг/кг призводив до зниження порівняно з контролем вмісту азоту нітратів на 10-у, 15-у, 20-у і 30-у добу на 24,6 % ($p > 0,05$), 22,8 % ($0,05 < p < 0,1$), 31,7 % ($p < 0,01$) та 39,2 % ($p < 0,01$) відповідно. Ця концентрація амікарбазону у ґрунті була визнана діючою, оскільки викликала зміни вмісту нітратного азоту, що були більші за 25 % у порівнянні з контролем протягом більше, ніж 7 діб.

Концентрація 0,05 мг/кг була недіючою, оскільки відхилення від контролю протягом періоду спостереження були різноспрямовані, переважно не перевищували 15 % і лише на 3-ю і 30-у добу становили 16,6 % ($p > 0,05$) і 18,1 % ($0,05 < p < 0,1$) відповідно, залишаючись меншими за гігієнічно значущі 25 %.

Концентрація амікарбазону в ґрунті 0,2 мг/кг була визнана пороговою за впливом на динаміку нітратного азоту, оскільки, починаючи з 10-ї доби, вміст азоту нітратів неухильно знижувався в порівнянні з контролем, як і за максимальної концентрації амікарбазону 0,5 мг/кг, в результаті чого відхилення від контролю на 30-ту добу сягнуло 24,8 % ($p < 0,05$).

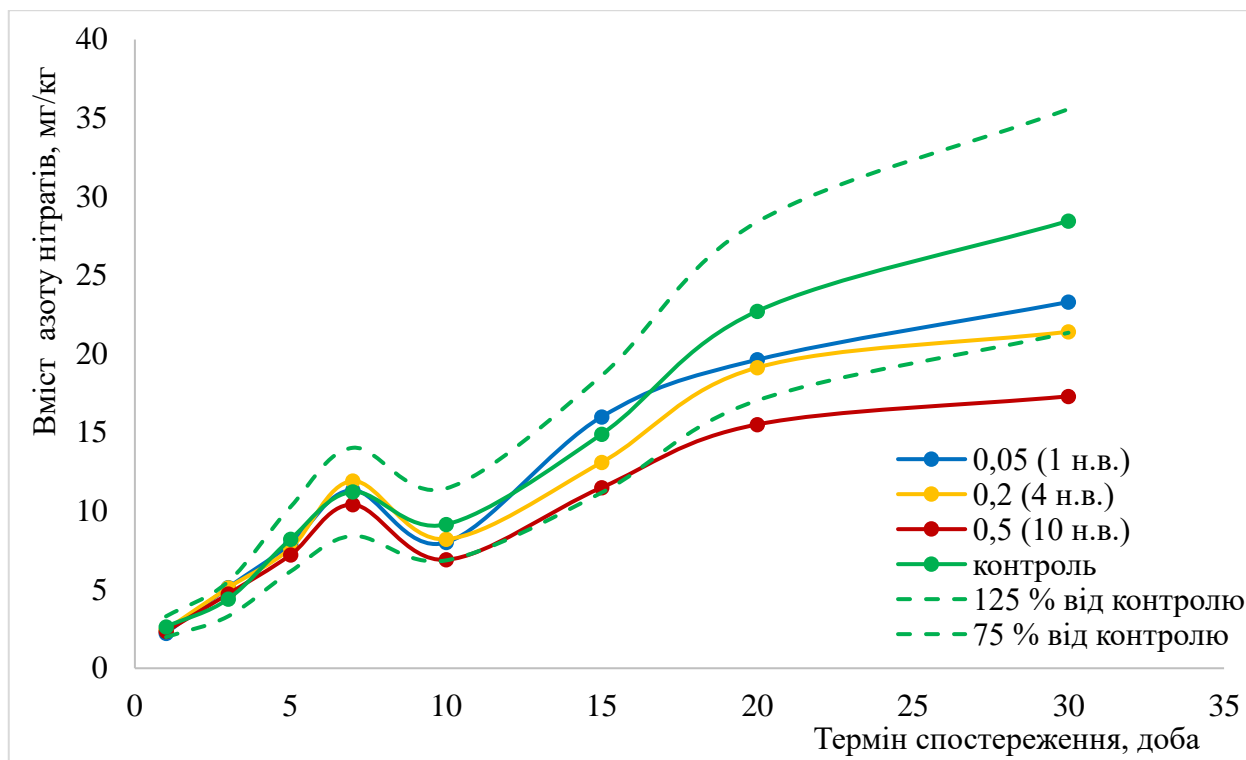


Рис. 6.2 – Вплив амікарбазону на динаміку вмісту азоту нітратів в чорноземі вилуженому.

Отже, пороговою концентрацією амікарбазону в ґрунті за впливом на процеси нітрифікації була визнана концентрація 0,2 мг/кг.

У 2-ій серії дослідів у ґрунті створювали вихідні концентрації біциклопірону 0,00; 0,05; 0,25 і 1,0 мг/кг, що відповідали 0; 1; 5 і 20 м.н.в. (1 м.н.в. становить 0,15 кг/га). Протягом перших 3 діб експерименту вміст іонів амонію в контрольному ґрунті підвищувався, після чого знижувався (рис. 6.3, табл. Г.4) і на 30-у добу був у 3,5 рази нижчим, ніж на 1-у добу ($p < 0,01$). Схожу динаміку спостерігали при мінімальній вихідній концентрації біциклопірону у ґрунті (0,05 мг/кг): вміст іонів амонію на 30-у добу був у 3,8 рази нижчим, ніж на 1-у добу ($p < 0,01$). При середній та максимальній вихідних концентраціях гербіциду у ґрунті вміст іонів амонію одразу ж починав знижуватися і за 30 діб спостереження зменшився у 5,1 і 5,3 рази відповідно (розходження порівняно з 1-ю добою в обох випадках достовірні, $p < 0,01$).

Середня і максимальна концентрації біциклопірону у ґрунті були діючими, оскільки викликали односпрямовані зміни вмісту іонів амонію більш, ніж на 25 % в

порівнянні з контролем, протягом більш, ніж 7 діб (рис. 6.3). Так, при вихідній концентрації гербіциду 0,25 мг/кг вміст іонів амонію був нижчим, ніж у контрольному ґрунті, з 10-ої по 15-у добу на 34,9 % ($p < 0,05$) (табл. Г.4). При максимальній вихідній концентрації біциклопірону (1,0 мг/кг) зміни в порівнянні з контрольним ґрунтом були більш вираженими: вміст іонів амонію був нижчим з 7-ої по 10-у добу на (21,3–43,7) % та з 20-ої по 30-у добу на (31,4–37,0) % ($p < 0,05$).

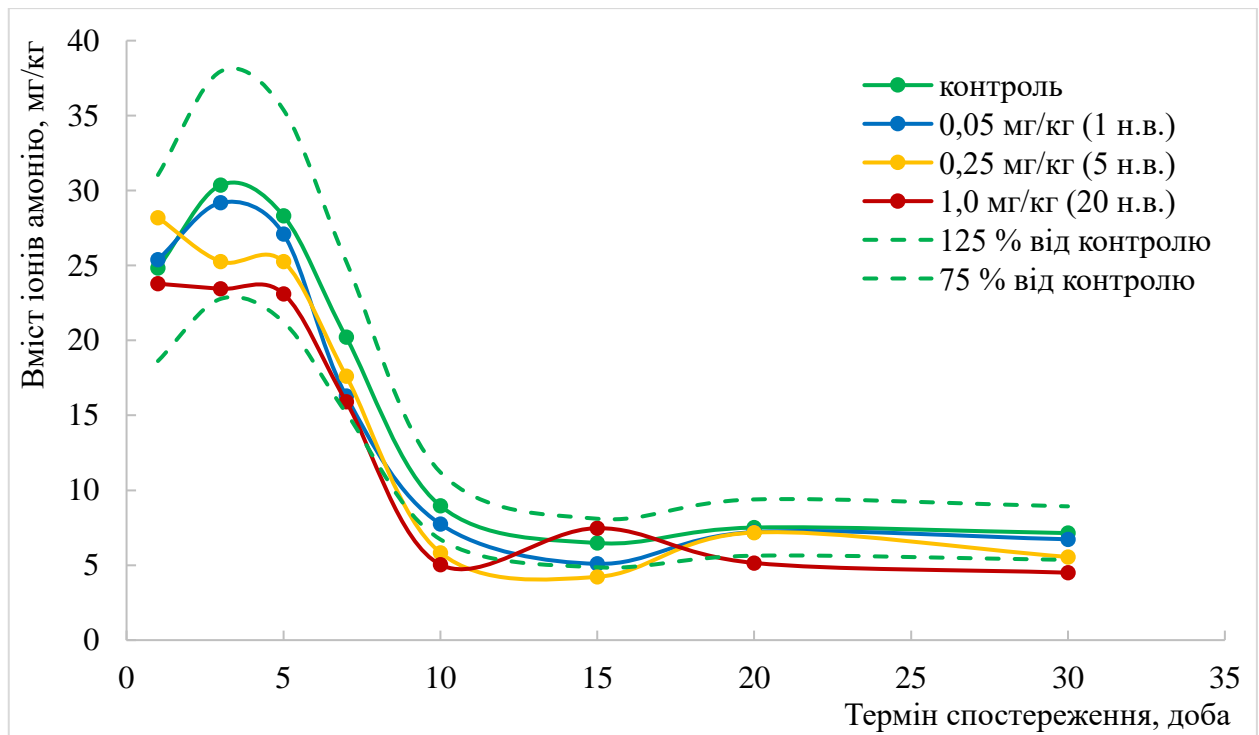


Рис. 6.3 – Вплив біциклопірону на динаміку вмісту іонів амонію в чорноземі вилуженому.

Концентрація біциклопірону у ґрунті 0,05 мг/кг визнана недіючою за впливом на вміст іонів амонію, оскільки відхилення від контролю в окремі терміни спостереження не перевищували 25 % (розходження недостовірні, $p > 0,05$).

Оскільки нітрит-аніони є проміжними продуктами біохімічного окиснення аміаку до нітрат-аніонів, коливання їх концентрації у ґрунті пов'язані із змінами окисних процесів як у ланці «катион амонію – нітрит-аніон», так і у ланці «нітрит-аніон – нітрат-аніон». Крім того, можливе відновлення нітратів до нітритів у ході денітрифікації.

Встановлено (табл. Г.5), що протягом першої частини експерименту як в контрольному ґрунті, так і в ґрунті з внесенням біциклопірону вміст нітрит-аніонів підвищувався: в контрольному ґрунті та при мінімальній вихідній концентрації гербіциду – протягом перших 15 діб, при середній та максимальній вихідних концентраціях – протягом перших 10 діб. У другій частині експерименту у контрольному ґрунті та при мінімальній вихідній концентрації біциклопірону вміст нітрит-аніонів знижувався; при середній концентрації – знижувався на 15-у добу, майже не змінювався на 20-у і знову знижувався на 30-у добу; при максимальній концентрації – знижувався на 15-у та 20-у добу, а далі на 30-у добу дещо підвищувався.

Концентрації біциклопірону у ґрунті 1,0 і 0,25 мг/кг є діючими. Так, при вихідній концентрації гербіциду 1,0 мг/кг вміст нітрит-аніонів був вищим, ніж у контрольному ґрунті, на 1-у та 5-у добу на 80,0 % ($p < 0,01$) і 59,8 % ($p < 0,05$) відповідно та був нижчим, ніж у контролі, на 3-ю добу на 27,2 % ($0,05 < p < 0,1$) та з 15-ої по 20-у добу на (38,7–65,3) % ($p < 0,05$). При вихідній концентрації біциклопірону 0,25 мг/кг вміст нітрит-аніонів був вищим, ніж у контрольному ґрунті, на 3-у та 5-у добу на 42,0 % ($p < 0,05$) і 46,3 % ($0,05 < p < 0,1$) відповідно та був нижчим, ніж у контролі, на 1-у та 15-у добу на 60,0 % та 43,4 % ($p < 0,05$).

Концентрацію біциклопірону у ґрунті 0,05 мг/кг визнали пороговою, оскільки відхилення від контролю лише одноразово (на 5-у добу) перевищило 25 % (сягнуло 37,5 %, $p > 0,05$).

Вміст азоту нітратів протягом періоду спостереження зростав як в контрольному ґрунті, так і в усіх дослідних зразках з внесенням біциклопірону (рис. 6.4, табл. Г.6). Так, при вихідних концентраціях біциклопірону 0,00; 0,05; 0,25 і 1,0 мг/кг вміст азоту нітратів на 30-у добу перевищував той, що був на 1-у добу, у 3,4; 3,3; 3,0 і 3,1 рази відповідно ($p < 0,01$). Усі досліджені концентрації біциклопірону у ґрунті були недіючими за впливом на динаміку азоту нітратів, оскільки розходження з контролем в усі терміни спостереження були недостовірні ($p > 0,05$) та не перевищували 25 % (табл. Г.6).

Таким чином, порогова концентрація біциклопірону у ґрунті за впливом на вміст іонів амонію є вищою за 0,05 мг/кг і нижчою за 0,25 мг/кг; за впливом на вміст нітрит-аніонів становить 0,05 мг/кг; за впливом на вміст азоту нітратів є вищою за 1,0 мг/кг. Зниження порівняно з контролем вмісту іонів амонію при дії високих концентрацій біциклопірону (0,25 і 1,0 мг/кг) скоріш за все пов'язане з гальмуванням процесів амоніфікації, оскільки підвищення відносно контролю вмісту нітрит-аніонів протягом перших 5 діб експозиції (що начебто свідчить про прискорення 1-ої фази нітрифікації) в подальшому (вже на 7-у добу) гальмується і змінюється на зниження.

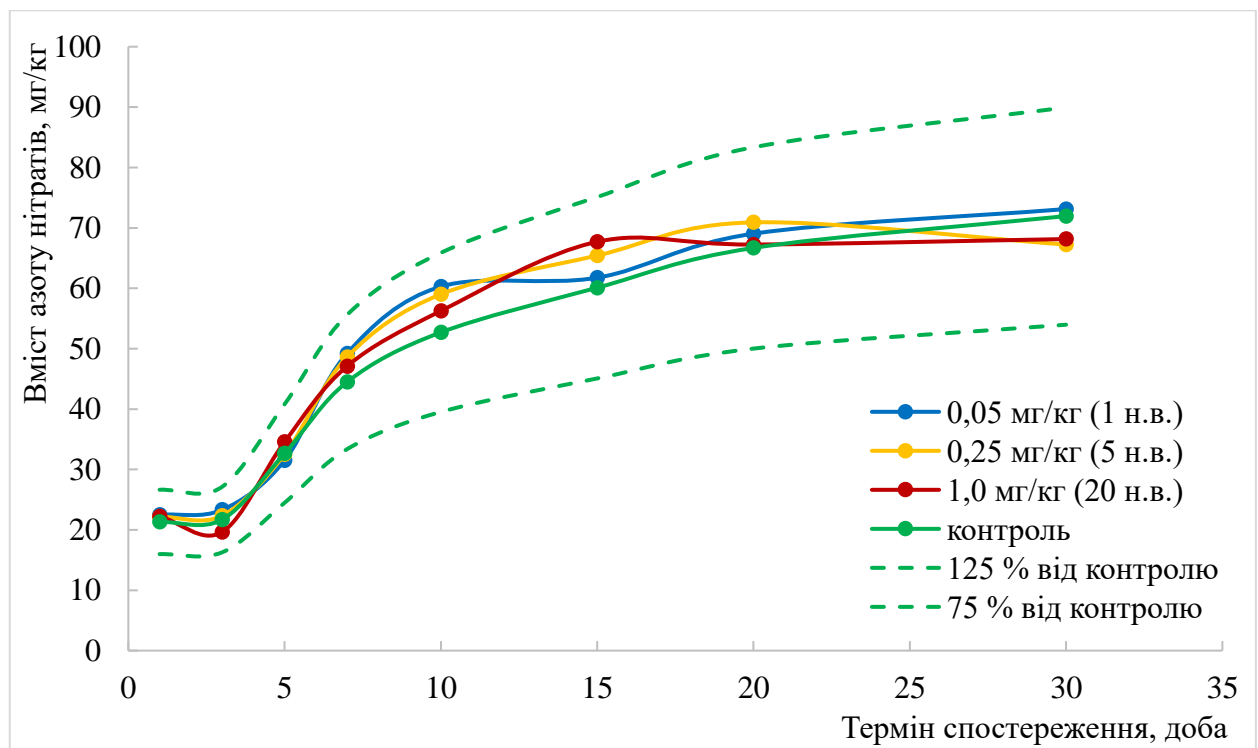


Рис. 6.4 – Вплив біциклопірону на динаміку вмісту азоту нітратів в чорноземі вилуженому.

У 3-ій серії досліджували вплив підіфлуметофену у вихідних концентраціях 0,0; 0,12; 0,6 і 1,8 мг/кг, що відповідали 0; 2; 10 і 30 м.н.в. (0,18 кг/га). Протягом перших 7 діб експерименту вміст іонів амонію в контрольному ґрунті підвищувався, після чого знижувався (рис. 6.5, табл. Г.7) і на 30-у добу був у 2,4 рази нижчим, ніж на 1-у добу ($p < 0,01$). Таку саму динаміку спостерігали і у всіх дослідних зразках

грунту при дії підіфлуметофену (рис. 6.5), особливо за його мінімальної вихідної концентрації у ґрунті (0,12 мг/кг), за якої вміст іонів амонію на 30-у добу був у 2,2 рази нижчим, ніж на 1-у добу ($p < 0,01$). Однак фунгіцид у максимальній (1,8 мг/кг) та середній (0,6 мг/кг) концентраціях гальмував зазначений процес, що особливо чітко проявилось наприкінці експерименту (рис. 6.5). Так, за максимальної концентрації на 30-у добу вміст іонів амонію був на 217,2 % вищим, ніж у контрольному ґрунті ($p < 0,01$), та в 1,5 рази вищим, ніж у 1-у добу ($p < 0,01$). Зазначена концентрація підіфлуметофену в ґрунті була визнана діючою, оскільки достовірно ($p < 0,05$) підвищення порівняно з контролем вмісту іонів амонію більше, ніж на 25 %, спостерігали на 10-у (на 27,4 %) та з 20-ї по 30-у [на (49,1–217,2) %] добу експерименту (табл. 6.7).

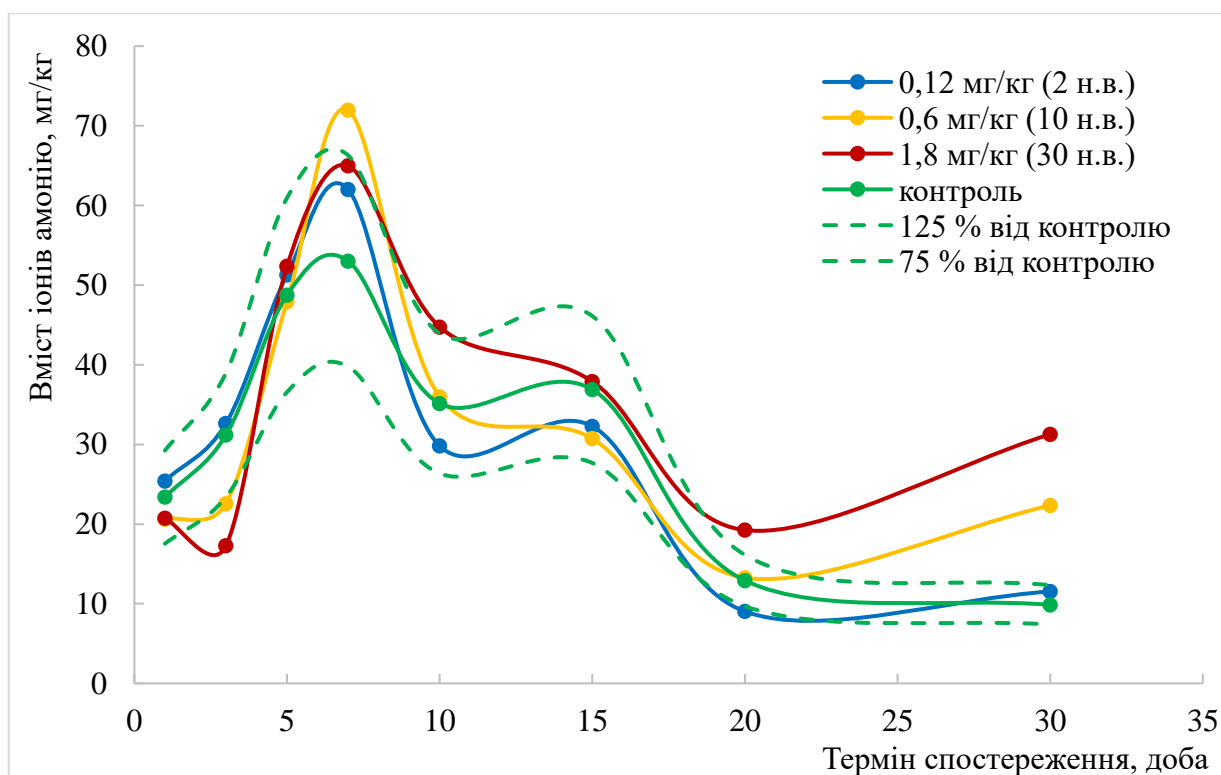


Рис. 6.5 – Вплив підіфлуметофену на динаміку вмісту іонів амонію в чорноземі вилуженому.

Також діючою можна вважати концентрацію 0,6 мг/кг, оскільки вона викликала зміни вмісту іонів амонію більш, ніж на 25 % в порівнянні з контролем, на 3-ю, 7-у і 30-у добу (табл. Г.7). До того ж, зміни на 30-у добу були значними (на

126,7 % по відношенню до контролю), вірогідними ($p < 0,01$) та односпрямованими з тими, що відбувалися у цей термін при максимальній концентрації фунгіциду у ґрунті. Так само односпрямованими при середній та максимальній концентраціях підіфлуметофену були зміни вмісту іонів амонію на 3-ю добу спостереження: зниження на 27,6 % ($0,05 < p < 0,1$) та 44,6 % ($p < 0,05$) відповідно.

Концентрація 0,12 мг/кг є недіючою, оскільки розбіжності з контролем в окремі терміни спостереження були недостовірні ($p > 0,05$), становили (4,7–16,9) %, тобто не перевищували 25 %, і лише одноразово (на 20-у добу) сягнули 30 % ($0,05 < p < 0,1$); до того ж їх спрямованість була протилежною відносно змін при максимальній концентрації.

Протягом експерименту спостерігали фазові зміни вмісту нітрит-аніонів (табл. Г.8): у першій половині – підвищення як в контрольному ґрунті, так і в ґрунті з внесенням підіфлуметофену; у другій половині у контрольному ґрунті та при мінімальній вихідній концентрації – зниження на 20-у і 30-у добу, при середній та максимальній – зниження на 20-у і деяке підвищення на 30-у добу.

Концентрація підіфлуметофену у ґрунті 1,8 мг/кг є діючою, оскільки викликала вірогідне ($p < 0,01$) зниження вмісту нітрит-аніонів порівняно з контрольним ґрунтом на 73,9 %, 65,4 % та 68,5 % на 3-ю, 5-у та 7-у добу відповідно та підвищення на 59,2 % на 30-у добу. Також діючою можна вважати концентрацію 0,6 мг/кг, оскільки зниження вмісту нітрит-аніонів на 1-у, 3-ю та 5-у добу на 25,0 % ($0,05 < p < 0,1$), 38,0 % ($p < 0,05$) та 22,9 % ($p < 0,05$) і підвищення на 41,1 % ($p < 0,01$) на 30-у добу були односпрямованими з тими, що відбувалися в ці терміни й при максимальній концентрації підіфлуметофену у ґрунті.

Концентрація 0,12 мг/кг є недіючою, оскільки відхилення від контролю в окремі терміни спостереження становили (4,3–22,9) %, тобто не перевищували 25 %, і лише одноразово (на 1-у добу) сягнули 37,5 % ($0,05 < p < 0,1$).

Вміст азоту нітратів протягом періоду спостереження зростав як в контрольному ґрунті, так і в усіх дослідних зразках з внесенням підіфлуметофену (рис. 6.6, табл. Г.9). Так, при вихідній концентрації підіфлуметофену в ґрунті 0,0; 0,12; 0,6 і 1,8 мг/кг вміст нітратного азоту через 30 діб був у 2,2; 2,2; 2,8 і 1,9 рази

вищим за початковий відповідно (розходження достовірні, $p < 0,01$). Однак речовина у високій концентрації гальмувала зазначений процес і була діючою, оскільки з 3-ої по 30-у добу викликала вірогідне ($p < 0,05$) зниження вмісту азоту нітратів в порівнянні з контролем на (25,2–38,7) % (табл. Г.9).

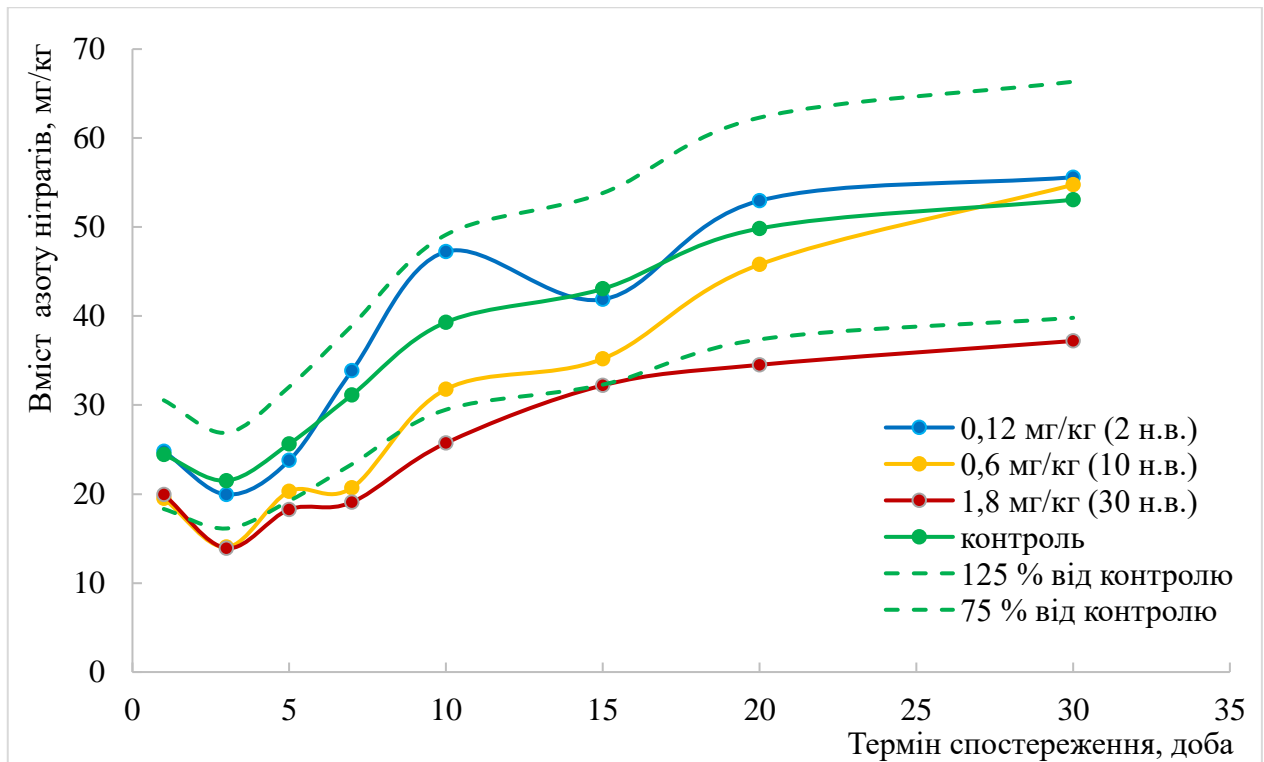


Рис. 6.6 – Вплив підіфлуметофену на динаміку вмісту азоту нітратів в чорноземі вилуженому.

Концентрація підіфлуметофену в ґрунті 0,12 мг/кг була недіючою, оскільки відхилення від контролю в усі терміни спостереження були недостовірні ($p > 0,05$) та не перевищували 25 % (в більшості випадків були меншими за 10 % і лише на 10-у добу становили 20,2 %).

Концентрація підіфлуметофену у ґрунті 0,6 мг/кг була визнана пороговою за впливом на динаміку азоту нітратів, оскільки відхилення більші за 25 % спостерігали лише на 3-ю (зниження на 34,8 %, $p < 0,01$) і 7-у (зниження на 33,5 %, $p < 0,01$) добу (табл. Г.9); в інші терміни спостереження відхилення не перевищували 25 %, а на 20-у і 30-у добу були різноспрямовані та становили лише 8,1 % і 3,2 % відповідно ($p > 0,05$).

Отже, порогова концентрація підфлуметофену у ґрунті за впливом на вміст іонів амонію та нітрит-аніонів є вищою за 0,12 мг/кг і нижчою за 0,6 мг/кг, за впливом на вміст азоту нітратів становить 0,6 мг/кг.

Таким чином, порогова концентрація за впливом на процеси амоніфікації та нітрифікації у ґрунті становить: амікарбазону – 0,2 мг/кг, біциклопірону – 0,05 мг/кг, підфлуметофену є вищою за 0,12 мг/кг і нижчою за 0,6 мг/кг. Оскільки у випадку біциклопірону та підфлуметофену ланка «іони амонію – азот нітритів» виявилась чутливішою за ланку «азот нітритів – азот нітратів», можна припустити, що у дослідженому діапазоні концентрацій обидва пестициди чинять більш виражений вплив на амоніфікацію і 1-у фазу нітрифікації у ґрунті та значно меншою мірою впливають на 2-у фазу нітрифікації.

6.2 Фосфатазна активність ґрунту під впливом біциклопірону та підфлуметофену

Фосфатази – це ферменти, що каталізують гідроліз ортофосфорних ефірів різних спиртів, фенолів, фосфорорганічних сполук, які складають від 20 % до 80 % усіх запасів фосфору у ґрунті [31]. Фосфор за впливом на розвиток рослин посідає друге місце після азоту, але міститься у ґрунтах переважно у формі таких мінеральних та органічних сполук, які недоступні для рослин. Зокрема, органічні сполуки фосфору представлені нуклеопротеїдами, фітином, фосфоліпідами, фосфопротеїдами та ін.; у гумусі фосфор входить до складу гумінових і сульфокислот [36]. Фосфор цих органічних сполук стає доступним для рослин лише після гідролітичного розкладання їх фосфатазами, що синтезуються кореневою системою деяких рослин та ґрунтовими мікроорганізмами [36, 80]. Завдяки фосфатазам (кислим – при рН ґрунту 4,5–5,5; лужним – при рН 8,9–9,6) органофосфати перетворюються на доступний для рослин мінеральний фосфор [31]. Серед мікроорганізмів, які зумовлюють фосфатазну активність ґрунту та відіграють важливу роль у процесі мобілізації фосфору з органічних сполук – спороутворювальні бактерії роду *Bacillus*, зокрема *B. megaterium*, *B. subtilis*,

B. pumilus, *B. cereus* var. *Mycooides* та ін., а також бактерії родів *Pseudomonas*, мікроміцети родів *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Trichotecium*, *Alternaria*, дріжджі *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Candida*, *Hansenula* [80]. Враховуючи значення біохімічної мобілізації орґанофосфатів у ґрунті для підтримання його родючості та можливу негативну дію на цей процес екзогенних хімічних речовин, нами досліджено фосфатазну активність чорнозему вилуженого під впливом різних вихідних концентрацій гербіциду біциклопірону та фунгіциду підіфлуметофену (2-а та 3-я серії експерименту, табл. 2.8).

В обох серіях експерименту фосфатазна активність контрольного чорнозему вилуженого протягом періоду спостереження змінювалася хвилеподібно та у цілому мала тенденцію до зниження. У 2-ій серії з 1-ї по 5-у добу спостерігали підвищення, далі – зниження до 15-ї доби, підвищення на 20-у та знову зниження на 30-у добу (рис. 6.7, табл. Г.10). В 3-ій серії з 1-ї по 5-у добу спостерігали підвищення, далі до 10-ї доби – зниження, підвищення на 15-у та знову зниження до 30-ї доби (рис. 6.8, табл. Г.11).

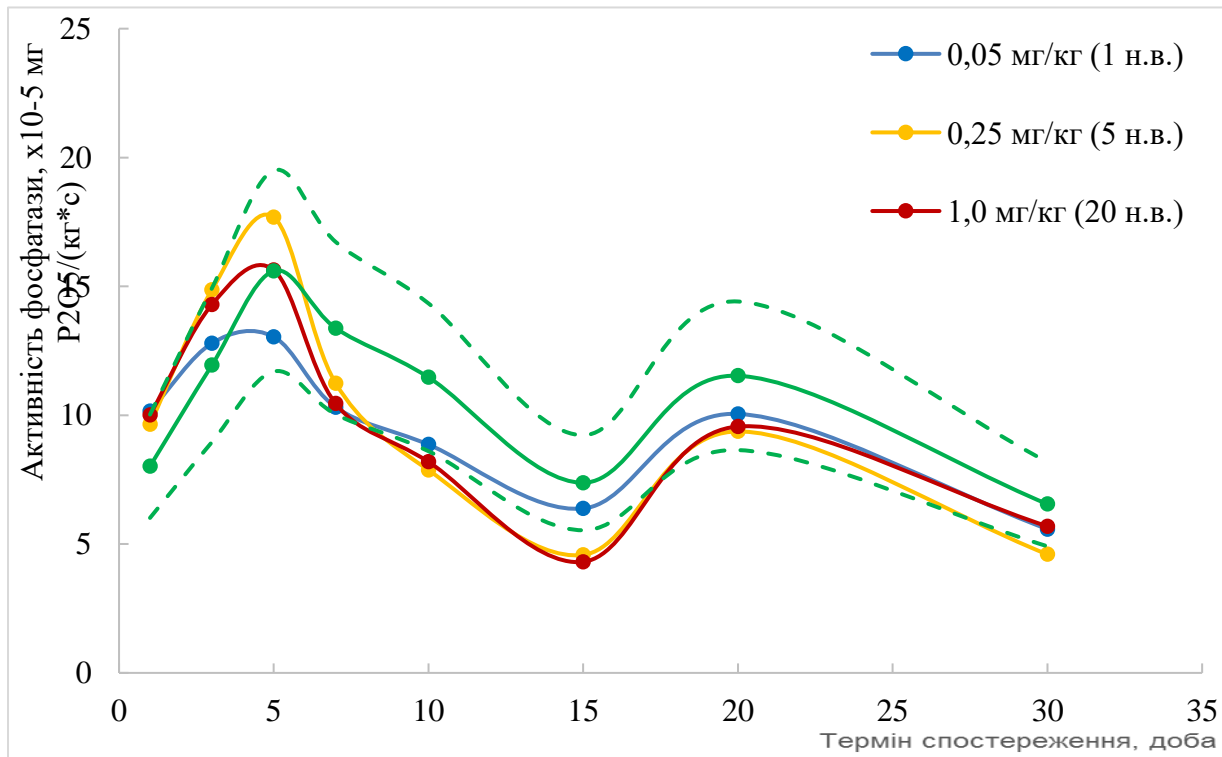


Рис. 6.7 – Вплив біциклопірону на динаміку фосфатазної активності чорнозему вилуженого.

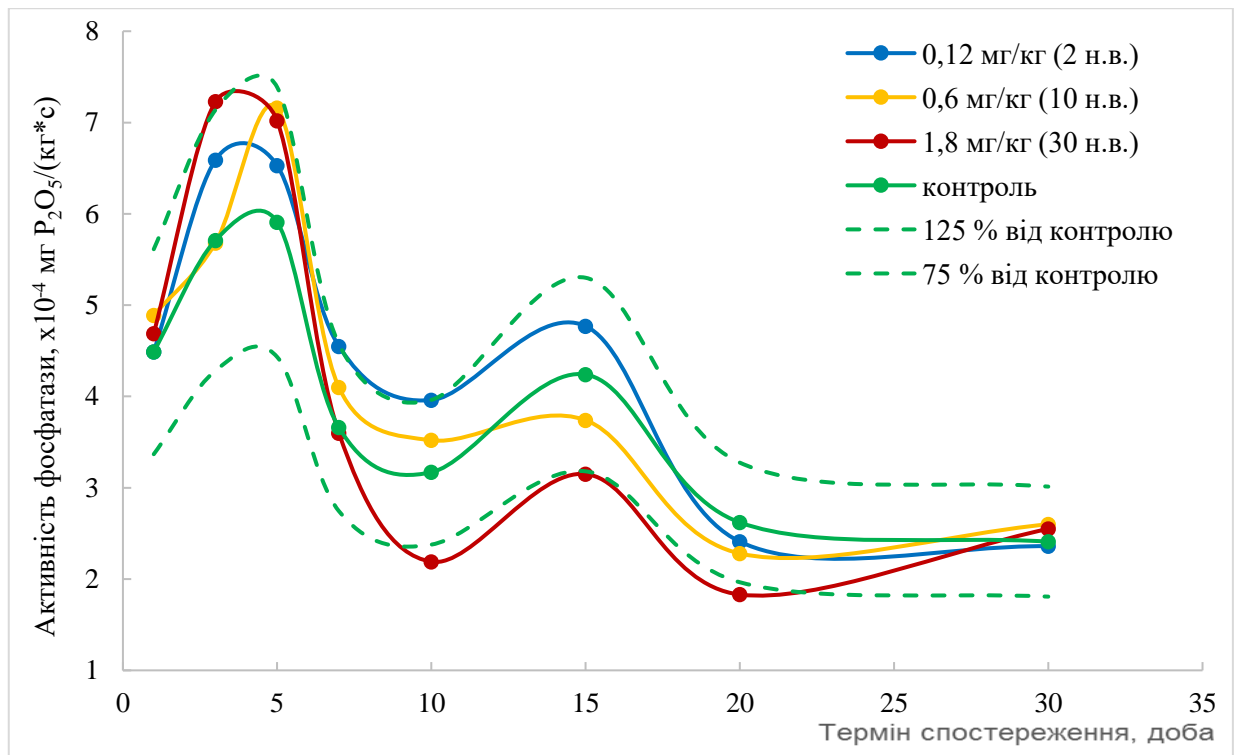


Рис. 6.8 – Вплив підфлуметофену на динаміку фосфатазної активності чорнозему вилуженого.

Подібну динаміку спостерігали й у всіх дослідних зразках ґрунту з внесенням різних кількостей досліджуваних речовин. Однак біциклопірон у середній та високій концентраціях гальмував зазначений процес, що особливо чітко проявлялося в середині експерименту (рис. 6.7). Так (табл. Г.10), при вихідному вмісті біциклопірону у ґрунті 0,25 і 1,0 мг/кг фосфатазна активність була вірогідно нижчою, ніж у контрольному ґрунті, на 10-у добу на 31,4 % та 28,6 % відповідно ($p < 0,05$); на 15-у добу – на 37,9 % та 41,6 % відповідно ($p < 0,01$) та на 20-у добу – на 18,7 % та 17,1 % відповідно ($p < 0,05$). Обидві зазначені концентрації було визнано діючими.

Концентрація біциклопірону у ґрунті 0,05 мг/кг визнана недіючою за впливом на активність фосфатази, оскільки відхилення від контролю в окремі терміни спостереження не перевищували 25 % (розходження недостовірні, $p > 0,05$); лише одноразово, через одну добу після закладки дослідів, фосфатазна активність була вищою за таку у контрольному ґрунті на 26,7 % (розходження недостовірні, $p > 0,05$).

Підіфлуметофен в максимальній вихідній концентрації (1,8 мг/кг), так само, як і біциклопірон, гальмував фосфатазну активність чорнозему вилуженого (рис. 6.8). Зазначена концентрація фунгіциду в ґрунті була визнана діючою, оскільки достовірне ($p < 0,05$) зниження активності фосфатази більше, ніж на 25 % порівняно з контролем, реєстрували на 10-у (на 30,9 %), 15-у (на 25,7 %) та 20-у (на 30,2 %) добу спостереження (табл. Г.11), тобто довше, ніж 7 діб.

При мінімальній (0,12 мг/кг) та середній (0,6 мг/кг) вихідних концентраціях підіфлуметофену в ґрунті були зафіксовані різноспрямовані відхилення від контролю активності фосфатази, які майже в усі терміни спостереження були нижчими за 20 %. При вихідній концентрації фунгіциду у ґрунті 0,12 мг/кг лише на 7-у та 10-у добу спостереження фосфатазна активність підвищувалася порівняно з контролем на 24,3 % та 24,9 %, але розходження були недостовірні ($p > 0,05$) та не перевищували 25 %. При середній концентрації підіфлуметофену у ґрунті на 5-у добу спостереження було зареєстровано вірогідне підвищення активності фосфатази на 21,2 % ($p < 0,05$), але воно було короточасним і також не перевищувало 25 %. Тому обидві концентрації підіфлуметофену були визнані недіючими на активність ґрунтової фосфатази.

Отже, за впливом на активність ґрунтової фосфатази порогова концентрація біциклопірону є вищою за 0,05 мг/кг та нижчою за 0,25 мг/кг, підіфлуметофену – вищою за 0,6 мг/кг та нижчою за 1,8 мг/кг.

Висновки

1. Амікарбазон у вихідній концентрації 0,5 мг/кг (що відповідає 10 м.н.в.), біциклопірон у вихідних концентраціях 0,25 мг/кг і 1,0 мг/кг (що відповідають 5 і 20 м.н.в.) та підіфлуметофен у вихідних концентраціях 0,6 мг/кг і 1,8 мг/кг (що відповідають 10 і 30 м.н.в.) пригнічують процеси самоочищення чорнозему вилуженого від азотовмісних сполук. Порогова концентрація амікарбазону та біциклопірону у ґрунті за впливом на нітрифікуючу активність становить 0,2 мг/кг (4 м.н.в.) та 0,05 мг/кг (1 м.н.в.) відповідно; порогова концентрація підіфлуметофену є вищою за 0,12 мг/кг (2 м.н.в.) і нижчою за 0,6 мг/кг (10 м.н.в.).

2. У діапазоні діючих концентрацій біциклопірон (0,25 і 1,0 мг/кг) та підіфлуметофен (0,6 і 1,8 мг/кг) чинять більш виражений вплив на амоніфікацію і 1-у фазу нітрифікації та значно меншою мірою впливають на 2-у фазу нітрифікації у чорноземі вилуженому.

3. Біциклопірон у вихідних концентраціях 0,25 мг/кг і 1,0 мг/кг (що відповідають 5 і 20 м.н.в.) та підіфлуметофен у вихідні концентрації 1,8 мг/кг (що відповідає 30 м.н.в.) пригнічують активність ґрунтової фосфатази. Порогова концентрація біциклопірону у ґрунті за впливом на фосфатазну активність є вищою за 0,05 мг/кг та нижчою за 0,25 мг/кг, підіфлуметофену – вищою за 0,6 мг/кг та нижчою за 1,8 мг/кг.

4. Порогова концентрація амікарбазону та біциклопірону у ґрунті за впливом на його ферментативну активність становить 0,2 мг/кг (4 м.н.в.) та 0,05 мг/кг (1 м.н.в.) відповідно; порогова концентрація підіфлуметофену є вищою за 0,12 мг/кг (2 м.н.в.) і нижчою за 0,6 мг/кг (10 м.н.в.), лімітуючий показник – вплив на нітрифікуючу активність ґрунту.

5. Застосування при вирощуванні сільськогосподарських культур гербіцидів на основі амікарбазону і біциклопірону та фунгіцидів на основі підіфлуметофену у рекомендованих нормах витрати та кратності обробок не спричинить погіршення перебігу процесів нітрифікації та біохімічної мобілізації орґанофосфатів у реальних ґрунтово-кліматичних умовах України.

Публікації за матеріалами розділу: 1 стаття у фаховому виданні України [90], 1 робота у матеріалах конференції [58].

РОЗДІЛ 7

АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Домінуюче місце в боротьбі зі шкідниками, бур'янами та хворобами рослин займають хімічні засоби захисту, використання яких здійснюється свідомо та забезпечує отримання високих врожаїв сільськогосподарських культур. Водночас, застосування ХЗЗР у сільському та лісовому господарствах, поряд з високими економічними перевагами, має ряд недоліків, а саме створює потенційну небезпеку для довгострокового виживання основних екосистем, що може призвести до подальшої втрати біорізноманіття, не кажучи вже про серйозний негативний вплив на здоров'я населення через токсичність діючих речовин, а також через їхню поведінку у навколишньому середовищі [150]. Доведено, що лише 10 % внесених ХЗЗР досягають цільового об'єкту, тоді як 90 % потрапляє в різні об'єкти довкілля, наражаючи сільськогосподарських працівників, а також споживачів сільськогосподарської продукції на серйозні проблеми зі здоров'ям [149].

Оскільки ґрунт є основною ланкою міграції ДР ХЗЗР у довкіллі, саме їхня стійкість у ґрунті та здатність мігрувати звідти короткими та довгими ланцюгами у рослини, підземні та поверхневі води, атмосферне повітря зумовлюють опосередкований негативний вплив пестицидів на організм людини, теплокровних тварин та іншої біоти. Зокрема, аналіз та узагальнення матеріалів 157 наукових статей та бази даних ВООЗ показав, що у 141 країні світу за рік зареєстровано приблизно 740 тисяч випадків гострих ненавмисних отруєнь пестицидами, найбільша кількість яких припадає на Південну Азію, Південно-Східну Азію та Східну Африку [147].

В Україні, враховуючи існуючі моделі та особливості господарювання (численні малі приватні підприємства і фермерські господарства, значна кількість сезонних працівників, брак інформації про пестициди у фермерів, застаріла сільськогосподарська техніка, низький рівень механізації праці, великі обсяги фізичної роботи у вимушеній позі тощо), гострі, часто колективні, отруєння пестицидами виникають внаслідок порушення гігієнічних вимог при їх застосуванні

та спричиняють тривалу втрату працездатності, часто постійну інвалідність, працівників сільського господарства, що призводить до значних соціально-економічних втрат [11]. Пестициди також спричиняють респіраторні захворювання, неврологічні розлади, різні види раку, репродуктивні та гормональні порушення [187], порушення зору (набряк, біль, подразнення та почервоніння очей, слезотеча) [188]. Саме тому удосконалення існуючих та розробка нових заходів з мінімізації ризику гострих та хронічних захворювань, спричинених пестицидами серед сільськогосподарських працівників та населення в цілому, є важливим завданням гігієнічної науки та практики.

Аналіз ситуації з використання ХЗЗР в Україні засвідчує стале щорічне розширення асортименту та обсягів їх застосування [18, 133, 135]. Зокрема, з 2010 р. по 2022 р. кількість зареєстрованих в Україні ХЗЗР (без протруйників насіння) збільшилася з 779 до 2023 препаратів [18], тобто в 2,6 рази. Лише за період з 2014 р. по 2019 р. загальна кількість дозволених до використання препаратів збільшилась на 47 % [133]. Пестицидне навантаження на 1 га ріллі з 2000 р. по 2018–2019 роки підвищилося з 0,4 кг до (1,3–1,4) кг за ДР. Обсяги застосування в перерахунку на ДР у період з 2017 р. по 2020 р. становили (23–25) тис. т щороку [105]. Це може призвести до постійного зростання хімічного навантаження на сільськогосподарські ґрунти, з яких ДР ХЗЗР можуть потрапляти в інші об'єкти довкілля, включаючи підземні та поверхневі водні джерела, і, зрештою, в організм людини.

Як відомо, забезпечення населення якісною питною водою у достатній кількості є одним із основних критеріїв соціального благополуччя суспільства. В Україні на початок 2019 р. лише 30,1 % сільського населення, 89,9 % населення, що проживало в селищах міського типу (сmt), та 99,2 % міського населення мали доступ до централізованого водопостачання [120]. У 2020 р. централізованим водопостачанням було охоплено 99 % міст, 91,2 % сmt та лише 26,8 % сільських населених пунктів [103]. Тобто, більшість сільського населення користувалася водою з джерел нецентралізованого водопостачання, яка доволі часто не відповідає медико-санітарним нормативам, у тому числі за санітарно-хімічними, зокрема санітарно-токсикологічними, показниками. У зв'язку з цим для щоденного

забезпечення сільського населення якісною, безпечною для здоров'я водою конче необхідно запобігти потраплянню ДР пестицидів, особливо стійких у ґрунті, у ґрунтові води – основні джерела нецентралізованого водопостачання у сільській місцевості.

Серед головних забруднювачів підземних вод незахищених водоносних горизонтів (у тому числі й ґрунтових) на аграрних територіях України є органо-мінеральні, фосфатно-калійні добрива та ХЗЗР [43]. Так, за даними [16] в 2018 р. лише у Черкаській області у 30 % з 2390 досліджених проб питної води децентралізованих джерел водопостачання концентрація нітратів перевищувала гранично допустиму. За даними [106], у кожній пробі підземної води виявляли ДР пестицидів у концентрації (10^{-6} – 10^{-3}) мг/дм³ від 1–3 до 8 найменувань, які належали до різних класів хімічних сполук та ефект одночасної дії яких на організм людини не був досліджений. Саме тому оцінка потенційного ризику для здоров'я населення забруднення поверхневих та підземних вод новими пестицидами на етапі їх передреєстраційних випробувань, тобто до впровадження в сільськогосподарську практику, є вкрай актуальним завданням.

Розширення асортименту пестицидів за рахунок появи ДР нових хімічних класів з іншими фізико-хімічними властивостями вимагає удосконалення існуючих методик розрахункового та експериментального гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті [56, 57]. Класична принципова схема нормування екзогенних хімічних речовин у ґрунті, запропонована акад. Гончаруком Є.Г., передбачала математичне моделювання, вивчення в лабораторному експерименті стабільності, процесів міграції та детоксикації хімічних речовин у ґрунті, встановлення їх порогових концентрацій за шістьма показниками шкідливості (органолептичним, транслокаційним, водно-міграційним, повітряно-міграційним, загальносанітарним і токсикологічним), а також вивчення в натурному експерименті впливу забруднення ґрунту на здоров'я населення [27]. Наведена вище схема зазнала певних змін при нормуванні у ґрунті ДР ХЗЗР, що було зумовлено запровадженням під керівництвом акад. Медведя Л.І. концепції комплексного нормування при обґрунтуванні медико-санітарних нормативів ДР ХЗЗР у суміжних із ґрунтом середовищах [29]. Наукове

обґрунтування на підставі результатів всебічних токсикологічних досліджень величини ДДД та врахування її при встановленні нормативів у воді водоєм, атмосферному повітрі, сільськогосподарській сировині та продуктах харчування гарантувало безпеку комплексного (сумарного) надходження ДР ХЗЗР в організм людини, яка не має безпосереднього контакту з пестицидами у виробничих умовах. Це дозволило виключити зі схеми нормування ДР ХЗЗР у ґрунті токсикологічний та органолептичний показники шкідливості. Крім того, експериментально обґрунтований норматив у ґрунті – ГДК_г. ДР пестициду розробляють лише у випадку високостійких сполук, які спроможні зберігатися у ґрунті протягом тривалого часу, накопичуватися та, згодом, мігрувати, зумовлюючи вторинне забруднення суміжних середовищ та опосередкований негативний вплив пестицидів, що забруднюють ґрунт, на організм людини.

Саме до таких ДР ХЗЗР належать амікарбазон з класу тріазолонових гербіцидів, біциклопірон з класу трикетонових гербіцидів та піразолкарбоксамідний фунгіцид підіфлуметофен. Згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів [108] за персистентністю у ґрунті амікарбазон є стійким як в лабораторних, так і в натурних умовах (DT₅₀ до 87 діб в обох випадках [183]); біциклопірон – високостійким в лабораторних експериментах (DT₅₀ до 434 діб [182]) та помірно стійким в польових дослідках (DT₅₀ до 36 діб [182]); підіфлуметофен – високостійким як в лабораторних (DT₅₀ до 4 170 діб [154]), так і в натурних (DT₅₀ до 8 540 діб [154]) дослідженнях.

Зазначені ДР є складовими низки сучасних високоефективних препаратів, які рекомендовані для застосування у сільському господарстві України [34]. Серед них – комбінований гербіцид Віжн, ВГ на основі амікарбазону (вміст у препаративній формі 280 г/кг; друга ДР – мезотріон, 288 г/кг) та монопрепарат Акурон Уно 200 SL, РК на основі біциклопірону (200 г/л). Обидва препарати призначені для боротьби з бур'янами виключно на посівах кукурудзи, оскільки по відношенню до інших сільськогосподарських культур проявляють фітотоксичність. Фунгіциди на основі підіфлуметофену, навпаки, запропоновані для захисту широкого спектру культур. Так, монопрепарат Міравіс 200 SC, КС (підіфлуметофен, 200 г/л) рекомендований

для захисту овочевих (картопля, морква, цибуля, капуста, томати, огірки), баштанних (кавун) та плодових (яблуні, черешні, персики) культур; 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, SE (підіфлуметофен, 150 г/л + пропіконазол, 125 г/л) та Міравіс Нео 300 SE, SE (підіфлуметофен, 75 г/л + пропіконазол, 125 г/л + азоксистробін, 100 г/л) – пшениці та ячменю [34].

Аналіз даних інформаційних джерел щодо параметрів токсикометрії, токсикокінетики та токсикодинаміки досліджуваних речовин дозволив віднести амікарбазон до небезпечних пестицидів – II клас (лімітуючий показник – гостра інгаляційна токсичність, значення середньої смертельної концентрації в повітрі), біциклопірон та підіфлуметофен – до помірно небезпечних пестицидів – III клас (лімітуючі показники – гостра інгаляційна токсичність, канцерогенна активність, тератогенність, репродуктивна та ембріотоксичність) згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 [108].

За критеріями екоотоксичності згідно з [151, 159, 191, 192] амікарбазон є середньотоксичним для ссавців, слаботоксичним для птахів та ґрунтової мезофауни, практично нетоксичним для бджіл; біциклопірон є слаботоксичним для птахів та практично нетоксичним для інших представників наземної фауни; підіфлуметофен – практично нетоксичний для всієї наземної біоти. Водночас підіфлуметофен є високотоксичним для водної фауни та середньотоксичним для водоростей та ВВР; обидва гербіциди – слаботоксичними, або навіть нетоксичними для риб та безхребетних, але високо-, або надзвичайно токсичним для водоростей та ВВР.

На підставі аналізу даних літератури щодо поведінки у ґрунті досліджуваних ДР показано, що амікарбазон за стабільністю у ґрунті за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 [108] є високостійким, за міжнародною класифікацією [180, 199] – помірно стійким як в лабораторних (аеробних) умовах, так і в натурних дослідженнях; біциклопірон за обома класифікаціями – високостійким в лабораторних експериментах та помірно стійким – в польових дослідках; підіфлуметофен – високостійким як в лабораторних,

так і в натурних умовах. Найвищу стабільність у різних ґрунтово-кліматичних умовах має підіфлуметофен; амікарбазон деградує у ґрунті найшвидше.

Відносна екотоксикологічна небезпечність досліджуваних ДР, яку ми розраховали згідно з [136], враховуючи стабільність у різних ґрунтово-кліматичних умовах, є нижчою на (1–5) порядків в порівнянні з такою у високостійкого хлорорганічного пестициду ДДТ; до того ж екотоксичність біциклопірону є нижчою, ніж амікарбазону та підіфлуметофену. У порівнянні з іншими гербіцидами максимальні (за найвищої стійкості у ґрунті) екотокси біциклопірону ($1,54 \times 10^{-4}$ у.о.) та амікарбазону ($1,71 \times 10^{-3}$ у.о.) були нижчими, ніж екотокси сим-триазинів та деяких шестичленних гетероциклів [2], але вищими, ніж у сульфонілсечовин [46]. Максимальний екотокс підіфлуметофену ($8,78 \times 10^{-2}$ у.о.) був вищим у порівнянні з таким етилен-біс-дитіокарбаматних [19, 20], стробілуринових [19, 70, 125], триазолових [19, 125], анілінопіримідинових [19], ціанопіролових [19], амідних [2] тощо фунгіцидів, що обумовлено надзвичайно високою персистентністю речовини у ґрунті.

На наступному етапі на підставі даних літератури про фізико-хімічні властивості, стійкість у воді та ґрунті досліджуваних ДР була проведена оцінка ймовірності забруднення ними ґрунтових вод та поверхневих водойм за коефіцієнтом сорбції K_{oc} та шляхом розрахунку низки критеріїв: скринінгового індексу вимивання LIX [190], індексу потенційного вимивання GUS [160], індексу вилуговування для оцінки потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод LEACH_{mod} [173] та максимально можливої концентрації пестициду у ґрунтових водах SCI-GROW [176].

Встановлено, що за класифікацією SSLRC [194] амікарбазон, за коефіцієнтом K_{oc} є мобільним; підіфлуметофен – мало мобільним; рухливість біциклопірону коливається у широкому діапазоні: від дуже мобільний до мало мобільний в окремих ґрунтах. Амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен є вимивними за індексом LIX та показали високу ймовірність забруднення поверхневих та підземних вод за індексами GUS та LEACH_{mod}, яка зумовлена надзвичайно високою стабільністю у ґрунті підіфлуметофену, низькою сорбційною здатністю

амікарбазону та високою стабільністю і низькою сорбційною здатністю біциклопірону. В той же час за певних ґрунтово-кліматичних умов біциклопірон та підіфлуметофен є майже невимивними пестицидами за індексом LIX; підіфлуметофену притаманна дуже низька здатність до вимивання за індексами GUS та LEACH_{mod}, амікарбазону – низька та біциклопірону – дуже низька здатність до вимивання за індексом GUS.

Максимально можливі за найнесприятливіших ґрунтово-кліматичних умов концентрації у ґрунтових водах амікарбазону (6,60 мкг/дм³) та біциклопірону (2,52 мкг/дм³) є вищими за їх ГДК у воді водойм господарсько-питного водопостачання відповідно у 3,3 рази та 4,2 рази; SCI-GROW підіфлуметофену ($3,27 \times 10^{-1}$ мкг/дм³) є нижчим за його ГДК_{в.в.} (2,0 мкг/дм³). Максимальні значення SCI-GROW досліджуваних речовин вищі за ГДК у питній воді (0,1 мкг/дм³): амікарбазону – у 66 рази, біциклопірону – у 25,2 рази, підіфлуметофену – у 3,3 рази. За критерієм SCI-GROW підіфлуметофен виявився безпечнішим порівняно з обома гербіцидами, що може бути зумовлено його низькою мобільністю.

З метою оцінки ризику для здоров'я населення потенційного забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання у зв'язку з вертикальною міграцією та поверхневим стоком досліджуваних ДР з ґрунту нами були використані моделі [9, 21, 127], які враховують як поведінку у системі «ґрунт – вода», так і критерії токсичності та кумулятивності пестицидів.

Визначено, що потенційна небезпека для людини забруднення ґрунтових вод амікарбазоном (інтегральний вектор небезпечності R за методикою [127] дорівнює від 76,8 до 122,5 бали) оцінюється від середньої до високої залежно від ґрунтово-кліматичних умов; біциклопіроном (R від 144,6 до 173,2 бали) – як дуже висока та підіфлуметофеном (R від 115,8 до 137,5 бали) – як висока за будь-яких ґрунтово-кліматичних умов. Згідно з моделлю [9] за ППНВ амікарбазон (11 балів) та біциклопірон (12 балів) визнано надзвичайно небезпечними для людини (1А клас), на відміну від підіфлуметофену (від 7 до 9 балів), який можна віднести як до небезпечних (2 клас), так і до високонебезпечних (1Б клас) у різних ґрунтово-кліматичних умовах. Комплексна оцінка небезпеки для здоров'я населення

досліджуваних пестицидів при їх вимиванні у водні джерела у відповідності до методики [21], отримана шляхом співставлення потенційної та допустимої експозицій, засвідчила, що ризик їх шкідливого впливу на організм людини (Р) є значно нижчим за 1 у.о., тобто допустимим.

Оцінку потенційного ризику шкідливого інгаляційного впливу на організм людини досліджуваних речовин при випаровуванні з ґрунту в атмосферне повітря здійснили згідно з методикою, наведеною в [56, 57]. Як критерії використали: тиск насиченої пари, константу Генрі, КМІО, потенційний ризик шкідливого професійного та непрофесійного впливу: ПРПВ та ПРНПВ.

Показано, що досліджувані пестициди є нелеткими за тиском насиченої пари і константою Генрі та малонебезпечними (IV клас) за КМІО згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 [108]. Розрахункові максимально досяжні концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, що можуть сформуватися у приземному шарі атмосферного повітря внаслідок випаровування з ґрунту, на (3–4) порядки нижчі за їх ОБРВ_{п.р.з.} (1,0; 1,0; 0,5 мг/м³ відповідно), тобто не чинитимуть шкідливого впливу на організм сільськогосподарських робітників, які здійснюють ручні роботи на оброблених пестицидами ділянках. Визначені згідно з методикою [56] попередній та кінцевий інтегральні індекси небезпечності амікарбазону (3 та 9 балів відповідно), біциклопірону (3 та 11 балів відповідно) та підіфлуметофену (3 та 7 балів відповідно) засвідчують низький рівень небезпеки забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування досліджуваних ДР з ґрунту. Необхідно зазначити, що низький рівень небезпеки забруднення повітря за обома інтегральними індексами небезпечності притаманний 52-м з 70-и ДР ХЗЗР, що були досліджені в [56].

Прогнозування небезпеки для здоров'я населення досліджуваних пестицидів внаслідок їх можливої транслокації з ґрунту у товарні частини сільськогосподарських культур та контамінації харчових продуктів рослинного походження проведено згідно з методикою, яка запропонована в [8, 10]. Розрахунок ПНВП здійснено з врахуванням ДДД, τ_{50} та середньодобового споживання продукту.

На підставі аналізу даних літератури [68, 143] показано, що амікарбазон та біциклопірон за стійкістю у вегетуючих сільськогосподарських рослинах можна віднести до помірно небезпечних, підіфлуметофен – як до помірно небезпечних, так і до малонебезпечних пестицидів згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 [108]. За значенням ПНВП амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен (6, 7 і 8 балів відповідно) є помірно небезпечними (III клас) згідно з [8, 10]. Провідним критерієм, який визначає небезпеку підіфлуметофену, є широкий спектр сільськогосподарських культур, для захисту яких застосовують препарати на його основі. Небезпечність обох гербіцидів, особливо біциклопірону, переважно зумовлена їх токсичними властивостями.

Порівняльна оцінка потенційних ризиків для здоров'я населення міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в окремих ланках системи «грунт – суміжні середовища» свідчить (табл. 7.1), що найвища потенційна небезпека усіх досліджуваних ДР зумовлена міграцією з ґрунту у ґрунтові води та поверхневі водойми (оцінка за інтегральним вектором небезпечності R та інтегральним показником небезпечності при надходженні з водою); ризики, що зумовлені вживанням контамінованих харчових продуктів, є помірними; інтегральні індекси небезпечності забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування досліджуваних ДР з ґрунту є низькими.

Узагальнення результатів оцінювання потенційних ризиків для здоров'я населення міграції досліджуваних речовин в окремих ланках системи

«грунт – суміжні середовища»

Ланка системи	Показник, одиниці вимірювання	Значення показника (оцінка) для діючої речовини		
		Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
«Грунт – вода»	R, бали (рівень небезпеки)	86,6 (середній) – 122,5 (високий)	144,6–173,2 (дуже високий)	115,8–137,5 (високий)
	ПНВ, бали (клас небезпеки)	11 (1А – надзвичайно небезпечні)	12 (1А – надзвичайно небезпечні)	7 (2 – небезпечні) – 9 (1Б – високо- небезпечні)
	P, у.о. (ризик)	$(2,3-4620) \times 10^{-5}$ (допустимий)	$(8,3-32000) \times 10^{-5}$ (допустимий)	$(3,4-98) \times 10^{-5}$ (допустимий)
«Грунт – рослини»	ПНВП, бали (клас небезпеки)	6 (III – помірно небезпечні)	7 (III – помірно небезпечні)	8 (III – помірно небезпечні)
«Грунт – повітря»	ПІН/КІН, бали (рівень небезпеки)	3 / 9 (низький)	3 / 11 (низький)	3 / 7 (низький)

Математичне моделювання міграції досліджуваних ДР з ґрунту у суміжні середовища та прогнозування лімітуючої ланки міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у докiллі здійснили згідно з методикою, що наведена в [24], шляхом розрахунку ОПК у ґрунті за міграцією у системах «грунт – вода» і «грунт – рослини» та C_{\max} , яка відповідає тиску насиченої пари над чистою речовиною.

Встановлено, що найменші ОПК в ґрунті амікарбазону (0,05 мг/кг) та біциклопірону (0,02 мг/кг) встановлено за водно-міграційним показником шкідливості, підіфлуметофену (0,05 мг/кг) – за водно-міграційним та транслокаційним показниками шкідливості. Максимально досяжні концентрації в приземному шарі атмосфери всіх трьох ДР значно нижчі за ОБРВ у повітрі робочої зони. C_{\max} амікарбазону та підіфлуметофену нижчі (у 3,4 та 312,5 рази відповідно) за

гігієнічні нормативи в атмосферному повітрі. Лише C_{\max} біциклопірону перевищує його ОБРВ в атмосферному повітрі у 8,1 рази, що обумовлено дуже низьким значенням гігієнічного нормативу ($0,0001 \text{ мг/м}^3$). Навіть при цьому добове надходження в організм людини біциклопірону з атмосферним повітрям не перевищить допустимого добового надходження ($0,018 \text{ мг}$), розрахованого на підставі ДДД ($0,0003 \text{ мг/кг}$) для людини масою 60 кг . Необхідно наголосити, що у реальних умовах випаровування відбуватиметься не над чистою речовиною, а над ґрунтом з вмістом речовини на рівні декількох ppm⁷. Тому фактичні концентрації у повітрі будуть значно нижчими за C_{\max} . Отже, можна припустити, що провідною ланкою міграції у довкіллі обох гербіцидів буде система «ґрунт – ґрунтові води», фунгіциду підіфлуметофену – «ґрунт – ґрунтові води» та «ґрунт – рослини».

На наступному етапі досліджень для кінцевої оцінки потенційної небезпеки досліджуваних пестицидів для здоров'я населення нашої країни було вивчено їх стабільність у ґрунті в умовах поліської, лісостепової, степової та сухостепової агрокліматичних зон України.

Встановлено, що в польових дослідженнях в Україні підіфлуметофен [DT_{50} становить ($103,3 \pm 16,4$) доби] є високостійким у ґрунті – I клас небезпечності за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98, тоді як амікарбазон та біциклопірон [DT_{50} ($13,5 \pm 0,7$) і ($18,3 \pm 1,9$) доби відповідно] є помірно стійкими – III клас небезпечності за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98. DT_{50} у ґрунтах України усіх трьох досліджуваних речовин значно менші, ніж максимальні значення DT_{50} , що були встановлені в ґрунтово-кліматичних умовах інших країн: підіфлуметофену – $8\,540$ діб [179], амікарбазону – 87 діб [144, 177, 183] та біциклопірону – 36 діб [182].

Варто зазначити, що підіфлуметофен виявився одним з найстійкіших фунгіцидів у ґрунтово-кліматичних умовах України, про що свідчить порівняння його DT_{50} ($103,3 \pm 16,4$) доби з середнім DT_{50} для фунгіцидів інших хімічних класів: триазолів – ($31,6 \pm 0,6$) діб, стробілуринів – ($11,5 \pm 0,6$) діб, етилен-біс-дитіокарбаматів

⁷ ppm – parts per million. Це одиниця вимірювання концентрації, яка являє собою одну мільйонну частку; $1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг/кг}$.

– $(7,33 \pm 0,2)$ діб, ціанопіролів – $(14,1 \pm 0,4)$ діб, анілідів – $(11,7 \pm 1,2)$ діб, анілінопіримідинів – $(11,7 \pm 0,6)$ діб [19].

В агрокліматичних умовах України екотоксикологічна небезпечність підфлуметофену ($1,06 \times 10^{-3}$ у.о.) є вищою, ніж амікарбазону ($2,66 \times 10^{-4}$ у.о.) та біциклопірону ($7,84 \times 10^{-5}$ у.о.). Екотоксичність усіх досліджуваних пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України є нижчою, ніж максимальна, яка розрахована на підставі даних літератури щодо результатів натурних досліджень в інших країнах ($8,78 \times 10^{-2}$; $1,71 \times 10^{-3}$ та $1,54 \times 10^{-4}$ у.о. відповідно підфлуметофену, амікарбазону та біциклопірону).

Враховуючи результати вивчення персистентності досліджуваних речовин у різних ґрунтово-кліматичних умовах України та оцінюючи безпеку їх міграції в підземні води та поверхневі водойми, встановили, що фунгіцид підфлуметофен за скринінговим індексом вимивання LIX (наближається до 0,000 у.о.) невимивним пестицидом, з від дуже низькою до низькою здатністю до вилуговування за індексом GUS (від 0,84 до 1,88 у.о.) та низьким ризиком забруднення поверхневих та підземних вод за індексом LEACH_{mod} (від 0,04 до 0,13 у.о.). На відміну від підфлуметофену гербіцид амікарбазон в ґрунтово-кліматичних умовах України класифікується як вимивний пестицид за індексом LIX (від 0,105 до 0,425 у.о.) з від помірною до високою здатністю до вилуговування за індексом GUS (від 2,66 до 3,14 у.о.). Потенціал вилуговування гербіциду біциклопірону варіює у широкому діапазоні: за індексом LIX (від 0,000 до 0,794 у.о.) – від мінімального до майже максимального, за індексом GUS (від 1,64 до 4,07 у.о.) – від низького до дуже високого. За індексом LEACH_{mod} (амікарбазон – від 1 411,4 до 3 718,6 у.о., біциклопірон – від 435,5 до 36 295,0 у.о.) ризик забруднення поверхневих та підземних вод України обома гербіцидами є високим. В цілому оцінка здатності до вимивання обох гербіцидів в умовах України збігається з оцінкою за результатами вивчення в інших країнах; підфлуметофен в певних ґрунтово-кліматичних умовах інших територій демонструє більшу міграційну здатність, ніж в Україні.

Максимально можливі концентрації у ґрунтових водах України (мкг/дм^3) амікарбазону ($1,66 \times 10^{-1}$), біциклопірону ($5,47 \times 10^{-1}$) та підфлуметофену ($6,96 \times 10^{-2}$),

які ми розраховали за скринінг-моделлю SCI-GROW [176] за найбільш несприятливих ґрунтово-кліматичних умов, не перевищать їх ГДК у воді водойм господарсько-питного водопостачання (мкг/дм³): 2,0; 0,6 та 2,0 відповідно, тоді як за результатами вивчення в інших країнах максимальні значення концентрацій амікарбазону (6,60 мкг/дм³) та біциклопірону (2,52 мкг/дм³) перевищують їх ГДК_{в.в.} відповідно у 3,3 та 4,2 рази. При найнесприятливіших ґрунтово-кліматичних умовах в Україні кратність перевищення ГДК пестициду у питній воді (0,1 мкг/дм³) становитиме: амікарбазону – в 1,7 рази, біциклопірону – в 5,5 рази, підіфлуметофену – у 0,7 рази, що значно нижче, ніж за даними інших країн – в 66; 25,2 та 3,3 рази відповідно.

За інтегральним вектором R (від 144,6 до 173,2 бали) та показником ППНВ (12 балів) біциклопірону притаманна найвища потенційна небезпека для здоров'я населення внаслідок можливого забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання як в Україні, так і в інших країнах (ЄС, США, Австралія). За вектором R потенційна небезпека для організму людини забруднення ґрунтових вод амікарбазоном оцінюється від середньої до високої залежно від ґрунтово-кліматичних умов як в Україні (від 86,6 до 106,8 бали), так і в інших країнах (від 76,8 до 122,5 бали); підіфлуметофеном (від 115,8 до 122,5 та від 115,8 до 137,5 бали відповідно) – як висока. За ППНВ амікарбазон (11 балів) визнано надзвичайно небезпечним для людини, на відміну від підіфлуметофену, який можна віднести як до небезпечних (зокрема в Україні, де ППНВ становить 7 або 8 балів), так і до високонебезпечних (1Б клас) залежно від ґрунтово-кліматичних умов. Водночас комплексна оцінка небезпеки для здоров'я населення ДР при їх вимиванні у водні джерела, яку здійснили шляхом співставлення максимально можливої (ММДНВ) та допустимої (ДДНВ) експозицій, засвідчила, що в ґрунтово-кліматичних умовах України ризик їх шкідливого впливу на організм людини (P) є меншим за 1 у.о., тобто прийнятним.

Для попередження забруднення ґрунту різноманітними шкідливими хімічними речовинами в комплексі заходів з санітарної охорони ґрунту запроваджено наукові заходи, які передбачають розробку медико-санітарних нормативів, правил та

регламентів, серед яких – ГДК та ОДК забруднювачів, у тому числі й пестицидів, у ґрунті [15, 47]. Слід зазначити, що експериментальне обґрунтування ГДК_г застосовується при нормуванні лише високостійких у ґрунті (період напіврозпаду >60 діб) ДР ХЗЗР, які за даним критерієм належать до I класу небезпечності згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 [108]. Амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен належать саме до таких речовин, у зв'язку з чим були проведені лабораторні гігієнічні експерименти з вивчення поведінки досліджуваних ДР у системах «ґрунт – ґрунтові води», «ґрунт – рослини», «ґрунт – атмосферне повітря» та вивчено їх вплив на ферментативну активність чорнозему вилуженого.

Для визначення порогової концентрації у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за водно-міграційним показником шкідливості міграцію кожної речовини вивчали за допомогою 3 фільтраційних колон конструкції акад. Гончарука Є.Г. [27], які відрізнялися між собою гідрогеологічними умовами та вихідними концентраціями досліджуваних речовин у поверхневому (завтовшки 20 см) шарі завантаження.

Встановлено, що інтенсивність вертикальної міграції досліджуваних пестицидів у системі «ґрунт – ґрунтові води» залежить від вихідної концентрації ДР у поверхневому орному шарі та режиму подачі води на фільтраційну колону: вміст у фільтраті був вищим при більшій вихідній 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 ДР. 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 від 6 до 50 мл/г [182]), майже не відрізнявся залежно від типу ґрунту. За однакових інших умов підіфлуметофен, який є мало рухливим (K_{oc} від 1949 до 3808 мл/г [181]), мігрував з чорнозему вилуженого значно повільніше, ніж з 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.

Пороговими концентраціями амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості були 0,02 мг/кг (0,5 м.н.в.), 0,01 мг/кг (0,2 м.н.в.) та 0,06 (1 м.н.в.) мг/кг відповідно. 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 (від 144,6 до 173,2 бали) свідчить про дуже високу небезпеку; інтегральний показник небезпечності при надходженні пестициду у воду ІПНВ (12 балів) відповідає 1А класу – надзвичайно небезпечний. Водночас, якщо вміст досліджуваних ДР у ґрунті не перевищуватиме встановлені порогові концентрації за водно-міграційним показником шкідливості, то надходження амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з водою в організм людини становитиме не більше 10 % від допустимого добового надходження кожної ДР, яке розраховане на підставі величини ДДД, тобто буде цілком безпечним. Зазначене збігається з попереднім висновком щодо комплексної оцінки небезпеки для здоров'я населення досліджуваних пестицидів при їх вимиванні у водні джерела, яка була здійснена шляхом співставлення ММДНВ та ДДНВ, тобто потенційної та допустимої експозицій, та засвідчила, що ризик їх шкідливого впливу на організм людини Р є меншим за 1 у.о., а отже допустимим.

Варто зазначити, що за результатами математичного моделювання за рівняннями регресії, які описують залежність між ГДК_г та ГДК_{в.в.}, були отримані ОПК амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену – 0,05; 0,02 та 0,05 мг/кг відповідно, які виявилися дуже близькими до експериментально встановлених (0,02; 0,01; та 0,06 мг/кг відповідно), що засвідчує доволі високу прогностичну спроможність застосованого розрахункового методу [24, 25].

Вегетаційні дослідження з вивчення транслокації досліджуваних ДР з чорнозему вилуженого у рослини були проведені у фітокліматичній установці «BINDER» (Німеччина) в автоматичному режимі відтворення добових коливань рівнів інсоляції, температури та вологості повітря. Фітотест-рослинами при вивченні

міграції амікарбазону були кукурудза, салат та редис, біциклопірону – кукурудза, салат, пшениця, овес, підіфлуметофену – салат, пшениця, овес. Було встановлено, що транслокація досліджуваних ДР з чорнозему вилуженого у зелену масу рослин залежала від їх виду, вихідної концентрації в ґрунті та тривалості вегетації. Інтенсивніше відбувалась міграція амікарбазону в зелену масу кукурудзи та редису, ніж салату; біциклопірону – в зелену масу вівса та кукурудзи, ніж пшениці; підіфлуметофену – в зелену масу салату, ніж зернових культур, між якими не виявлено особливих відмінностей. Не спостерігали гігієнічно значущого накопичення у рослинах амікарбазону (0,02 мг/кг) при його вихідній концентрації у ґрунті 0,05 і 0,2 мг/кг, які відповідали 1 і 4 м.н.в., біциклопірону (0,02 мг/кг) – при 0,25 мг/кг (5 м.н.в.), підіфлуметофену (0,01 мг/кг) – при 0,12 мг/кг (2 м.н.в.). Тому пороговими концентраціями у ґрунті за транслокаційним показником шкідливості визнано концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену – 0,2 мг/кг (4 м.н.в), 0,25 мг/кг (5 м.н.в) і 0,12 мг/кг (2 м.н.в) відповідно. Слід зазначити, що ОПК амікарбазону (0,18 мг/кг) та біциклопірону (0,18 мг/кг), які були отримані за результатами математичного моделювання, виявилися дуже близькими до експериментально встановлених. ОПК підіфлуметофену (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 ДР у системі «ґрунт – атмосферне повітря» вивчали, згідно з рекомендаціями акад. Є.Г. Гончарука [27], в мікрокліматичних установках «BINDER» (Німеччина) з двома герметичними скляними робочими камерами у кожній залежно від типу ґрунту (МґЕ № 1, чорнозем вилужений) та вихідних концентрацій пестицидів у його орному шарі при екстремальних гідротермічних умовах (температура 70 °С, зволоження на рівні 60 % від повної вологоємності). Встановлено, що за однакових інших умов біциклопірон та підіфлуметофен мігрують інтенсивніше з МґЕ № 1, ніж з чорнозему вилуженого. При вихідних концентраціях у МґЕ № 1 на рівні 10 м.н.в. та у чорноземі вилуженому на рівні 20 і 40 м.н.в. біциклопірон та підіфлуметофен в повітрі не були виявлені в жодний з термінів спостереження, тобто їх вміст був нижчим за межу виявлення аналітичним

методом (0,00005 та 0,003 мг/м³ відповідно). При вихідній концентрації в МГЕ № 1, яка відповідала 20 м.н.в., вміст у повітрі біциклопірону через 1 добу спостереження та підіфлуметофену у перші 2 доби не перевищував ОБРВ_{а.п.} (0,0001 та 0,01 мг/м³ відповідно); в інші терміни спостереження обидві ДР в повітрі не було виявлено. З трьох сполук лише амікарбазон при вихідних концентраціях, що відповідають 10 і 20 м.н.в., мігрував з МГЕ №1 у повітря в гігієнічно значущих кількостях; у системі «грунт – атмосферне повітря», так само як і при міграції з ґрунту у ґрунтові води, він виявився найрухливішим серед трьох досліджуваних ДР. Пороговими за повітряно-міграційним показником шкідливості були визнані концентрації у ґрунті амікарбазону – 0,05 мг/кг (1 м.н.в.), біциклопірону – 1,0 мг/кг (20 м.н.в.) та підіфлуметофену – 1,2 мг/кг (20 м.н.в.), при яких не очікується перевищення ОБРВ_{а.п.} кожної ДР (0,001; 0,0001; 0,01 мг/м³ відповідно) навіть в екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах.

Отже, за результатами лабораторних експериментів з вивчення поведінки досліджуваних ДР у трьох ланках системи «грунт – суміжні середовища» встановлено порогові концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в ґрунті за водно-міграційним (0,02; 0,01 і 0,06 мг/кг відповідно), повітряно-міграційним (0,05; 1,0 і 1,2 мг/кг відповідно) та транслокаційним (0,2; 0,25 та 0,12 мг/кг відповідно) показниками шкідливості. За дотримання зазначених порогових концентрацій у ґрунті добове надходження в організм людини амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену внаслідок міграції в суміжні середовища не перевищить: з водою – 10 % від ДДН кожної ДР (0,3; 0,018 та 1,8 мг), з повітрям – відповідно 10,0; 16,7 та 16,7 % від ДДН, з харчовими продуктами рослинного походження – відповідно 0,13; 2,22 та 1,04 % від ДДН. Комплексне надходження з усіх середовищ амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену в організм людини, яка не має професійного контакту з ХЗЗР на їх основі, не перевищить відповідно 20,13; 28,92 та 27,74 % від ДДН кожної ДР, яке розраховане на основі ДДД (рис.7.1).

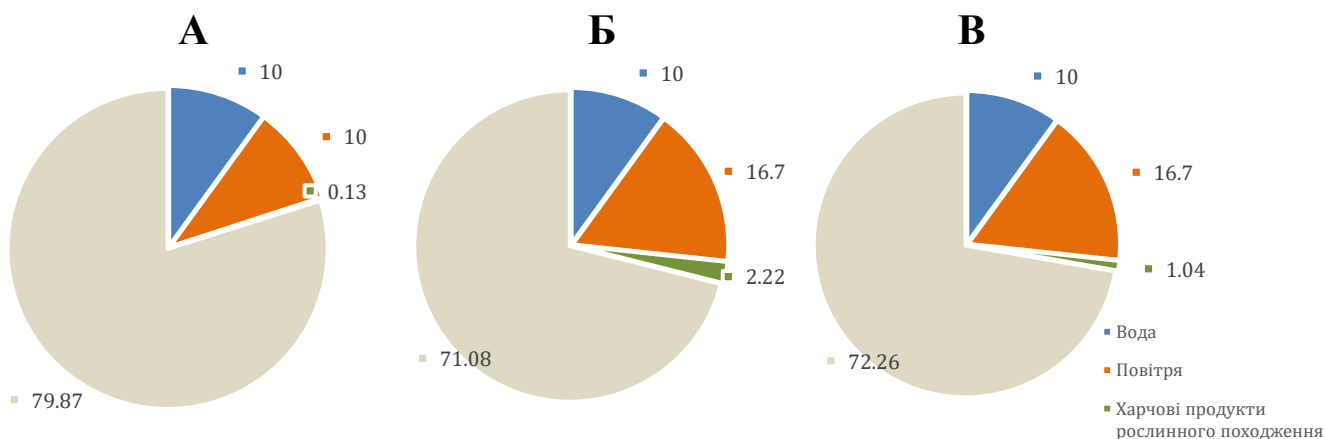


Рис. 7.1 – Добове надходження в організм людини амікарбазону (А), біциклопірону (Б) та підіфлуметофену (В) (у відсотках від допустимого добового надходження) при дотриманні їх порогових концентрацій у ґрунті

В лабораторному гігієнічному експерименті було вивчено вплив досліджуваних пестицидів на процеси нітрифікації та активність ґрунтової фосфатази у чорноземі вилуженому за кімнатної температури та вологості ґрунту на рівні 60 % від повної вологоємності.

Встановлено, що у високих вихідних концентраціях амікарбазон (0,5 мг/кг, що відповідала 10 м.н.в.), біциклопірон (0,25 та 1,0 мг/кг, що відповідали 5 і 20 м.н.в.) та підіфлуметофен (0,6 та 1,8 мг/кг, що відповідали 10 і 30 м.н.в) 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, ніж 7 діб. Показано, що у діапазоні діючих концентрацій біциклопірон та підіфлуметофен більшою мірою впливали на амоніфікацію і 1-у фазу нітрифікації у ґрунті та мали менш виражений вплив на 2-у 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 (4 м.н.в.) і 0,05 (1 м.н.в.) мг/кг відповідно; порогова концентрація підіфлуметофену є вищою за 0,12 мг/кг (2 м.н.в.) і нижчою за 0,6 мг/кг (10 м.н.в.).

Біциклопірон у вихідних концентраціях 0,25 і 1,0 мг/кг (що відповідають 5 і 20 м.н.в.) та підіфлуметофен у вихідній концентрації 1,8 мг/кг (що відповідає 30 м.н.в.) пригнічують активність ґрунтової фосфатази. Порогова концентрація біциклопірону у ґрунті за впливом на фосфатазну активність є вищою за 0,05 мг/кг та нижчою за 0,25 мг/кг, підіфлуметофену – вищою за 0,6 мг/кг та нижчою за 1,8 мг/кг.

Отже, порогова концентрація амікарбазону та біциклопірону у ґрунті за впливом на його ферментативну активність становить 0,2 мг/кг (4 м.н.в.) та 0,05 мг/кг (1 м.н.в.) відповідно; порогова концентрація підіфлуметофену є вищою за 0,12 мг/кг (2 м.н.в.) і нижчою за 0,6 мг/кг (10 м.н.в.); лімітуючий показник в обох випадках – вплив на нітрифікуючу активність ґрунту.

Порівняльний аналіз результатів лабораторних експериментів (табл. 7.2) свідчить, що найменшою з чотирьох порогових концентрацій у ґрунті кожної з досліджуваних ДР є концентрація за водно-міграційним показником шкідливості. Цей показник шкідливості є лімітуючим, а провідною ланкою міграції у довкіллі амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену є система «ґрунт – ґрунтові води», що повністю збігається з результатами прогнозування за методикою [24]. Високу прогностичну точність математичного моделювання підтверджує і той факт, що у разі підіфлуметофену, для якого розрахункові ОПК у ґрунті за міграцією у воду та транслокацією в рослини співпали – 0,05 мг/кг, експериментально встановлені порогові концентрації за цими показниками шкідливості (0,06 і 0,12 мг/кг відповідно) були максимально наближені одна до одної – розрізнялися лише у 2 рази, тоді як у разі амікарбазону та біциклопірону відрізнялися у 10 і 25 рази відповідно. До того ж, остаточно підтвердився висновок про те, що система «ґрунт – атмосферне повітря» не є провідною ланкою міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у навколишньому середовищі. Більш того, у разі біциклопірону та підіфлуметофену порогові концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості виявилися найвищими з чотирьох порогових концентрацій та знаходились на рівні 20 м.н.в. кожної речовини, перевищуючі порогові

концентрації за лімітуючим водно-міграційним показником шкідливості у 100 та 20 разів відповідно.

Таблиця 7.2

Обґрунтування гранично допустимої концентрації досліджуваних пестицидів у ґрунті

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

Примітка. * – у дужках наведено, якій кількості м.н.в. діючої речовини в кг/га відповідає її концентрація у ґрунті в мг/кг; м.н.в. становила (кг/га): амікарбазону – 0,14; біциклопірону – 0,15; підіфлуметофену – 0,18.

Таким чином, на підставі результатів лабораторних гігієнічних експериментів з вивчення міграції досліджуваних ДР з ґрунту у суміжні середовища та їх впливу на ферментативну активність ґрунту науково обґрунтовано ГДК у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену на рівні 0,02; 0,01 та 0,06 мг/кг відповідно, лімітуючий показник шкідливості – водно-міграційний для ГДК_г усіх трьох речовин. Зазначені медико-санітарні нормативи розглянуті на засіданнях Комісії з комплексного медико-санітарного регламентування пестицидів і агрохімікатів ДП «Комітет з питань гігієнічного регламентування МОЗ України» та затверджені у чинному порядку [112, 115]. Розроблено методи визначення амікарбазону,

біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті [74, 77, 98] з межами кількісного визначення, які дозволяють контролювати дотримання рекомендованих ГДК_г.

З метою остаточної оцінки потенційного ризику для здоров'я населення та стану довкілля забруднення ґрунтів України досліджуваними ДР було визначено їх індекс персистентності (ІПК) за методикою, що наведена в [134]. При цьому враховано: 1) середнє значення періоду зникнення 95 % вихідної кількості речовини з ґрунту в ґрунтово-кліматичних умовах України (амікарбазону – 58,4 доби або 1,95 місяця, біциклопірону – 79,3 доби або 2,64 місяця та підіфлуметофену – 447,7 доби або 14,92 місяця); 2) науково обґрунтовані значення ГДК у ґрунті та 3) максимальні норми витрат досліджуваних речовин (амікарбазону – 0,14 кг/га; біциклопірону – 0,15 кг/га; підіфлуметофену – 0,18 кг/га) з врахуванням максимальної кратності обробок за вегетаційний сезон (гербициди – однократно, підіфлуметофен – двократно [34]).

Індекс персистентності склав: амікарбазону – 3,8; біциклопірону – 7,2; підіфлуметофену – 26,7, що дозволило оцінити потенційний рівень забруднення ґрунту: амікарбазоном – як безпечний, біциклопіроном – як помірно небезпечний, підіфлуметофеном – як небезпечний. Необхідно зазначити, що підіфлуметофену притаманний значно вищий рівень забруднення ґрунту порівняно з фунгіцидами інших класів, а саме стробілуринами, етилен-біс-дитіокарбаматами, ціанопіролами, анілінопіримідинами, анілідами, ІПК яких < 5, що свідчить про безпечний рівень забруднення, і навіть триазолами, при застосуванні яких ґрунт помірно безпечний [19]. Згідно з рекомендаціями, що наведені в [19], ІПК, що перевищує 20 (зокрема ІПК підіфлуметофену – 26,7), є одним з критеріїв для проведення моніторингу фунгіциду в агропромисловому секторі України.

На заключному етапі дисертаційного дослідження нами здійснено оцінку необхідності проведення в Україні гігієнічного моніторингу досліджуваних ДР за методикою, що була запропонована в [145] для пестицидів, що впливають на щитоподібну залозу. Зазначена методика у порівнянні з методикою, що викладена у [19] та стосується проведення моніторингу фунгіцидів в агропромисловому комплексі України, є більш доречною, оскільки серед досліджуваних речовин є не

лише фунгіциди (підіфлуметофен), а й гербіциди (амікарбазон та біциклопірон); до того ж, за даними інформаційних джерел, усі вони впливають на щитоподібну залозу [144, 156, 181–183]. Згідно з підходами, що викладені в [145], при вирішенні питання про необхідність проведення в Україні моніторингу певної ДР, препарати на основі якої використовують у різних ґрунтово-кліматичних умовах або на різних культурах, для оцінки беруть найбільші значення періодів напівруйнування. Значення критеріїв для досліджуваних пестицидів та їх бальна оцінка наведені в табл. 7.3.

Таблиця 7.3

Значення критеріїв відбору для оцінки необхідності проведення гігієнічного моніторингу досліджуваних пестицидів

Групи критеріїв	Показник небезпечності, одиниці вимірювання	Значення показника (оцінка в балах)		
		Амікарбазон	Біциклопірон	Підіфлуметофен
Токсикологічні	ДДД, мг/кг	0,005 (3)	0,0003 (4)	0,03 (1)
	Клас небезпечності за ДСПіН 8.8.1.2.002-98	II (3)	III (2)	II (3)
	Вплив на щитоподібну залозу	Слабкий в дослідках на тваринах (2)	Слабкий в дослідках на тваринах (2)	Слабкий в дослідках на тваринах (2)
	Вираженість індукованої тирозинемії, нмоль/мл	<300 (1)	<300 (1)	<300 (1)
Небезпека для об'єктів довкілля	DT ₅₀ у ґрунті, доба	13,5±0,7 (2)	18,3±1,9 (2)	103,3±16,4 (4)
	T ₅₀ у воді, доба	116 (4)	681 (4)	662 (4)
	τ ₅₀ у рослинах, доба	14,1 (2)	10,4 (2)	10,7 (2)
	LEACH _{mod} , у.о.	3718,6 (4)	36295,0 (4)	0,13 (3)
	SCI-GROW, мкг/л	1,66×10 ⁻¹ (4)	5,47×10 ⁻¹ (4)	6,96×10 ⁻² (3)
Небезпека для людини	ІПНВ, бали	11 (4)	12 (4)	7–8 (3)
	ІПНВП, бали	6 (2)	7 (3)	8 (3)
Всі разом	Загальна сума, бали	31	32	29

Згідно з методикою [145] за загальної суми (11–16) балів моніторинг проводити необов'язково, (17–27) балів – моніторинг проводити бажано, (28–38) балів – моніторинг проводити обов'язково; (39–44) балів – використання пестициду необхідно заборонити. Результати, які подані у табл. 7.3, свідчать, що усі 3 речовини слід віднести до третьої групи пестицидів, гігієнічний моніторинг яких є обов'язковим. Це пов'язано у випадку обох гербіцидів з високими токсичністю (низькі значення ДДД), стабільністю у воді, міграційною здатністю у системі «грунт – вода водоїм» та небезпечністю для здоров'я людини при вживанні води.

Фунгіцид підіфлуметофен також потрапив у третю групу (хоча і мав низьку для неї суму балів – 29) оскільки, незважаючи на відносно високе значення його ДДД та значно меншу здатність до вилуговування, він є надзвичайно стабільним у воді та ґрунті та доволі небезпечним для здоров'я людини при вживанні води і харчових продуктів. Слід зазначити, що ці характеристики підіфлуметофену зумовлюють його більшу небезпечність порівняно з іншими піразолкарбоксамідними фунгіцидами, а саме ізопіразамом, пентіопірадом, седаксаном та флуксапіроксадом, які віднесені до другої групи пестицидів, гігієнічний моніторинг котрих є бажаним, але не є обов'язковим [3].

Оскільки підіфлуметофен є фунгіцидом, то ми оцінили потребу проведення його моніторингу й за методикою, що викладена у [19], і згідно з якою запропоновано проводити моніторинг при відповідності мінімум трьох критеріїв для кожного середовища: вода, ґрунт, повітря, харчові продукти. Критерії відбору та значення показників для підіфлуметофену наведені в табл. 7.4.

Значення критеріїв відбору для оцінки необхідності проведення
гігієнічного моніторингу фінгіциду підфлуметофену

Група критеріїв	Показник небезпечності, одиниці вимірювання	Критерій відбору	Об'єкт контролю	Значення критерію для підфлуметофену
Фізико-хімічні властивості	Тиск пари, мПа	$> 1 \times 10^{-4}$	Повітря	$1,84 \times 10^{-4}$
	Розчинність у воді, мг/л	> 100	Вода	1,5
	Коефіцієнт сорбції K_{oc} , мг/г	< 75	Вода	Від 1165 до 3808
> 500		Ґрунт		
Токсикологічні	Клас небезпечності за ДСПіН 8.8.1.2.002-98	I; II	Повітря, вода, ґрунт,	II
	ДДД, мг/кг	$< 0,01$	харчові продукти	0,03
	КМІО	> 2	Повітря	$6,2 \times 10^{-9}$
Стійкість в об'єктах довкілля	DT ₅₀ у ґрунті, доба	> 30	Ґрунт	$103,3 \pm 16,4$
	T ₉₅ у воді, доба	> 10	Вода	> 365
	τ_{50} у сільськогосподарській сировині, доба	> 14	Харчові продукти	10,7
	ШК	> 20	Ґрунт	26,7
Екотоксикологічна небезпечність	Екотокс, у.о.	$> 0,4$	Ґрунт	$1,06 \times 10^{-3}$
	GUS, у.о.	$> 1,8$	Вода	Від 0,84 до 1,88
	Ризик надходження з водою при вимиванні у ґрунтові води, у.о.	> 1	Вода	Від $3,40 \times 10^{-5}$ до $9,80 \times 10^{-4}$

Встановлено, що критеріям відбору для проведення моніторингу у разі підфлуметофену відповідають значення 7 показників. З них один – клас небезпечності згідно з ДСПіН 8.8.1.2.002-98 (підфлуметофен віднесено до II класу)

– засвідчує необхідність моніторингу підфлуметофену в усіх чотирьох об'єктах довкілля. Ще три показники (K_{oc} , DT_{50} у ґрунті та ІПК) засвідчують необхідність моніторингу підфлуметофену у ґрунті; ще два (період руйнації 95 % вихідної кількості речовини у воді – T_{95} та максимальне значення GUS) – у ґрунтових водах та один (тиск насиченої пари) – у повітрі (табл. 7.4). Тобто усі 7 показників свідчать про необхідність проведення моніторингу підфлуметофену у ґрунті та ґрунтових водах, що є цілком очікуваним, адже на підставі результатів лабораторних гігієнічних експериментів з вивчення особливостей поведінки цієї ДР в системі «ґрунт – суміжні середовища» доведено, що провідною ланкою міграції підфлуметофену у довкіллі є система «ґрунт – ґрунтові води».

Отже, на підставі аналізу даних інформаційних джерел, результатів розрахункового прогнозування, лабораторних експериментів та натурних досліджень надано гігієнічну оцінку потенційної небезпеки для організму людини міграції амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену з ґрунту в суміжні середовища; обґрунтовано медико-санітарний норматив – гранично допустиму концентрацію у ґрунті кожної речовини та рекомендації щодо необхідності проведення їх гігієнічного моніторингу; розроблено методи аналітичного контролю за вмістом амікарбазону та підфлуметофену в ґрунті, об'єктах довкілля, повітрі робочої зони та харчових продуктах. Зазначене вище при практичному застосуванні ХЗЗР на основі амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену в агропромисловому секторі України дозволить мінімізувати антропогенне навантаження на довкілля та ризики шкідливого впливу на здоров'я сільськогосподарських робітників і населення.

Публікації за матеріалами розділу: одна стаття у фаховому виданні України [64], дві роботи у матеріалах конференцій [60, 93].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі теоретичного узагальнення результатів комплексних експертно-аналітичних, розрахункових (прогностичних) та експериментальних (лабораторних і натурних) досліджень вирішено актуальне наукове завдання – обґрунтовано заходи з попередження шкідливого впливу на здоров'я населення нових діючих речовин засобів захисту рослин: тріазолонового гербіциду амікарбазону, трикетонного гербіциду біциклопірону та піразолкарбоксамідного фунгіциду підіфлуметофену, при їх міграції з ґрунту в суміжні середовища. Надано гігієнічну оцінку потенційної небезпеки для організму людини міграції досліджуваних пестицидів з ґрунту в об'єкти довкілля, науково обґрунтовано медико-санітарний норматив – гранично допустиму концентрацію в ґрунті кожної речовини та рекомендації щодо необхідності проведення їх гігієнічного моніторингу, що при практичному застосуванні пестицидних препаратів на їх основі для захисту сільськогосподарських культур в агропромисловому секторі України дозволить мінімізувати хімічне навантаження на довкілля та ризики шкідливого впливу на здоров'я працюючих і населення.

1. Встановлено, що за токсикологічними критеріями згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів (ДСанПіН 8.8.1.2.002-98) амікарбазон та підіфлуметофен є небезпечними (II клас), лімітуючий показник – гостра інгаляційна токсичність та канцерогенна активність відповідно; біциклопірон – помірно небезпечним (III клас), лімітуючі показники – гостра інгаляційна токсичність та віддалені ефекти дії (канцерогенність, тератогенність, репродуктивна та ембріотоксичність). Усі досліджувані речовини є високостійкими в ґрунті (в лабораторних аеробних умовах) та воді (I клас небезпечності); швидкість деградації у ґрунті збільшується в ряду «підіфлуметофен – біциклопірон – амікарбазон». Токсичність для наземної біоти підвищується в ряду: підіфлуметофен (практично нетоксичний), біциклопірон (слаботоксичний для птахів та практично нетоксичний для інших представників), амікарбазон (середньотоксичний для ссавців, слаботоксичний для птахів та ґрунтової мезофауни, практично нетоксичний для

бджіл). Для риб та безхребетних амікарбазон є практично нетоксичним та слаботоксичним відповідно, біциклопірон – слаботоксичним, підіфлуметофен – високотоксичним; для водоростей та вищих водяних рослин обидва гербіциди є високо-, або надзвичайно токсичними, підіфлуметофен – середньотоксичним.

2. Показано, що в агрокліматичних умовах України найстійкішим у ґрунті є підіфлуметофен – високостійкий (I клас небезпечності) за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98, стійкий – за міжнародною класифікацією; амікарбазон та біциклопірон є помірно стійкими (III клас небезпечності) за вітчизняною та нестійкими за міжнародною класифікаціями. Значення DT_{50} (доба) в ґрунтах України (амікарбазон – $13,5 \pm 0,7$; біциклопірон – $18,3 \pm 1,9$; підіфлуметофен – $103,3 \pm 16,4$) є значно нижчими, ніж максимальні значення, які отримані за результатами польових досліджень в інших країнах (ЄС, США, Австралія).

3. Визначено, що екотоксикологічна небезпечність (за значенням екотоксу) всіх досліджуваних пестицидів у ґрунтово-кліматичних умовах України є нижчою на (3–5) порядків у порівнянні з ДДТ та зменшується в ряду «підіфлуметофен – амікарбазон – біциклопірон». Екотокси сучасних гербіцидів біциклопірону та амікарбазону були нижчими, ніж екотокси їх попередників з класів сим-триазинів (атразину, пропазину, симазину) та шестичленних гетероциклів (бентазону, метрибузину), а біциклопірону – ще й деяких імідазолінонів (імазапіру, імазетапіру), бензоїлпіразолу топрамезону та похідного бензойної кислоти дикамби. Екотоксикологічна небезпечність підіфлуметофену в агрокліматичних умовах України була вищою порівняно з іншими фунгіцидами, що обумовлено високою стійкістю речовини у ґрунті.

4. Встановлено, що за скринінговим індексом вимивання LIX амікарбазон в ґрунтово-кліматичних умовах України є вимивним пестицидом, потенціал вилуговування біциклопірону варіює від мінімального до майже максимального; за індексом GUS здатність до вилуговування амікарбазону оцінена від помірної до високої, біциклопірону – від низької до дуже високої; за індексом $LEACH_{mod}$ ризик забруднення поверхневих та підземних вод обома гербіцидами є високим. Водночас, підіфлуметофен – невимивний пестицид за значенням LIX з від дуже низькою до

низькою здатністю до вилуговування за індексом GUS та низьким ризиком забруднення поверхневих та підземних вод за значенням $LEACH_{mod}$. Загалом, оцінка здатності до вимивання амікарбазону та біциклопірону в умовах України та інших країн (ЄС, США, Австралія) збігається; підіфлуметофен в певних ґрунтово-кліматичних умовах інших територій демонструє більшу міграційну здатність, ніж в Україні.

5. Показано, що скринінгові концентрації SCI-GROW усіх трьох досліджуваних речовин у ґрунтових водах України коливаються у значно вужчому діапазоні, ніж в інших країнах, та при найбільш несприятливих ґрунтово-кліматичних умовах не перевищують ГДК у воді водойм господарсько-питного водопостачання, тоді як в інших країнах максимальні значення SCI-GROW амікарбазону та біциклопірону є вищими за ГДК у 3,3 та 4,2 рази відповідно. При найнесприятливіших ґрунтово-кліматичних умовах в Україні кратність перевищення ГДК у питній воді ($0,1 \text{ мкг/дм}^3$) становитиме: амікарбазону – в 1,7 рази, біциклопірону – в 5,5 рази, підіфлуметофену – у 0,7 рази, що значно нижче, ніж за даними інших країн – в 66; 25,2 та 3,3 рази відповідно.

6. Доведено, що за інтегральним вектором небезпечності (R) та інтегральним показником небезпечності при надходженні у воду (ІПНВ) найвищий рівень небезпеки для здоров'я населення внаслідок можливого забруднення підземних та поверхневих джерел водопостачання в Україні, як і в інших країнах (ЄС, США, Австралія), притаманний біциклопірону. За вектором R потенційна небезпека для організму людини забруднення ґрунтових вод амікарбазоном оцінюється від середньої до високої залежно від ґрунтово-кліматичних умов; підіфлуметофеном – як висока; за ІПНВ амікарбазон визнано надзвичайно небезпечним, підіфлуметофен – від небезпечного (зокрема в Україні) до високонебезпечного (1Б клас). Комплексна оцінка небезпеки для здоров'я населення досліджуваних пестицидів при їх вимиванні у водні джерела шляхом співставлення максимально можливої та допустимої експозицій засвідчила, що ризик їх шкідливого впливу (P) є меншим за одну умовну одиницю, тобто допустимим, як в Україні, так і в інших країнах.

7. Встановлено, що досліджувані пестициди є малонебезпечними за коефіцієнтом можливості інгаляційного отруєння (КМІО) – IV клас за ДСанПіН 8.8.1.2.002-98. Максимально досяжні концентрації всіх трьох речовин, що можуть сформуватися в приземному шарі повітря внаслідок випаровування з ґрунту, значно нижчі за їх медико-санітарні нормативи в повітрі робочої зони, тобто не чинитимуть шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських робітників, які працюють на оброблених пестицидами угіддях. Попередній і кінцевий інтегральні індекси небезпечності амікарбазону (3 та 9 балів відповідно), біциклопірону (3 та 11 балів відповідно) та підіфлуметофену (3 та 7 балів відповідно) свідчать про низький рівень небезпеки забруднення приземного шару повітря внаслідок випаровування досліджуваних речовин з ґрунту.

8. Показано, що амікарбазон та біциклопірон за стійкістю у вегетуючих сільськогосподарських рослинах можна віднести до помірно небезпечних пестицидів (III клас), підіфлуметофен – як до помірно небезпечних (III клас), так і до малонебезпечних (IV клас) згідно з ДСанПіН 8.8.1.2.002-98. За значенням інтегрального показника небезпечності при вживанні продуктів (ІПНВП) усі досліджувані речовини належать до III класу – помірно небезпечні. Провідним критерієм, який визначає небезпеку обох гербіцидів, є їх токсичні властивості; помірна небезпечність підіфлуметофену обумовлена широким спектром сільськогосподарських культур, для захисту яких застосовують препарати на його основі.

9. Доведено, що досліджувані речовини є більш рухомими в системі «ґрунт – ґрунтові води», ніж в системах «ґрунт – атмосферне повітря» та «ґрунт – рослини». Інтенсивність міграції всіх трьох пестицидів з ґрунту в ґрунтовий потік залежить від їх вихідної концентрації в орному шарі ґрунту та режиму зрошування; рівні міграції підіфлуметофену залежать ще й від типу орного шару ґрунту. Серед досліджуваних речовин в системі «ґрунт – вода» найменш рухливим є підіфлуметофен, найбільш рухливим – амікарбазон. Досліджувані речовини у високих вихідних концентраціях уповільнюють процеси самоочищення чорнозему вилуженого від азотовмісних сполук; біциклопірон і підіфлуметофен ще й пригнічують активність ґрунтової

фосфатази. Визначено порогові концентрації у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за показниками шкідливості: водно-міграційним – 0,02; 0,01 та 0,06 мг/кг відповідно; повітряно-міграційним – 0,05; 1,0 та 1,2 мг/кг відповідно, транслокаційним – 0,2; 0,25 та 0,12 мг/кг відповідно; загальносанітарним – амікарбазону та біциклопірону відповідно 0,2 та 0,05 мг/кг, порогова концентрація підіфлуметофену є вищою за 0,12 мг/кг і нижчою за 0,6 мг/кг. Гранично допустима концентрація у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену обґрунтована на рівні 0,02; 0,01 та 0,06 мг/кг відповідно за лімітуючим водно-міграційним показником шкідливості для всіх трьох речовин.

10. Показано, що за індексом персистентності ксенобіотика (ІПК) потенційний рівень забруднення ґрунтів України амікарбазоном є безпечним, біциклопіроном – помірно небезпечним, підіфлуметофеном – небезпечним. Сумарна оцінка за критеріями відбору для проведення моніторингу свідчить, що амікарбазон (31 бал), біциклопірон (32 бали) та підіфлуметофен (29 балів) належать до пестицидів, гігієнічний моніторинг яких є обов'язковим; основними об'єктами моніторингу мають бути ґрунт та ґрунтові води.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Аверченко ВІ, Самойленко НМ. Грунтознавство. Харків: Мачулін; 2018. 118 с.
2. Антоненко АМ. Оцінка екотоксикологічної небезпечності та ризику забруднення підземних вод новими пестицидами інгібіторами 4-гідроксифенілпіруватдіоксигенази та інгібіторами мікросомальних ферментів. Актуальні проблеми сучасної медицини. 2014;14(3(47)):43-47.
3. Антоненко АМ. Пестициди як чинники ризику розвитку хвороб щитоподібної залози: гігієнічна регламентація та обґрунтування критеріїв гігієнічного моніторингу [автореферат]. Київ: НМУ ім. ОО Богомольця; 2019. 35 с.
4. Антоненко АМ, Коршун ММ. Фактори навколишнього середовища як чинники ризику патології щитоподібної залози (аналітичний огляд літературі, друге повідомлення). Довкілля і здоров'я. 2017;1(81):59-64.
5. Антоненко АМ, Коршун ММ, Бардов ВГ. Особливості токсикодинаміки та механізм дії на органи-мішені гербіцидів інгібіторів 4-гідроксифенілпіруватдіоксигенази. Лікарська справа = Врачебное дело. 2016;3-4:118-125.
6. Антоненко АМ, Коршун ММ, Мілохов ДС. Особливості механізму дії гербіцидів класу інгібіторів 4-гідроксифеніл-піруватдіоксигенази на організм теплокровних тварин та людини. Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. 2014;3/4:49-57.
7. Антоненко АМ, Коршун ММ, Мілохов ДС. Особливості механізму дії інгібіторів сукцинатдегідрогенази на організм теплокровних тварин та людини. Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. 2015;4(72):23-29.
8. Антоненко АМ, Вавріневич ОП, Омельчук СТ, Коршун ММ. Гігієнічне обґрунтування моделі прогнозування небезпеки для людини при вживанні сільськогосподарських продуктів контамінованих пестицидами (на прикладі фунгіцидів класу піразолкарбоксамідів). The unity of science: International scientific

periodical journal. Відень, Австрія; 2018, с. 46-48. Доступно на: <http://ir.librarynmu.com/bitstream/123456789/705/1/10.pdf>

9. Антоненко АМ, Вавріневич ОП, Коршун ММ, Омельчук СТ, Бардов ВГ, винахідники; Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, власник патенту. Спосіб прогнозування негативного впливу на здоров'я населення пестицидів при їх потраплянні в організм з водою. Патент України 105428 UA, МПК АБ1В 10/00 № u201506527. 25 березня 2016. 4 с.

10. Антоненко АМ, Вавріневич ОП, Коршун ММ, Омельчук СТ, Ставніченко ПВ. Гігієнічне обґрунтування моделі прогнозування небезпеки для людини при вживанні сільськогосподарських продуктів контамінованих пестицидами (на прикладі фунгіцидів класу піразолкарбоксамідів). Інформаційний лист про нововведення в сфері охорону здоров'я. 2018. 8 с.

11. Балан ГМ, Харченко ОА, Бубало НМ. Причини, структура та клінічні синдроми гострих отруєнь пестицидами у працівників сільського господарства в умовах його реформування. Український журнал сучасних проблем токсикології. 2013;4(63):22-29.

12. Баланси та споживання основних продуктів харчування населенням України 2021: Статистичний збірник. Київ: Державна служба статистики України; 2022. 58 с. Доступно на: https://www.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2022/zb/07/Zb_bsph2021.pdf

13. Балюк СА, Воротинцева ЛІ, Соловей ВБ, Шимель ВВ. Реалії українського чорнозему: сучасний стан, еволюція, охорона та сталі управління. Вісник аграрної науки. 2023;3:5-13. doi: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202303-01>

14. Бардов ВГ, Омельчук СТ, Мережкіна НВ, Білецька ЕМ, Гаркавий СІ, Федоренко ВІ, та ін. Забруднення літосфери, їх вплив на здоров'я. Охорона від забруднення. У: Бардов ВГ, редактор. Гігієна та екологія. Вінниця: Нова Книга; 2020, с. 100-108.

15. Бардов ВГ, Омельчук СТ, Мережкіна НВ, Алексійчук ВД, Анісімов ЄМ, Антоненко АМ, та ін. Гігієна та екологія. Бардова ВГ, редактор. Вінниця: Нова Книга; 2020. 472 с.

16. Бондаренко ЮГ, Джулай ОС, Рябовол ВМ, Нікітюк СС. Епідеміологічна оцінка впливу нітратів питної води децентралізованих джерел водопостачання на здоров'я дітей раннього віку у Черкаській області. Довкілля та здоров'я. 2019;3(92):38-41. doi: <https://doi.org/10.32402/dovkil2019.03.038>

17. Борисенко АА, Антоненко АМ. Удосконалення методики оцінки умов праці та розрахунку ризиків з урахуванням особливостей внесення пестицидів за допомогою безпілотних літальних апаратів (БПЛА). Український журнал з проблем медицини праці. 2024;1:54-58.

18. Борисенко АА, Антоненко АМ., Бардов ВГ, Кондратюк МВ, Подуст АО, Омельчук СТ. Аналіз динаміки асортименту дозволених до застосування в Україні пестицидів, обробка якими можлива з використанням сільськогосподарських дронів. Медична наука України. 2023;19(1):98-103. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.1.2023.13>

19. Вавріневич ОП. Гігієнічне обґрунтування критеріїв відбору для проведення моніторингу фунгіцидів в агропромисловому комплексі України. Довкілля та здоров'я. 2019;1:4-9.

20. Вавріневич ОП, Омельчук СТ, Бардов ВГ. Токсиколого-гігієнічна оцінка застосування фунгіцидів класу етилен-біс-дитіокарбаматів в сучасних технологіях хімічного захисту сільськогосподарських культур. Вісник Української медичної стоматологічної академії. 2014;14(1):43-48.

21. Вавріневич ОП, Антоненко АМ, Омельчук СТ, Коршун ММ, винахідники; Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, власник патенту. Спосіб комплексної оцінки ризику негативного впливу на організм людини пестицидів при їх вимиванні у воду. Патент України 105429 UA, МПК А61В 10/00 № u 201506528. 25 березня 2016. 4 с.

22. Василенко ЛВ. Світові тенденції розвитку ринку засобів захисту рослин. Економіка АПК. 2018;2:100-106.

23. В Україні завершена посівна кампанія 2022. Міністерство аграрної політики та продовольства України [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://www.kmu.gov.ua/news/v-ukrayini-zavershena-posivna-kampaniya-2022>

24. Гаркавий СІ, Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Київ; 2022. 7 с.

25. Гаркавий СІ, Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Київ; 2022. 8 с.

26. Гончарук ЄГ. Ґрунт як фактор формування умов життя та здоров'я населення. Журнал АМН України. 1995;1(1):129–139.

27. Гончарук ЄГ. Особливості гігієнічного нормування екзогенних хімічних речовин у ґрунті. У: Гончарук ЄГ, редактор. Загальна гігієна. Пропедевтика гігієни. Київ: Вища школа; 1995, с. 316-324.

28. Гончарук ЄГ. Санітарна охорона ґрунту та очищення населених місць. У: Гончарук ЄГ, редактор. Комунальна гігієна. Київ: Здоров'я; 2003, с. 327-419.

29. Гончарук ЄГ, Мотузінський МФ, Рокитський ВМ. Комплексне гігієнічне нормування екзогенних хімічних речовин у навколишньому середовищі. У: Гончарук ЄГ, редактор. Загальна гігієна. Пропедевтика гігієни. Київ: Вища школа; 1995, с. 330-346.

30. Горбачевський РВ, Коршун ММ. Гігієнічна оцінка екотоксикологічних ризиків застосування імідазолінонових гербіцидів. Збірник наукових праць співробітників НМАПО імені ПЛ Шупика. Київ; 2012;21(3):373-377.

31. Городній ММ, Лісовал АП, Бикін ОВ та ін. Агрохімічний аналіз. 2-ге вид. Київ: Арістей; 2005. 476 с.

32. Гулай ТО, Омельчук СТ, Антоненко АМ. Оцінка потенційної екологічної небезпечності гербіциду Стратос Ультра і його діючої речовини циклоксимиду. Гігієна населених місць. 2018;68:97-102.

33. Ґрунтові ресурси – вчора, сьогодні, завтра: ХІ з'їзд ґрунтознавців та агрохіміків України (Харків, 17-21 вересня 2018 р.). Харків; 2018 [цитовано 28 вересня 2024], с. 83-85. Доступно на: <https://nubip.edu.ua/node/43628>

34. Державний реєстр пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні, Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України [цитовано

28 вересня 2024]. Доступно на: <https://mepr.gov.ua/upravlinnya-vidhodamy/derzhavnyj-reyestr-pestytsydiv-i-agrohimikativ-dozvolenyh-do-vykorystannya-v-ukrayini/>

35. Деякі питання удосконалення управління в сфері використання та охорони земель сільськогосподарського призначення державної власності та розпорядження ними, Постанова Кабінету Міністрів України № 413 від 7.06.2017. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/413-2017-п#Text>

36. Дідур ІМ, Мацера ОО. Агрохімія: конспект лекцій. Вінниця: Вінницький національний аграрний університет; 2018 [цитовано 28 вересня 2024]. 147 с. Доступно на: <http://socrates.vsau.org/b04213/html/cards/getfile.php/18507.PDF>

37. Добовий та річний хід температури поверхні ґрунту. Метеостанція Рівне. Рівненський обласний центр з гідрометеорології (20.02.2013) [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: https://pogoda.rovno.ua/temperatura_poverhni_gruntu

38. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті: ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001. Київ: Міністерство охорони здоров'я України; 2001. 245 с.

39. ДСТУ 4729:2007. Якість ґрунту. Визначання нітратного і амонійного азоту в модифікації ННЦ ІГА ім. ОН Соколовського. Київ: Держспоживстандарт України; 2008. 14 с.

40. ДСТУ 4287:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. Київ: Держспоживстандарт України; 2005. 5 с.

41. ДСТУ ISO 10381-2:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 2. Настанови з методів відбирання проб (ISO 10381-2:2002, IDT). Київ: Держспоживстандарт України; 2006. 23 с.

42. ДСТУ ISO 10381-1:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 1. Настанови щодо складання програм відбирання проб (ISO 10381-1:2002, IDT). Київ: Держспоживстандарт України; 2006. 31 с.

43. Зоріна ОВ. Гігієнічна оцінка якості вод нецентралізованого питного водопостачання та удосконалення нормативно-правового регулювання у цій сфері. Наукові доповіді НУБіП України. 2018;2(72) [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно

на: <http://journals.nubip.edu.ua/index.php/Dopovidi/article/view/dopovidi2018.02.003/9348>

44. Іванчук МА, Іванчук ПР, Тащук ВК. Використання статистичних методів в медико-біологічних дослідженнях. Буковинський медичний вісник. 2005;9(4):123-127.

45. Іутинська ГО. Ґрунтова мікробіологія. Київ: Арістей; 2006. 284 с.

46. Карпенко ВВ. Гігієнічна оцінка гербіцидів – похідних сульфонілсечовини та наукове обґрунтування регламентів їх безпечного застосування на зернових культурах [автореферат]. Київ: НМУ імені О.О. Богомольця; 2009. 23 с.

47. Гончарук ЄГ, Бардов ВГ, Гаркавий СІ, Яворовський АП, Акіменко ВЯ. Комунальна гігієна. Гончарук ЄГ, редактор. Київ: Здоров'я; 2003. 728 с.

48. Коршун ММ. До питання удосконалення розрахункового нормування вмісту пестицидів у ґрунті. Гігієна населених місць. 2004;43:156-164.

49. Коршун ММ. Гігієнічне обґрунтування заходів профілактики поєднаної дії іонізуючого випромінювання та хімічних забруднювачів ґрунту [автореферат]. Київ: НМУ імені О.О. Богомольця; 2005. 40 с.

50. Коршун ММ, Антоненко АМ. Особливості механізму впливу інгібіторів 4-гідроксифенілпіруватдіоксигенази на організм теплокровних тварин та людини. Український журнал сучасних проблем токсикології. 2011;5(55):97-98.

51. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Гігієнічна оцінка потенційного ризику для здоров'я населення забруднення ґрунтових вод та поверхневих водойм пестицидами різних хімічних класів. Медичні перспективи. 2022;27(3):149-156. doi : <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2022.3.265963>

52. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Еколого-гігієнічна оцінка нових пестицидів для хімічного захисту зернових злакових культур. Медична наука України. 2021;17(3):85-92. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2021.09>

53. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Оцінка небезпечності для здоров'я населення України амікарбазону, біциклопірону та підіфлумтофену в системі «ґрунт-вода». В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я

та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. (сімнадцяті марзеєвські читання). Київ; 2021;21:215-218.

54. Коршун ММ, Гаркавий СІ, Мартіянова ЮВ. Удосконалення прогнозування безпечних для організму людини рівнів залишкових кількостей пестицидів у ґрунті. В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. з міжнародною участю (вісімнадцяті марзеєвські читання). Київ; 2022;22:221-223.

55. Коршун ММ, Горбачевський РВ, Гаркавий СІ. Гігієнічні аспекти забруднення ґрунтів України внаслідок ведення бойових дій. Всесвітній день здоров'я 2024 р. «Моє здоров'я – моє право»: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 5 квітня 2024 р.). Київ: НМУ імені О. О. Богомольця; 2024, с. 51-54.

56. Коршун ММ, Коршун ОМ, Мартіянова ЮВ. Ризик орієнтовані підходи до оптимізації об'єму експериментальних досліджень при гігієнічному нормуванні пестицидів у ґрунті (друге повідомлення). Вісник проблем біології і медицини. 2023;3(170):168-178.

57. Коршун ММ, Коршун ОМ, Мартіянова ЮВ. Ризик орієнтовані підходи до оптимізації об'єму експериментальних досліджень при гігієнічному нормуванні пестицидів у ґрунті (перше повідомлення). Вісник проблем біології і медицини. 2023;2(169):148-158.

58. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка впливу пестицидів різних хімічних класів на нітрифікуючу активність ґрунту. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 15 березня 2023 р.). Київ; 2023, с. 112-113.

59. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка міграції нових пестицидів з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря. Вісник Вінницького національного медичного університету. 2023;1(27):144-149.

60. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічне нормування у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини:

матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 13 березня 2024 р.). Київ; 2024, с. 122-123.

61. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Особливості вертикальної міграції нових пестицидів з різних хімічних класів в системі «грунт – підземні води». Theoretical and scientific bases of development of scientific thought: V Міжнар. наук. конф. (Рим, 16-19 лютого 2021 р.). Рим, Італія; 2021, с. 314-319.

62. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Порівняльна гігієнічна оцінка міграції нових пестицидів в системі «грунт – суміжні середовища». В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 16 березня 2022 р.). Київ; 2022, с. 102-103.

63. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Гігієнічна оцінка транслокації нових пестицидів в системі «грунт – рослина». Вісник медичних і біологічних досліджень. 2022;4(14):28-34. doi: <https://doi.org/10.11603/bmbr.2706-6290.2022.4.13261>

64. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Наукове обґрунтування медико-санітарного нормативу у ґрунті нових стійких пестицидів – представників різних хімічних класів. Довкілля та здоров'я. 2024;1(110):57-65. doi: <https://doi.org/10.32402/dovkil2024.01.057>

65. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Порівняльна гігієнічна оцінка транслокації стійких фунгіцидів з ґрунту у сільськогосподарські рослини. В: М'ясоєдов ВВ, Коробчанський ВО, Щербань МГ, Герасименко ОІ, редактори. Профілактична медицина України: проблеми та способи їх вирішення: матеріали наук.-практ. конф., присвяченої 150-річному ювілею кафедри гігієни та екології № 1 Харківського національного медичного університету (Харків, 16 жовтня 2023 р.). Харків: ХНМУ; 2023, с. 47-50.

66. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Ткаченко П. Прогнозування провідної ланки міграції та оцінка потенційної небезпечності для довкілля та здоров'я людини підфлуметофену та біциклопірону. Multidisciplinary research: тези доп. XIV Міжнар. наук.-практ. конф. (Більбао, 21-24 грудня 2020 р.). Більбао, Іспанія; 2020, с. 208-212.

67. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Шкіндер ТА. Оцінка ризику для здоров'я населення амікарбазону як потенційного забруднювача ґрунтових та поверхневих вододжерел в ґрунтово-кліматичних умовах України. Multidisziplinäre forschung: perspektiven, probleme und muster: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» за матеріалами I Міжнародної наук.-практ. конф. (Відень, 9 квітня 2021 р.). Відень; 2021, с. 99-103. doi: <https://doi.org/10.36074/logos-09.04.2021.v2.30>

68. Коршун ММ, Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ. Оцінка небезпеки для людини через контамінацію харчових продуктів сучасними пестицидами – амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном. Science of XXI century: development, main theories and achievements: зб. наук. праць «SCIENTIA» з доп. VI Міжнародної наук.-теорет. конф. (Гельсінкі, 28 червня 2024 р.). Гельсінкі, Республіка Фінляндія; 2024, с. 80-82.

69. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка міграції стійких пестицидів різних хімічних класів у системі «ґрунт – повітря». В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. з міжнар. участю (дев'ятнадцяті марзеєвські читання). Київ; 2023;23:143-144.

70. Коршун ОМ. Еколого-гігієнічне обґрунтування регламентів безпечного застосування сучасних хімічних засобів захисту яблуневих садів [автореферат]. Київ: Інститут гігієни та медичної екології ім. ОМ Марзеєва АМН України; 2008. 20 с.

71. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підіфлуметофену (адепідину®) в капусті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1709-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212.

72. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підіфлуметофену (адепідину®) в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1685-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212.

73. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підіфлуметофену (адепідину®) у воді методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1686-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212.

74. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підіфлуметофену (адепідину®) у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1687-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212.

75. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1528-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246.

76. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону у воді методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1529-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246.

77. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1530-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246.

78. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарбазону (як суми амікарбазону та його метаболітів) в зерні кукурудзи методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1527-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246.

79. Кундієв ЮІ, Кірсенко ВВ, Яструб ТО, Карпенко ВМ, Коваленко ВФ. Гігієнічна оцінка умов праці про застосуванні пестицидів в Україні на сучасному етапі. Збірник «Гігієна праці». Київ; 2003;1(34):84-97.

80. Курдиш ІА. Роль мікроорганізмів у відтворенні родючості ґрунтів. Сільськогосподарська мікробіологія. 2009;9:7-32.

81. Лекція № 10. Роль мікроорганізмів у кругообігу речовин. Трансформація азотовмісних речовин. Запоріжжя: Запорізький національний університет [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: https://moodle.znu.edu.ua/pluginfile.php/294858/mod_resource/content/2/%D0%9B%D0%B5%D0%BA%D1%86%D1%96%D1%8F%20%D0%95%D0%9C%2010.pdf

82. Лотоцька-Дудик УБ, Бомба МЯ. Екологічні наслідки забруднення ґрунтів, спричинених агресією рф проти України. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю. (Київ, 13 березня 2024 р.). Київ; 2024, с. 137-138.

83. Мартіянова ЮВ. Прогнозування провідної ланки міграції пестицидів різних хімічних класів. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 17 березня 2021 р.). Київ; 2021. 126 с.

84. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Гігієнічна оцінка потенційної небезпеки забруднення підфлуметофеном підземних та поверхневих водойм. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 11 березня 2020 р.). Київ; 2020, с. 121-122.

85. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Експериментальне вивчення міграції нового гербіцида амікарбазона в системі «ґрунт – підземні води». Охорона та захист здоров'я людини в умовах сьогодення: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 6-7 листопада 2020 р.). Київ: «Київський медичний науковий центр»; 2020, с. 65-68.

86. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Оцінка потенційного ризику для здоров'я населення міграції амікарбазону в системі «ґрунт-підземні води». Медична наука та

практика: виклики і сьогодення: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 21-22 серпня 2020 р.). Львів: ГО «Львівська медична спільнота»; 2020, с. 53-55.

87. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Порівняльна оцінка потенційної небезпеки для здоров'я населення забруднення ґрунтових та поверхневих вод пестицидами різних хімічних класів. Медичні та фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень: матеріали міжнар. наук.-практ. конф. (Одеса, 16-17 жовтня 2020 р.). Одеса: ГО «Південна фундація медицини»; 2020, с. 48-54.

88. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Прогноз лімітуючої ланки міграції амікарбазону у системі «ґрунт-суміжні середовища». Актуальні питання розвитку медичних наук у ХХІ ст.: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 22-23 травня 2020 р.). Львів: ГО «Львівська медична спільнота»; 2020, с. 94-96.

89. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Прогнозування ступеню небезпечності забруднення ґрунту, підземних та поверхневих вододжерел пестицидами з класів триазолонів, трикетонів та карбоксамідів залежно від ґрунтового-кліматичних умов. Український науковий медичний молодіжний журнал. 2021;124(2):77-88. DOI: [https://doi.org/10.32345/USMYJ.2\(124\).2021.77-882](https://doi.org/10.32345/USMYJ.2(124).2021.77-882)

90. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Гігієнічна оцінка впливу пестицидів з класів трикетонів та карбоксамідів на нітрифікуючу активність чорнозему вилуженого. Вісник проблем біології і медицини. 2022;1(163):107-112. DOI: <https://doi.org/10.29254/2077-4214-2022-1-163-107-112>

91. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Оцінка екотоксикологічної небезпечності три кетонового гербіциду біциклопірону. Scientific practice: modern and classical research methods: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» з матеріалами II Міжнар. наук.-практ. конф. (Бостон, 15 жовтня 2021 р.). Бостон, США; 2021, с. 163-165.

92. Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ, Гаркавий СІ. Гігієнічна оцінка транслокації з ґрунту у сільськогосподарські рослини стійких гербіцидів різних хімічних класів. В: М'ясоєдов ВВ, Коробчанський ВО, Щербань МГ, Герасименко ОІ, редактори. Профілактична медицина України: проблеми та способи їх

вирішення: матеріали наук.-практ. конф., присвяченої 150-річному ювілею кафедри гігієни та екології № 1 Харківського національного медичного університету (Харків, 16 жовтня 2023 року). Харків: ХНМУ; 2023, с. 59-61.

93. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ, Коршун ОМ, Ліпавська АО. Гігієнічна оцінка небезпечності забруднення ґрунту сучасними пестицидами – амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном. Theoretical and practical aspects of modern scientific research: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» з матеріалами IV Міжнародної наук.-практ. конф. (Сеул, 21 червня 2024 р.). Сеул - Вінниця; 2024, с. 234-237.

94. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ, Ліпавська АО Коршун ММ. Дослідження міграції сучасних пестицидів амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту до ґрунтових вод (результати експериментальних досліджень). Український журнал сучасних проблем токсикології. 2024;1(96):19-36. doi: <https://doi.org/10.33273/2663-4570-2024-96-1-19-36>

95. Мельник ОП, Кузьмін ОВ, Кійко ВВ. Харчова токсикологія: навч. посіб. Херсон: Олді+; 2022. 180 с.

96. Методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Укрмедпатентінформ, № 131-2005. Київ; 2005. 2 с.

97. Мілохов ДС, Коршун ОМ, Ліпавська АО, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення біциклопірону у воді методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1745-2021. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.09.2021 року № 576.

98. Мілохов ДС, Коршун ОМ, Ліпавська АО, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення біциклопірону в ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1742-2021. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.09.2021 року № 576.

99. Мілохов ДС, Коршун ОМ, Ліпавська АО, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення біциклопірону в зерні кукурудзи методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1743-2021. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.09.2021 року № 576.

100. Мілохов ДС, Коршун ОМ, Ліпавська АО, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення біциклопірону в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1744-2021. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.09.2021 року № 576.

101. Мойш НІ. Грунтознавство: курс лекцій. Ужгород: Гражда; 2011. 368 с.

102. Наземцева ЯО, Лазненко ДО. Моделювання міграції пестицидів у ґрунтах від джерел постійного забруднення. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2013;4/10(64):12-15.

103. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2020 році. Міністерство розвитку громад та територій України. Київ; 2021 [цитовано 28 вересня 2024]. 385 с. Доступно на: <https://mtu.gov.ua/content/nacionalna-dopovid-pro-yakist-pitnoi-vodi-ta-stan-pitnogo-vodopostachannya-v-ukraini.html>

104. Омельчук СТ. Гігієна застосування пестицидів та агроїмікатів на територіях, що зазнали радіоактивного забруднення, та у зонах надзвичайних екологічних ситуацій [автореферат]. Київ: НМУ ім. ОО Богомольця; 2001. 35 с.

105. Опубліковано статистику використання ЗЗР в Україні та світі. СуперАгроном [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://superagronom.com/news/13330-opublikovano-statistiku-vikoristannya-zzr-v-ukrayini-ta-sviti#>

106. Осокіна НІ. Процеси міграції пестицидів і поведження з пестицидами у геологічному середовищі. Мінеральні ресурси України. 2022;2:42-46. doi: <https://doi.org/10.31996/mru.2022.2.42-46>

107. Пельо ІМ, Бардов ВГ, Вавріневич ОП, Омельчук СТ, Антоненко АМ. Токсиколого-гігієнічна оцінка бакових сумішей пестицидів та встановлення їх лімітуючих компонентів для оптимізації санітарного нагляду. Медична наука України. 2015;11(3-4):99-107.

108. Пестициди і агрохімікати. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності: ДСП 8.8.1.2.002-98. МОЗ України. Київ; 1998 р. [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va002282-98#Text>

109. Пестициди. Безпечне застосування у фермерській практиці. Збірник «Вимоги та настанови». Проект USAID «Підтримка аграрного і сільського розвитку» [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: https://agro.dn.gov.ua/wp-content/uploads/2019/04/usaidd_pestytsydy-pamiatka_a5_final.pdf

110. Писаренко ВМ, Писаренко ПВ, Писаренко ВВ. Агроекологія. Полтава: РВВ ПДАА; 2007. 227 с.

111. Про визначення референс-методик, що використовуються для контролю державних медико-санітарних нормативів (параметрів безпечності) під час здійснення державного нагляду (контролю), Наказ МОЗ України № 1442 від 10.08.2023 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1490-23#Text>

112. Про внесення змін до Гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів, Наказ МОЗ України № 1276 від 28.05.2020 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0567-20#Text>

113. Про затвердження Державних медико-санітарних нормативів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів, Наказ МОЗ України № 55 від 02.02.2016 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0207-16#Text>

114. Про затвердження Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною»: ДСанПін 2.2.4-171-10, Наказ МОЗ України № 400 від 12.05.2010 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>

115. Про затвердження Змін до Гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів, Наказ МОЗ України № 961 від 18.05.2021 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0745-21#Text>

116. Про затвердження Змін до Гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів, Наказ МОЗ України № 1363 від

20.07.20180 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0937-18#n2>

117. Про затвердження наборів продуктів харчування, наборів непродовольчих товарів та наборів послуг для основних соціальних і демографічних груп населення, Постанова Кабінету Міністрів України № 780 від 11.10.2016 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/780-2016-%D0%BF#Text>

118. Про пестициди і агрохімікат, Закон України № 86/95-ВР від 02.03.1995 [цитовано 28 верес. 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/86/95-вр>

119. Про систему громадського здоров'я, Закон України № 2573-ІХ від 06.09.2022 [Редакція від 11.02.2024] [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2573-20#Text>

120. Про схвалення Водної стратегії України на період до 2050 року, Розпорядження Кабінету Міністрів України № 1134-р від 09.12.2022 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1134-2022-%D1%80#Text>

121. Проданчук МГ, Жмілько ПГ, Недопитанська НМ. Основні проблеми токсикології пестицидів і агрохімікатів та їх регламентації в об'єктах навколишнього середовища (огляд літератури та власних досліджень). Журнал АМН України. 2005;11(4)753-774.

122. Проданчук МГ, Лепьошкін ІВ, Кравчук ОП, Гринько АП, Величко МВ, Бабяк МВ та ін. Нормативно-правове регулювання досліджень пестицидів в умовах глобалізації світової економіки: міжнародний досвід. Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. 2018;2-3:85-91.

123. Проданчук МГ, Лепьошкін ІВ, Кравчук ОП, Гринько АП, Величко МВ, Бабяк МВ, та ін. Регламентація польових токсиколого-біологічних випробувань пестицидів на прикладі країн Європейського Союзу. Виклики для України. (Огляд нормативно-правових та науково-методичних документів). Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. 2018;2-3:5-12.

124. Проданчук МГ, Сергєєв СГ, Лепьошкін ІВ, Кравчук ОП, Медведєв ВІ, Гринько АП, та ін. Аналіз реєстраційних вимог до охорони професійного та громадського здоров'я при застосуванні засобів захисту рослин в ЄС і Україні (огляд нормативно-правових та науково-методичних документів). Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. 2015;(3):5-13.

125. Руда ТВ, Коршун ММ. Прогнозування небезпечності забруднення ґрунту та підземних вод при застосуванні пестицидів різних класів для захисту олійних культур в ґрунтово-кліматичних умовах України. Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. 2017;1-2(77-78):109-119.

126. Руда ТВ, Коршун ММ, Дема ОВ. Гігієнічна оцінка впливу фунгіциду дімоксистробіну на процеси самоочищення ґрунту. Гігієна населених місць. 2015;65:79-85.

127. Сергєєв СГ, Гринько АП, Лепьошкін ІВ, Колонтаєва НВ. Індикаторні критерії та прогноз небезпеки забруднення підземних вод гербіцидами на основі ефірів кислот. Український журнал сучасних проблем токсикології. 2010;2-3(49-50):76-79.

128. Сергєєв СГ, Кравчук ОП, Гринько АП, Яструб ТО, Лисавський ВГ. Удосконалення методології досліджень та оцінки інгаляційного і дермального впливу хімічних засобів захисту рослин. Частина II. Український журнал сучасних проблем токсикології. 2023;2(95):42-64. doi: <https://doi.org/10.33273/2663-4570-2023-95-2-42-65>

129. Ситник КМ, Багнюк ВМ. Стан ґрунтів і майбутнє людства. Вісник НАН України. 2008;8:3-27.

130. Сплодитель А, Голубцов О, Чумаченко С, Сорокіна Л. Забруднення земель внаслідок агресії Росії проти України. Київ: ГО «Центр екологічних ініціатив «Екодія»; 2023 [цитовано 28 вересня 2024]. 154 с. Доступно на: <https://ecoaction.org.ua/wp-content/uploads/2023/03/zabrudnennia-zemel-vid-rosii1.pdf>

131. Станкевич СВ, Положенець ВМ, Кабанець ВМ, Немерицька ЛВ, Журавська ІА. Засоби захисту рослин від шкідливих організмів. Житомир: Видавництво Рута; 2023. 428 с.

132. Строкаль ВП, Бережнюк ЄМ, Наумовська ОІ, Вагалюк ЛВ, Лади́ка ММ, Сербенюк ГА, та ін. Вплив російської агресії на стан природних ресурсів України. Київ: НУБіП України; 2023. 222 с.

133. Ткаченко ІВ, Антоненко АМ, Бардов ВГ. Гігієнічна оцінка змін асортименту та обсягів застосування пестицидів у сільському господарстві України з 2015 по 2019. *Medical Science of Ukraine*. 2019;15(3-4):64-68.

134. Ткаченко ІВ, Антоненко АМ, Бардов ВГ, Омельчук СТ. Гігієнічна оцінка персистентності спіромезифену та абамектину в ґрунті. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 15 березня 2023 р.). Київ; 2023, с.193-194.

135. Ткаченко ІВ, Антоненко АМ, Бардов ВГ, Омельчук СТ. Порівняльна оцінка та аналіз асортименту і обсягів застосування пестицидів в різних країнах світу. *Медична наука України*. 2021;17(4):95-101. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.4.2021.14>

136. Фурдичко ОІ, Дребот ОІ, Дем'янюк ОС, Ткач ЄД, Бунас АА. Екологія агросфери. Київ: ДІА; 2022. 336 с.

137. Циганенко ОІ, Першогоуба ЯВ, Захарова НМ, Авраменко ЛМ, Складарова НА, Оксамитна ЛФ. Органічне землеробство, як шлях покращення здоров'я населення через продукти здорового харчування. *Гігієна населених місць*. 2019;69:181–185. doi: <https://doi.org/10.32402/hygiene2019.69.181>

138. Чені Йін, Ванек В, Козловський О. Підживлення азотом: специфіка та застосування. *SOILTEQ*. 2018 [цитовано 28 вересня 2024]. Доступно на: <https://www.soilteq.eu/uk/blog-uk/pidzhivlennya-azotom-specifika-ta-zastosuvannya/>

139. Чиняк А, Приходько МВ. Розподіл температур повітря і опадів по території України. *Збірник наукових праць студентів географічного факультету*. Ужгород; 2020. с. 116-120.

140. Чміль ВД. До проблеми вивчення долі діючих речовин засобів захисту рослин у ґрунті. *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки*. 2016;2(74):32-44.

141. Чміль ВД. До проблеми оцінки результатів польових випробувань засобів захисту рослин (пестицидів) в Україні в аспекті їх безпеки для здоров'я людини, тварин і навколишнього середовища відповідно до нормативів Європейського союзу (ЄС) і Організації економічного співробітництва і розвитку (ОЕСР). Український журнал сучасних проблем токсикології. 2019;1:5-25.

142. Чміль ВД, Петрашенко ГІ. До проблеми вивчення поведінки діючих речовин засобів захисту рослин у поверхневих і підземних водах в Україні відповідно до нормативів Європейського Союзу (ЄС). Український журнал сучасних проблем токсикології. 2021;2(91):63-78.

143. Яструб АМ. Оцінка ризику комбінованого впливу пестицидів на здоров'я людини при їх надходженні до організму з харчовими продуктами рослинного походження : дис. ... д-ра філософії (PhD) за спеціальністю 222 «Медицина», галузь знань 22 «Охорона здоров'я». Київ; 2023. 302 с.

144. Amicarbazone: HED Human Health Risk Assessment for New Food Use. Herbicide on Field Corn. United States Environmental Protection Agency. 2005. 86 p. [cited 2024 June 07]. Available from: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-114004%20Amicarbazone_10-Aug-05_a.pdf

145. Antonenko AM, Vavrinevych OP, Omelchuk ST. et al. Improvement of the monitoring system in the environment of pesticides affecting thyroid gland. Environment & Health. 2019;4:13-17.

146. Blagaia AV, Kondratiuk MV, Omelchuk ST. et al. Comparative hygienic assessment of pesticides behavior in soil in intensive grain farming technologies. Wiadomości Lekarskie. 2020;73(10):2175-2180. doi: <https://doi.org/10.36740/WLek202010113>

147. Boedeker W, Watts M, Clausing P. et al. The global distribution of acute unintentional pesticide poisoning: estimations based on a systematic review. BMC Public Health. 2020;20:1875. doi: <http://dx.doi.org/10.1186/s12889-020-09939-0>

148. Capel PD, Larson SJ, Winterstein TA. The behaviour of thirty-nine pesticides in surface waters as a function of scale. Hydrological Processes. 2001;15(7):1251-1269.

149. Chaudhary S, Kanwar RK, Sehgal A. et al. Progress on *Azadirachta indica* based biopesticides in replacing synthetic toxic pesticides. *Front. Plant Sci.* 2017;8(610):1-13. doi: <http://dx.doi.org/10.3389/fpls.2017.00610>

150. Chmil VD, Petrashenko HI. To the issue of studying plant protection products active substances behavior inside the surface and ground water in Ukraine according to the European Union (EU) regulations. *Ukrainian journal of modern problems of toxicology.* 2021;2(91):63-78. doi: <http://dx.doi.org/10.33273/2663-4570-2021-91-2-63-78>

151. Classification of hazards to the terrestrial environment. A review. Draft report to the UN sub-committee of experts on the GHS: terrestrial environmental hazards. Document ENV/JM/HCL(2008)3, OECD. Paris; 2008. 42 p.

152. Draft Assessment Report. Evaluation of Active Substances. Pydiflumetofen. Volume 1. Great Britain; 2023 [cited 2024 June 07]. 265 p. Available from: https://consultations.hse.gov.uk/crd-ppp/ppp-nas-004-dar/user_uploads/pydiflumetofen_dar_01_volume_1_sept_ecp_sanitised.pdf

153. EFSA Guidance Document for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of active substances of plant protection products and transformation products of these active substances in soil. *EFSA Journal.* 2014;12(5):3662. [cited 2024 June 07]. Available from: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2014.3662>

154. European Commission. Pydiflumetofen. Volume 1. European Commission. 2019. 197 p. [cited 2024 June 07]. Available from: <https://echa.europa.eu/documents/10162/4d8943f7-5028-4c59-7421-8938ff1ef9c3>

155. Fang JQ. Statistical methods for biomedical research. World Scientific. 2021:1160. doi: <https://doi.org/10.1142/12060>

156. FAO and WHO. Pesticide residues in food 2018 – Report 2018 – Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. FAO Plant Production and Protection Paper no. 234. Rome; 2019. 668 p.

157. Finizio A, Villa S. Environmental risk assessment for pesticides: A tool for decision making. *Environmental Impact Assessment Review.* 2002;22(3):235-248. doi: [https://doi.org/10.1016/S0195-9255\(02\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S0195-9255(02)00002-1)

158. Gavrilescu M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Engineering in Life Sciences*. 2005;5(6):497-526. doi: 10.1002/elsc.200520098

159. Globally harmonized system of classification and labeling of chemicals (GHS). Fourth revised edition. United Nations, New York and Geneva; 2011. 694 p. [cited 2023 June 26]. Available from: https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/English/ST-SG-AC10-30-Rev4e.pdf

160. Gustafson DI. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1989;8:339-357. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620080411>

160. Health and Safety. Carcinogens – The University of Nottingham [cited 2023 June 26]. Available from: <https://www.nottingham.ac.uk/safety/policies-and-guidance/hazardous-substances/carcinogens/carcinogens.aspx#:~:text=Category>

162. Holvoet KMA, Seuntjens P, Vanrolleghem PA. Monitoring and modelling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecological modelling*. Elsevier. 2007;209(1):53-64.

163. Kerle EA, Jenkins JJ, Vogue PA. Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. Report EM8561-E. Oregon State University Extension Services; 2007. 8 p.

164. Korshun MM, Martiianova YuV, Ghorbachevskiyi RV. Calculation and hygienic estimation of potential pollution of water supply sources by bicyclopyrone. *New trends and unresolved issues of preventive and clinical medicine: International scientific and practical conference*; 2020 September 25-26; Lublin, Poland; 2020, p. 190-194.

165. Korshun MM, Martiianova YuV, Korshun OM. Ecotoxicological hazard assessment of triazolone herbicide amicarbasone. *Débats scientifiques et orientations prospectives du développement scientifique: II International scientific and practical conference*, 2021 Octobre 1. Paris, FRA; 2021, p. 47-49.

166. Korshun MM, Martiianova YuV, Korshun OM. Risk assesment of new pesticides to public health as potential contaminants of underground and surface water sources. *Wiadomości Lekarskie*. 2022;75(7):1718-1723. doi: <https://doi.org/10.36740/WLek202207120>

167. Kruć-Fijałkowska R, Dragon K, Drożdżyński D, Górski J. Seasonal variation of pesticides in surface water and drinking water wells in the annual cycle in western Poland, and potential health risk assessment. *Scientific Reports*. 2022;12(3317):12. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07385-z>

168. Malhat FM. Bicyclopyrone (295). Central Agricultural pesticides Laboratory. Giza, Egypt; 2017 [cited 2024 June 07]. 219 p. URL: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2017/BICYCLOPYRONE__295_.pdf

169. Martiianova YuV, Korshun OM, Korshun MM. Risk assessment for human health by bicyclopyrone as a potential pollutant of groundwater and surface waters in soil and climatic conditions of Ukraine. *Science in the environment of rapid changes: Scientific collection «InterConf» with the proceedings of the 1st International scientific and practical conference*; 2022 September 6-8; Brussels, Belgium; 2022;123:200-207.

170. Marvin J. Levine. *Pesticides: A Toxic Time Bomb in Our Midst*. Westport, Connecticut, London; 2007;1:256.

171. Occupational and residential exposure. Risk assessment for the uses of amicarbazone on field corn (including corn grown for silage). United States Environmental Protection Agency. 2005. p. 9. [cited 2024 June 07]. Available from: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-114004%20Amicarbazone_20-Jun-05_a.pdf

172. Omelchuk ST, Syrota AI, Blagaia AV. The need for improvement of fungicides residual quantities control methods in the conditions of the domestic regulatory base harmonization. *Wiadomości Lekarskie*. 2022;75(10):2455-2461. doi: <https://doi.org/10.36740/WLek202210126>

173. Papa E, Castiglioni S, Gramatica P, et al. Screening the leaching tendency of pesticides applied in Amu Darya Basin (Uzbekistan). *Water Research*. 2004;38:3485-3494. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.053>

174. Pérez-Lucas G, Vela N, Aatik ElA, Navarro S. Environmental risk of groundwater pollution by pesticide leaching through the soil profile. *Pesticides-use and*

misuse and their impact in the environment. 2018. 28 p. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.82418>

175. Pesticide Atlas. Facts and figures about toxic chemicals in agriculture. Heinrich-Böll-Stiftung & others. 2022. 60 p. [cited 2024 June 07]. Available from: https://www.pan-europe.info/sites/pan-europe.info/files/public/resources/reports/PesticideAtlas2022_Web_20221010.pdf

176. Pesticides: Science and Policy. U.S. Environmental Protection Agency. 2016. [cited 2024 June 07]. Available from: <https://archive.epa.gov/oppefed1/web/html/index-5.html#scigrow>

177. PPDB: Pesticide Properties Data Base [Интернет]. Amicarbazone. University of Hertfordshire. [cited 2024 June 07]. Available from: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1159.htm>

178. PPDB: Pesticide Properties Data Base [Интернет]. Bicyclopyrone. University of Hertfordshire. [cited 2024 June 07]. Available from: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1652.htm>

179. PPDB: Pesticide Properties Data Base [Интернет]. Pydiflumentonfen. University of Hertfordshire. [cited 2024 June 07]. Available from: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/3086.htm>

180. PPDB: Pesticide Properties Data Base [Интернет]. University of Hertfordshire. [cited 2024 June 07]. Available from: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>

181. Public release summary on the evaluation of pydiflumetofen in the product Miravis Fungicide. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. 2018 [cited 2024 June 07]. 58 p. Available from: https://www.apvma.gov.au/sites/default/files/publication/29011-pydiflumetofen_draft_prs-final_.pdf

182. Public release summary on the evaluation of the new active bicyclopyrone in the product Talinor Herbicide. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. 2017 [cited 2024 June 07]. 62 p. Available from: <https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/26736-prs-bicyclopyrone-talinor-herbicide.pdf>

183. Public release summary on the evaluation of the new product Amitron 700WG Herbicide. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. 2018 [cited 2024

June 07]. 46 p. Available from: file:///C:/Users/pc/Downloads/29506-amitron_700wg_herbicide_prs.pdf

184. Pydiflumetofen. Department of agriculture. 2018 [cited 2024 June 07]. 2 p. Available from: <https://www.mda.state.mn.us/sites/default/files/inline-files/Pydiflumetofen.pdf>

185. Rathore HS, Nollet LML, editors. Pesticides. Evaluation of environmental pollution. London, New York; 2012. 662 p. doi: <https://doi.org/10.1201/b11864>

186. Rose CE, Coupe RH, Capel PD, Webb RM. Holistic assessment of occurrence and fate of metolachlor within environmental compartments of agricultural watersheds. *Science of the Total Environment*. 2018;612:708-719.

187. Samanta P, Mondal NK, Gupta S, Mandal S, Chosh AR. Health effects of pesticides on agricultural workers. *Science and Culture*. 2023;89(3-4):77-83. doi: [10.36094/sc.v89.2023.Health_Effects_of_Pesticides_on_Agricultural.Samanta.77](https://doi.org/10.36094/sc.v89.2023.Health_Effects_of_Pesticides_on_Agricultural.Samanta.77)

188. Sanyal S, Law A, Law S. Chronic pesticide exposure and consequential keratectasia & corneal neovascularisation/ *Experimental Eye Research*. 2017;164:1-7. doi: <https://doi.org/10.1016/j.exer.2017.08.002>

189. Silver WL, Perez T, Mayer A, Jones AR. The role of soil in the contribution of food and feed. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. 2021;376(20200181):1-15. doi: <https://doi.org/10.1098/rstb.2020.0181>

190. Spadotto CA, Screening method for assessing pesticide leaching potential. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. 2002;12:69-78. doi: <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v12i0.3151>

191. Test № 207: Earthworm, acute toxicity tests / OECD Guidelines for the testing of chemicals, Section 2. Paris; 1984. 9 p. doi: <https://doi.org/10.1787/20745761>

192. Test № 423. Acute oral toxicity – Acute toxic class method / OECD Guidelines for the testing of chemicals, Section 2. Paris; 2001. 14 p. doi: <https://doi.org/10.1787/9789264071001-en>

193. Test № 509: Crop Field Trial / OECD Guidelines for the testing of chemicals, Section 5. Paris; 2021. 44 p. doi: <https://doi.org/10.1787/9789264076457-en>

194. The University of Hertfordshire Agricultural Substances Databases - Background and Support Information. University of Hertfordshire. Version: 2023. [cited 2024 June 07]. Available from: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/docs/Background_and_Support.pdf

195. Timme G, Frehse H. Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behaviour of pesticide residues. 1. Pflanzenschutz-Nachr Bayer. 1980;33(1):47-60.

196. Timme G, Frehse H, Laska V. Statistical interpretation and graphic representation on the degradational behaviour of pesticide residues. II. Pflanzenschutz-Nachr Bayer. 1986;39(2):187-203.

197. Topping CJ, Aldrich A, Berny P. Overhaul environmental risk assessment for pesticides. *Science*. 2020;367(6476):360-363. doi: <https://doi.org/10.1126/science.aay1144>

198. Turner JA, editor. The pesticide manual: a world compendium. British Crop Production Council. Aldershot, Hampshire; 2021[cited 2024 June 07]. 1407 p. Available from: <https://search.worldcat.org/title/The-pesticide-manual--a-world-compendium/oclc/1181143963>

199. Vogue PA, Kerle EA, Jenkins JJ. OSU Extension Pesticide Properties Database. National pesticide information centr. 1994 [cited 2024 June 07]. Available from: <http://npic.orst.edu/ingred/ppdmmove.htm>

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Гігієнічна оцінка потенційного ризику для здоров'я населення забруднення ґрунтових вод та поверхневих водойм пестицидами різних хімічних класів. Медичні перспективи. 2022;27(3):149-156. doi: <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2022.3.265963> *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення дослідження, підготовка статті до друку) (проіндексовано Scopus, Emerging Sources Citation Index (Web of Science)).*

2. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Еколого-гігієнічна оцінка нових пестицидів для хімічного захисту зернових злакових культур. Медична наука України. 2021;17(3):85-92. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2021.09> *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення дослідження, підготовка статті до друку).*

3. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка міграції нових пестицидів з ґрунту у приземний шар атмосферного повітря. Вісник Вінницького національного медичного університету. 2023;1(27):144-149. doi: [https://doi.org/10.31393/reports-vnmedical-2023-27\(1\)-26](https://doi.org/10.31393/reports-vnmedical-2023-27(1)-26) *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, підготовлено статтю до друку).*

4. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Гігієнічна оцінка транслокації нових пестицидів в системі «ґрунт – рослина». Вісник медичних і біологічних досліджень. 2022;4(14):28-34. doi: <https://doi.org/10.11603/bmbr.2706-6290.2022.4.13261> *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, підготовлено статтю до друку).*

5. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Наукове обґрунтування медико-санітарного нормативу у ґрунті нових стійких пестицидів – представників різних хімічних класів. Довкілля та здоров'я. 2024;1:57-65. doi: <https://doi.org/10.32402/dovkil2024.01.057> *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, підготовлено статтю до друку).*

6. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Прогнозування ступеню небезпечності забруднення ґрунту, підземних та поверхневих вододжерел пестицидами з класів тріазолонів, трикетонів та карбоксамідів залежно від ґрунтово-кліматичних умов. Український науковий медичний молодіжний журнал. 2021;124(2):77-88. doi: [https://doi.org/10.32345/USMYJ.2\(124\).2021.77-882](https://doi.org/10.32345/USMYJ.2(124).2021.77-882) *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, проведення дослідження, підготовка статті до друку).*

7. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Гігієнічна оцінка впливу пестицидів з класів трикетонів та карбоксамідів на нітрифікуючу активність чорнозему вилуженого. Вісник проблем біології і медицини. 2022;1(163):107-112. doi: <https://doi.org/10.29254/2077-4214-2022-1-163-107-112> *(Здобувачем здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, підготовлено статтю до друку).*

8. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ, Ліпавська АО, Коршун ММ. Дослідження міграції сучасних пестицидів амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту до ґрунтових вод (результати експериментальних досліджень). Український журнал сучасних проблем токсикології. 2024;1:19-36. doi: <https://doi.org/10.33273/2663-4570-2024-96-1-19-36> *(Здобувачем здійснено аналіз літератури, планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка, підготовлено статтю до друку).*

9. Korshun MM, Martiianova YuV, Korshun OM. Risk assessment of new pesticides to public health as potential contaminants of underground and surface water sources. Wiadomości Lekarskie. 2022;75(7):1718-1723. doi: <https://doi.org/10.36740/WLek202207120> *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних, дослідження, статистичний аналіз, підготовлено статтю до друку (Здобувачем*

здійснено аналіз даних літератури, планування та проведення дослідження, статистичний аналіз результатів натурного експерименту, підготовка статті до друку) (проіндексовано Scopus).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

10. Гаркавий СІ, Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Київ; 2022. 7 с. *(Здобувачем проведено вивчення проблеми, участь у написанні інформаційного листа, підготовка роботи до друку).*

11. Гаркавий СІ, Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Київ; 2022. 8 с. *(Здобувачем проведено вивчення проблеми, участь у написанні інформаційного листа, підготовка роботи до друку).*

12. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ. Оцінка небезпечності для здоров'я населення України амікарбазону, біциклопірону та підіфлумтофену в системі «ґрунт – вода». В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. (сімнадцяті марзеєвські читання). Київ; 2021;21:215-218. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

13. Коршун ММ, Гаркавий СІ, Мартіянова ЮВ. Удосконалення прогнозування безпечних для організму людини рівнів залишкових кількостей пестицидів у ґрунті. В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. з міжнародною участю (вісімнадцяті марзеєвські читання). Київ; 2022;22:221-223. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, участь у написанні тез).*

14. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка впливу пестицидів різних хімічних класів на нітрифікуючу активність ґрунту. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини:

матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 15 березня 2023 р.). Київ; 2023, с. 112-113. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

15. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Гігієнічне нормування у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 13 березня 2024 р.). Київ; 2024, с. 122-123. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

16. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Особливості вертикальної міграції нових пестицидів з різних хімічних класів в системі «ґрунт – підземні води». Theoretical and scientific bases of development of scientific thought: V Міжнар. наук. конф. (Рим, 16-19 лютого 2021 р.). Рим, Італія; 2021, с. 314-319. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

17. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ. Порівняльна гігієнічна оцінка міграції нових пестицидів в системі «ґрунт – суміжні середовища». В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 16 березня 2022 р.). Київ; 2022, с. 102-103. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

18. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Порівняльна гігієнічна оцінка транслокації стійких фунгіцидів з ґрунту у сільськогосподарські рослини. В: М'ясоєдов ВВ, Коробчанський ВО, Щербань МГ, Герасименко ОІ, редактори. Профілактична медицина України: проблеми та способи їх вирішення: матеріали наук.-практ. конф., присвяченої 150-річному ювілею кафедри гігієни та екології № 1 Харківського національного медичного університету (Харків, 16 жовтня 2023 р.). Харків: ХНМУ; 2023, с. 47-50. *(Здобувачем здійснено планування та проведення*

експериментальних досліджень транслокації підіфлуметофену, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).

19. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Ткаченко П. Прогнозування провідної ланки міграції та оцінка потенційної небезпечності для довкілля та здоров'я людини підіфлуметофену та біциклопірону. Multidisciplinary research: доп. XIV Міжнар. наук.-практ. конф. (Більбао, 21-24 грудня 2020 р.). Більбао, Іспанія; 2020, с. 208-212. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, участь у написанні тез).*

20. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Шкіндер ТА. Оцінка ризику для здоров'я населення амікарбазону як потенційного забруднювача ґрунтових та поверхневих вододжерел в ґрунтово-кліматичних умовах України. Multidisziplinäre forschung: perspektiven, probleme und muster: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» за матеріалами I Міжнародної наук.-практ. конф. (Відень, 9 квітня 2021 р.). Відень; 2021, с. 99-103. doi: <https://doi.org/10.36074/logos-09.04.2021.v2.30> *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, статистичний аналіз результатів натурного експерименту, участь у написанні тез).*

21. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ, Горбачевський РВ. Гігієнічна оцінка міграції стійких пестицидів різних хімічних класів у системі «ґрунт – повітря». В: Сердюк АМ, редактор. Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України: зб. тез доп. наук.-практ. конф. з міжнар. участю (дев'ятнадцяті марзєєвські читання). Київ; 2023;23:143-144. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

22. Мартіянова ЮВ. Прогнозування провідної ланки міграції пестицидів різних хімічних класів. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 17 березня 2021 р.). Київ; 2021, с. 126. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

23. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Гігієнічна оцінка потенційної небезпеки забруднення підфлуметофеном підземних та поверхневих вод. В: Омельчук СТ, редактор. Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини: матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (Київ, 11 березня 2020 р.). Київ; 2020, с. 121-122. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

24. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Експериментальне вивчення міграції нового гербіцида амікарбазона в системі «грунт – підземні води». Охорона та захист здоров'я людини в умовах сьогодення: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 6-7 листопада 2020 р.). Київ: «Київський медичний науковий центр»; 2020, с. 65-68. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень, статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

25. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Оцінка потенційного ризику для здоров'я населення міграції амікарбазону в системі «грунт-підземні води». Медична наука та практика: виклики і сьогодення: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 21-22 серпня 2020 р.). Львів: ГО «Львівська медична спільнота»; 2020, с. 53-55. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

26. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Порівняльна оцінка потенційної небезпеки для здоров'я населення забруднення ґрунтових та поверхневих вод пестицидами різних хімічних класів. Медичні та фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень: матеріали міжнар. наук.-практ. конф. (Одеса, 16-17 жовтня 2020 р.). Одеса: ГО «Південна фундація медицини»; 2020, с. 48-54. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

27. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Прогноз лімітуючої ланки міграції амікарбазону у системі «грунт-суміжні середовища». Актуальні питання розвитку медичних наук у XXI ст.: зб. тез наук. робіт учасників міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 22-23 травня 2020 р.). Львів: ГО «Львівська медична спільнота»; 2020, с. 94-

96. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

28. Мартіянова ЮВ, Коршун ОМ. Оцінка екотоксикологічної небезпечності три кетонного гербіциду біциклопірону. Scientific practice: modern and classical research methods: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» з матеріалами II Міжнар. наук.-практ. конф. (Бостон, 15 жовтня 2021 р.). Бостон, США; 2021, с. 163-165. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, написання тез).*

29. Мартіянова ЮВ, Горбачевський РВ, Гаркавий СІ. Гігієнічна оцінка транслокації з ґрунту у сільськогосподарські рослини стійких гербіцидів різних хімічних класів. В: М'ясоєдов ВВ, Коробчанський ВО, Щербань МГ, Герасименко ОІ, редактори. Профілактична медицина України: проблеми та способи їх вирішення: матеріали наук.-практ. конф. (Харків, 16 жовтня 2023 р.). Харків: ХНМУ; 2023, с. 59-61. *(Здобувачем здійснено планування та проведення експериментальних досліджень транслокації амікарбазону та біциклопірону статистична обробка та аналіз результатів, участь у написанні тез).*

30. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ, Коршун ОМ, Ліпавська АО. Гігієнічна оцінка небезпечності забруднення ґрунту сучасними пестицидами – амікарбазоном, біциклопіроном та підіфлуметофеном. Theoretical and practical aspects of modern scientific research: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» з матеріалами IV Міжнародної наук.-практ. конф. (Сеул, 21 червня 2024 р.). Сеул - Вінниця; 2024, с. 234-237. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, статистичний аналіз результатів натурного експерименту, написання тез).*

31. Korshun MM, Martiianova YuV, Ghorbachevskyi RV. Calculation and hygienic estimation of potential pollution of water supply sources by bicyclopyrone. New trends and unresolved issues of preventive and clinical medicine: international scientific and practical conference (September 25-26, 2020). Lublin, Poland; 2020, p. 190-194. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, участь у написанні тез).*

32. Korshun MM, Martiianova YuV, Korshun OM. Ecotoxicological hazard assessment of triazolone herbicide amicarbasone. Débats scientifiques et orientations

prospectives du développement scientifique: II International Scientific and Practical Conference. Paris, FRA; 2021, p. 47-49. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, аналіз даних, участь у написанні тез).*

33. Martiianova YuV, Korshun OM, Korshun MM. Risk assessment for human health by bicyclopurone as a potential pollutant of groundwater and surface waters in soil and climatic conditions of Ukraine. Science in the environment of rapid changes: scientific collection «InterConf» with the proceedings of the 1st International scientific and practical conference (September 6-8, 2022). Brussels, Belgium; 2022;123:200-207. *(Здобувачем здійснено планування та проведення дослідження, статистичний аналіз результатів натурного експерименту, участь у написанні тез).*

Наукові праці, які додатково відображають результати дисертації:

34. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1528-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

35. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону у воді методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1529-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка).*

36. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарабазону у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1530-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка).*

37. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Руда ТВ. Методичні вказівки з визначення амікарбазону (як суми амікарбазону та його метаболітів) в зерні кукурудзи методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1527-2018. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 06.07.2018 року № 246. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

38. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підіфлуметофену (адепідину®) в капусті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1709-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

39. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підіфлуметофену (адепідину®) в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1685-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212. *(Здобувачем проведено аналіз наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

40. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підіфлуметофену (адепідину®) у воді методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1686-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року № 212. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

41. Коршун ОМ, Ліпавська АО, Мартіянова ЮВ, Яструб АМ, Аврамчук АО. Методичні вказівки з визначення підіфлуметофену (адепідину®) у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії, № 1687-2020. Затверджено наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 27.10.2020 року №

212. *(Здобувачем проведено збір та аналіз даних наукової літератури, підготовка проб до виконання вимірювань, статистична обробка отриманих результатів).*

АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ

«З а т в е р д ж у ю»
Директор ДУ «Інститут громадського здоров'я імені О.М. Марзєєва НАМНУ»,
член-кор. НАМН України,
д.мед.н. професор Н.С. Полька
« _____ » листопада 2024 р.



АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Мартіянової Ю.В. «Гігієнічне обґрунтування заходів профілактики шкідливого впливу на організм людини міграції нових пестицидів з ґрунту в суміжні середовища» у науково-дослідній роботі лабораторії гігієни ґрунту та відходів ДУ «Інститут громадського здоров'я імені О.М. Марзєєва НАМН України»

- 1. Назва роботи:** Гігієнічне обґрунтування заходів профілактики шкідливого впливу на організм людини міграції нових пестицидів з ґрунту в суміжні середовища.
- 2. Автори:** Мартіянова Ю.В. аспірантка кафедри комунальної і військової гігієни та екології людини, Національного медичного університету імені О.О. Богомольця.
- 3. Пропозиція для впровадження:** методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті
- 4.Актуальність дослідження:** Наразі світовий ринок пропонує розмаїття асортименту хімічних засобів захисту рослин, що застосовуються в народному господарстві, оскільки вони призначені для знищення та обмеження розвитку шкідливих живих організмів – комах, збудників хвороб рослин тощо. Розширення асортименту пестицидів за рахунок появи діючих речовин нових хімічних класів з іншими фізико-хімічними властивостями вимагає удосконалення існуючих методик розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті.
- 5. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця.
- 6. Джерело інформації:** Гаркавий С. І., Коршун М. М., Мартіянова Ю. В. Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Київ: Рішення Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця. Протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання.
- 7. База установи, що проводить впровадження:** лабораторія гігієни ґрунту та відходів ДУ «Інститут громадського здоров'я імені О.М. Марзєєва НАМН України»
- 8. Термін впровадження:** жовтень-листопад 2024 р.
- 9. Форма впровадження:** результати дослідження впроваджено у науково дослідну діяльність лабораторії гігієни ґрунту та відходів ДУ «Інститут громадського здоров'я імені О.М. Марзєєва НАМН України»
- 10. Соціально-економічний ефект:** обґрунтування профілактичних заходів, що спрямовані на мінімізацію шкідливого впливу на здоров'я населення міграції з ґрунту в суміжні середовища сучасних стійких пестицидів

Підпис особи,
Що проводила впровадження
Завідувач лабораторії гігієни ґрунту та відходів ДУ «Інститут громадського здоров'я імені О.М. Марзєєва НАМН України», д. мед. н.

Валерій СТАНКЕВИЧ

«З а т в е р д ж у ю»

Проректор з науково-педагогічної
роботи Дніпровського державного
медичного університету



С.В. ЗАХАРОВ

«18» жовтня 2024 р.


АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Мартіянової Ю.В. «Гігієнічне обґрунтування заходів профілактики шкідливого впливу на організм людини міграції нових пестицидів з ґрунту в суміжні середовища» в науково-педагогічний процес кафедри гігієни, екології та охорони праці Дніпровського державного медичного університету

- 1. Назва роботи:** Гігієнічне обґрунтування заходів профілактики шкідливого впливу на організм людини міграції нових пестицидів з ґрунту в суміжні середовища.
- 2. Автор:** Мартіянова Ю.В. аспірантка кафедри комунальної і військової гігієни та екології людини Національного медичного університету імені О.О. Богомольця.
- 3. Найменування пропозиції для впровадження:** методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті
- 4. Актуальність дослідження:** Наразі світовий ринок пропонує розмаїття асортименту хімічних засобів захисту рослин, що застосовуються в народному господарстві, оскільки вони призначені для знищення та обмеження розвитку шкідливих живих організмів – бур'янів, комах, збудників хвороб рослин тощо. Розширення асортименту пестицидів за рахунок появи діючих речовин нових хімічних класів з іншими фізико-хімічними властивостями вимагає удосконалення існуючих методик розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті.
- 5. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця.
- 6. Джерело інформації:** Гаркавий С. І., Коршун М. М., Мартіянова Ю. В. Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я. Київ: Рішення Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця. Протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання.
- 7. Базова установа, що проводить впровадження:** кафедра гігієни, екології та охорони праці Дніпровського державного медичного університету.
- 8. Термін впровадження:** 04.09.2023 – 30.10.2024 р.р.
- 9. Форма впровадження:** результати досліджень впроваджено у науково-педагогічний процес під час викладання розділів „Комунальна гігієна”, „Лабораторні дослідження хімічних факторів довкілля”.
- 10. Кількість студентів та лікарів-курсантів, що прослухали курс:** 50.
- 11. Соціально-економічний ефект:** покращення підготовки молодих фахівців та лікарів у системі БПР з актуальних проблем профілактичної медицини.

Відповідальний за впровадження:
Завідувач кафедри гігієни, екології та
охорони праці, д. мед. н., професор

О.А. Шевченко


«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної та навчальної роботи
Вінницького національного медичного
університету імені М.І. Пирогова
професор Серебреннікова О.А.
« 25 » жовтня 2022 р.

АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

Інформаційного листа «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» у науково-педагогічний процес кафедри медицини катастроф та військової медицини Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова

1. Найменування пропозиції для впровадження: Удосконалена методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у докільлі як етап гігієнічної оцінки потенційної небезпечності для здоров'я населення забруднення ґрунту та суміжних середовищ.

2. Автори: д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.

3. Установа розробник: Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, м. Київ, 01601.

4. Джерело інформації: Інформаційний лист «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця, д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.

5. Форма впровадження: Інформаційний лист впроваджено у науково-педагогічний процес кафедри медицини катастроф та військової медицини Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова під час оцінки небезпеки для здоров'я людей забруднення об'єктів навколишнього середовища хімічними засобами захисту рослин (пестицидами) в термін з вересня-жовтень 2022 р.

6. Ефективність впровадження: за критеріями, висловленими в джерелі інформації (п.4).

7. Кількість студентів, що прослухали курс: 211.

8. Соціально-економічний ефект: поліпшення заходів профілактики несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення, покращенні якості його життя та зменшення витрат на обстеження і лікування.

9. Інформаційний лист та його впровадження у науково-педагогічний процес розглянуто на засіданні кафедри медицини катастроф та військової медицини Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова 24 жовтня 2022 р. (протокол № 3).

10. Зауваження та пропозиції: відсутні.

Відповідальний за впровадження
к.мед.н., доцент,
завідувач кафедри медицини катастроф
та військової медицини ЗВО

Микола
МАТВІЙЧУК

доцент кафедри ЗВО, к. мед. н.

Валентина ЧОРНА

доцент кафедри ЗВО, к. мед. н.

Володимир
ПОДОЛЯН



Матвійчук М.В.
Підпис *Чорної В.В.*
завіряю *Коденко В.М.*
члв. фак відділу кадрів
Вінницького національного
медичного університету
ім. М.І. Пирогова
Врн П.Крехасюк
25 жовтня 2022 р.

«З А Т В Е Р Д Ж У Ю»

Перша проректорка
Івано-Франківського
національного медичного університету

професорка  Ганна ЄРСТЕНЮК

«  » 2022 р.



АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

Інформаційного листа «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» у науково-педагогічний процес кафедри гігієни та екології Івано-Франківського національного медичного університету.

- 1. Найменування пропозиції для впровадження:** Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у докiллі як етап гігієнічної оцінки потенційної небезпечності для здоров'я населення забруднення ґрунту та суміжних середовищ.
- 2. Автори:** д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 3. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, м. Київ, 01601.
- 4. Джерело інформації:** Інформаційний лист «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця, д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 5. Форма впровадження:** Інформаційний лист впроваджено у науково-педагогічний процес кафедри гігієни та екології Івано-Франківського національного медичного університету під час оцінки небезпеки для здоров'я людей забруднення об'єктів навколишнього середовища хімічними засобами захисту рослин (пестицидами) протягом липня – вересня 2022 р.
- 6. Ефективність впровадження:** за критеріями, висловленими в джерелі інформації (п.4).
- 7. Кількість студентів, що прослухали курс:** 263.
- 8. Соціально-економічний ефект:** поліпшення заходів профілактики несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення, покращенні якості його життя та зменшення витрат на обстеження і лікування.
- 9. Інформаційний лист та його впровадження у науково-педагогічний процес** розглянуто на засіданні кафедри гігієни та екології Івано-Франківського національного медичного університету 09.09.2022 р. (протокол № 2).

Відповідальний за впровадження
завідувач кафедри гігієни та
екології, д. мед. н., професор



Михайло МІЗЮК

доцентка кафедри, д. біол. н.



Ольга МАЛИШЕВСЬКА

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор закладу вищої освіти
з науково-педагогічної роботи
Тернопільського національного
медичного університету
ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України



професор  А. Г. Шульгай


2022 року

АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

Інформаційного листа «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» у науково-педагогічний процес кафедри загальної гігієни та екології Тернопільського національного медичного університету ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України

- 1. Найменування пропозиції для впровадження:** Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у довідці як етап гігієнічної оцінки потенційної небезпечності для здоров'я населення забруднення ґрунту та суміжних середовищ.
- 2. Автори:** д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 3. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, м. Київ, 01601.
- 4. Джерело інформації:** Інформаційний лист «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця, д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 5. Форма впровадження:** Інформаційний лист впроваджено у науково-педагогічний процес кафедри загальної гігієни та екології Тернопільського національного медичного університету ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України під час оцінки безпеки для здоров'я людей забруднення об'єктів навколишнього середовища хімічними засобами захисту рослин (пестицидами) протягом серпня – вересня 2022 р.
- 6. Ефективність впровадження:** за критеріями, висловленими в джерелі інформації (п.4).
- 7. Кількість студентів, що прослухали курс:** 200.
- 8. Соціально-економічний ефект:** поліпшення заходів профілактики несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення, покращенні якості його життя та зменшення витрат на обстеження і лікування.
- 9. Інформаційний лист та його впровадження у науково-педагогічний процес** розглянуто на засіданні кафедри загальної гігієни та екології Тернопільського національного медичного університету ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України 7.09.2022 р. (протокол № 8).

Відповідальний за впровадження
завідувач кафедри загальної гігієни та
екології ТНМУ ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України,
д. мед. н., професор


М.О. Кашуба



«З а т в е р д ж у ю»

Проректор з наукової роботи
Дніпровського державного
медичного університету,
д.мед.н., професор

Олександр Гудар'ян

« 01 » Вересня 2022 р.

АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

Інформаційного листа «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» у науково-педагогічний процес кафедри гігієни, екології та охорони праці Дніпровського державного медичного університету

- 1. Найменування пропозиції для впровадження:** Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у довкіллі як етап гігієнічної оцінки потенційної небезпечності для здоров'я населення забруднення ґрунту та суміжних середовищ.
- 2. Автори:** д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 3. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, м. Київ, 01601.
- 4. Джерело інформації:** Інформаційний лист «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця, д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 5. Форма впровадження:** Інформаційний лист впроваджено у науково-педагогічний процес кафедри гігієни, екології та охорони праці Дніпровського державного медичного університету під час оцінки небезпеки для здоров'я людей забруднення об'єктів навколишнього середовища хімічними засобами захисту рослин (пестицидами) у серпні-вересні 2022 р.
- 6. Ефективність впровадження:** за критеріями, висловленими в джерелі інформації (п.4).
- 7. Кількість студентів, що прослухали курс:** 30.
- 8. Соціально-економічний ефект:** поліпшення заходів профілактики несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення, покращенні якості його життя та зменшення витрат на обстеження і лікування.
- 9. Інформаційний лист та його впровадження у науково-педагогічний процес** розглянуто на засіданні кафедри гігієни, екології та охорони праці Дніпровського державного медичного університету 31.08.2022 р. (протокол № 1).

Відповідальний за впровадження
завідувач кафедри гігієни,
екології та охорони праці,
д. мед. н., професор

О.А. Шевченко


«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної
та навчальної роботи

Вінницького національного медичного
університету імені М.І. Пирогова


професор **Серебряннікова О.А.**

« 25 » лютого 2022 р.

АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

Інформаційного листа «Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті» у науково-педагогічний процес кафедри медицини катастроф та військової медицини Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова

- 1. Найменування пропозиції для впровадження:** Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті.
- 2. Автори:** д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 3. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, м. Київ, 01601.
- 4. Джерело інформації:** Інформаційний лист «Методика прогнозування провідної ланки міграції пестицидів у навколишньому середовищі» протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця, д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 5. Форма впровадження:** Інформаційний лист впроваджено у науково-педагогічний процес кафедри медицини катастроф та військової медицини Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова під час оцінки небезпеки для здоров'я людей забруднення об'єктів навколишнього середовища хімічними засобами захисту рослин (пестицидами) в термін з вересня-жовтень 2022 р.
- 6. Ефективність впровадження:** за критеріями, висловленими в джерелі інформації (п.4).
- 7. Кількість студентів, що прослухали курс:** 211.

8. Соціально-економічний ефект: поліпшення заходів профілактики несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення, покращенні якості його життя та зменшення витрат на обстеження і лікування.

9. Інформаційний лист та його впровадження у науково-педагогічний процес розглянуто на засіданні кафедри медицини катастроф та військової медицини Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова 24 жовтня 2022 р. (протокол № 3).

10. Зауваження та пропозиції: відсутні.

Відповідальний за впровадження
к.мед.н., доцент,
завідувач кафедри медицини катастроф
та військової медицини ЗВО

Микола
МАТВІЙЧУК

доцент кафедри ЗВО, к. мед. н.

Валентина ЧОРНА

доцент кафедри ЗВО, к. мед. н.

Володимир
ПОДОЛЯН



М. Матвійчук М. В.
Підпис *Чорної В. В.*
завіряю *Тодоліса В. М.*
М. В. Фед. відділу кадрів
Вінницького національного
медичного університету
ім. М. І. Пирогова
М. М. Кривосолов
"25" жовтня 2022 р.

«З А Т В Е Р Д Ж У Ю»
Перша проректорка
Івано-Франківського
національного медичного університету

професорка Ганна ЄРСТЕНЮК

« 12 » вересня 2022 р.



АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

Інформаційного листа «Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті» у науково-педагогічний процес кафедри гігієни та екології Івано-Франківського національного медичного університету.

- 1. Найменування пропозиції для впровадження:** Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті.
- 2. Автори:** д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 3. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, м. Київ, 01601.
- 4. Джерело інформації:** Інформаційний лист «Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті» протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця, д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 5. Форма впровадження:** Інформаційний лист впроваджено у науково-педагогічний процес кафедри гігієни та екології Івано-Франківського національного медичного університету під час оцінки небезпеки для здоров'я людей забруднення об'єктів навколишнього середовища хімічними засобами захисту рослин (пестицидами) протягом липня – вересня 2022 р.
- 6. Ефективність впровадження:** за критеріями, висловленими в джерелі інформації (п.4).
- 7. Кількість студентів, що прослухали курс:** 263.
- 8. Соціально-економічний ефект:** поліпшення заходів профілактики несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення, покращенні якості його життя та зменшення витрат на обстеження і лікування.
- 9. Інформаційний лист та його впровадження у науково-педагогічний процес** розглянуто на засіданні кафедри гігієни та екології Івано-Франківського національного медичного університету 09.09.2022 р. (протокол № 2).

Відповідальний за впровадження
завідувач кафедри гігієни та
екології, д. мед. н., професор

Михайло МІЗЮК

доцентка кафедри, д. біол. н.

Ольга МАЛИШЕВСЬКА

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор закладу вищої освіти
з науково-педагогічної роботи
Тернопільського національного
медичного університету
ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України

професор  А. Г. Шульгай

 2022 року




АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

Інформаційного листа «Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті» у науково-педагогічний процес кафедри загальної гігієни та екології Тернопільського національного медичного університету ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України

- 1. Найменування пропозиції для впровадження:** Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті.
- 2. Автори:** д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 3. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, м. Київ, 01601.
- 4. Джерело інформації:** Інформаційний лист «Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті» протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця, д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 5. Форма впровадження:** Інформаційний лист впроваджено у науково-педагогічний процес кафедри загальної гігієни та екології Тернопільського національного медичного університету ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України під час оцінки небезпеки для здоров'я людей забруднення об'єктів навколишнього середовища хімічними засобами захисту рослин (пестицидами) протягом серпня – вересня 2022 р.
- 6. Ефективність впровадження:** за критеріями, висловленими в джерелі інформації (п.4).
- 7. Кількість студентів, що прослухали курс:** 260.
- 8. Соціально-економічний ефект:** поліпшення заходів профілактики несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення, покращенні якості його життя та зменшення витрат на обстеження і лікування.
- 9. Інформаційний лист та його впровадження у науково-педагогічний процес** розглянуто на засіданні кафедри загальної гігієни та екології Тернопільського національного медичного університету ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України 7.09.2022 р. (протокол № 8).

Відповідальний за впровадження
завідувач кафедри загальної гігієни та
екології ТНМУ ім. І.Я. Горбачевського МОЗ України,
д. мед. н., професор

 М.О. Кашуба

«З а т в е р д ж у ю»



Проректор з наукової роботи
Дніпровського державного
медичного університету,
д.мед.н., професор

Олександр ГУДАР'ЯН

« 01 » Вересня 2022 р.

АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ

інформаційного листа «Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті» у науково-педагогічний процес кафедри гігієни, екології та охорони праці Дніпровського державного медичного університету

- 1. Найменування пропозиції для впровадження:** Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті.
- 2. Автори:** д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 3. Установа розробник:** Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, м. Київ, 01601.
- 4. Джерело інформації:** Інформаційний лист «Удосконалена методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті» протокол № 13 від 11 червня 2022 року засідання Вченої ради НМУ імені О.О. Богомольця, д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Гаркавий С.І., д.мед.н., професор НМУ імені О.О. Богомольця Коршун М.М., аспірант НМУ імені О.О. Богомольця Мартіянова Ю.В.
- 5. Форма впровадження:** Інформаційний лист впроваджено у науково-педагогічний процес кафедри гігієни, екології та охорони праці Дніпровського державного медичного університету під час оцінки небезпеки для здоров'я людей через забруднення об'єктів навколишнього середовища хімічними засобами захисту рослин (пестицидами) у серпні-вересні 2022 р.
- 6. Ефективність впровадження:** за критеріями, висловленими в джерелі інформації (п.4).
- 7. Кількість студентів, що прослухали курс:** 30.
- 8. Соціально-економічний ефект:** поліпшення заходів профілактики несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення, покращенні якості його життя та зменшення витрат на обстеження і лікування.
- 9. Інформаційний лист та його впровадження у науково-педагогічний процес** розглянуто на засіданні кафедри гігієни, екології та охорони праці Дніпровського державного медичного університету 31.08.2022 р. (протокол № 1).

Відповідальний за впровадження
завідувач кафедри гігієни,
екології та охорони праці,
д. мед. н., професор

Олександр ШЕВЧЕНКО

**ФОРМУЛИ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ ПОТЕНЦІЙНИХ РИЗИКІВ ТА ОЦІНКИ
НЕБЕЗПЕКИ ДЛЯ ЗДОРОВ'Я НАСЕЛЕННЯ АМІКАРБАЗОНУ,
БІЦИКЛОПІРОНУ ТА ПІДФЛУМЕТОФЕНУ**

В.1 Розрахунок потенційної небезпечності амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену для наземних екосистем

Для оцінки екотоксикологічної небезпечності досліджуваних пестицидів здійснено розрахунок екотоксу за формулою [136]:

$$E = \frac{P \times N}{LD_{50}}, \quad (\text{В.1})$$

де E – екотокс речовини, у.о.;

P – період напіврозпаду речовини у ґрунті, тижні;

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

LD_{50} – середня смертельна доза за перорального надходження в організм білих щурів, мг/кг.

В.2 Формули для розрахунку показників міграційної здатності досліджуваних речовин у системі «ґрунт–вода»

Розрахунок скринінгового індексу вимивання LIX (у.о.) здійснювали згідно з [190] за формулою:

$$LIX = \exp(-k \cdot K_{oc}), \quad (\text{В.2})$$

де k – константа швидкості руйнації речовини за рівнянням першого порядку, доба⁻¹;

K_{oc} – коефіцієнт сорбції, нормалізований на вміст органічного вуглецю в ґрунті, мл/г.

Для розрахунку індексу потенційного вимивання GUS згідно з [160] використано формулу:

$$GUS = \lg DT_{50} \times (4 - \lg K_{oc}), \quad (B.3)$$

де GUS – індекс потенційного вимивання, у.о.;

DT_{50} – період напіврозпаду речовини у ґрунті, доба;

K_{oc} – коефіцієнт сорбції, нормалізований на вміст органічного вуглецю, мл/г.

Розрахунок індексу потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод $LEACH_{mod}$ здійснено у відповідності до [173] за формулою:

$$LEACH_{mod} = \frac{S_w \times DT_{50 field}}{K_{oc}}, \quad (B.4)$$

де $LEACH_{mod}$ – індекс вилуговування, у.о.;

S_w – розчинність речовини у воді, мг/л;

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

K_{oc} – коефіцієнт сорбції, нормалізований на вміст органічного вуглецю в ґрунті, мл/г.

В.3 Формули, які застосовані при оцінці потенційної небезпеки досліджуваних пестицидів для здоров'я населення внаслідок забруднення ними підземних та поверхневих джерел водопостачання

Формула для розрахунку зони біологічної дії ($Z_{biol.ef.}$) пестициду згідно з [127]:

$$Z_{biol.ef.} = LD_{50} / Lim_{ch}, \quad (B.5)$$

де: $Z_{biol.ef.}$ – зона біологічної дії;

LD_{50} – середньосмертельна доза при одноразовому введенні речовини у шлунок щурам, мг/кг;

Lim_{ch} – поріг хронічної дії при пероральному багаторазовому надходженні речовини в організм щурів, мг/кг.

Для розрахунку інтегрального вектору небезпечності (R, бали) при прогнозуванні забруднення ґрунтових вод згідно з методикою, яка викладена в [127], використано формулу:

$$R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (\text{B.6})$$

де x – оцінка в балах індексу потенційного вимивання GUS;

y – оцінка в балах періоду напівруйнації (T_{50}) внаслідок гідролізу у воді;

z – оцінка в балах зони біологічної дії Z boil.ef.

Розрахунок інтегрального показника небезпечності при надходженні амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у воду (ІПНВ, бали) виконано у відповідності до [21] за формулою:

$$\text{ІПНВ} = \text{LEACH}_{mod}^* + T_{50}^* + \text{ДДД}^*, \quad (\text{B.7})$$

де: LEACH_{mod}^* – оцінка в балах індексу LEACH_{mod} ;

T_{50}^* – оцінка в балах періоду напіврозпаду (T_{50}) у воді (для ґрунтових вод – внаслідок гідролізу при $\text{pH} = 7$; для поверхневих вод – у водній фазі системи «вода – осад»);

ДДД^* – оцінка в балах допустимої добової дози (ДДД) для людини.

Для розрахунку максимально можливого добового надходження досліджуваних пестицидів з водою (ММДНВ) згідно з методикою [21] застосовано формулу:

$$\text{ММДНВ} = \text{SCI-GROW} \times V, \quad (\text{B.8})$$

де ММДНВ – максимально можливе добове надходження речовини з водою, мкг/добу;

SCI-GROW – максимально можлива концентрація пестициду в ґрунтових водах при нормі витрати діючої речовини засобу захисту рослин 1 кг(л)/га, мкг/л;

V – добова норма споживання води людиною, л (у помірному кліматі становить 3 л, у жаркому кліматі – 5–10 л);

Розрахунок допустимого добового надходження пестициду з водою (ДДНВ) здійснено за формулою [21]:

$$ДДНВ = ДДД \times M \times 1000 \times 0,2, \quad (B.9)$$

де *ДДНВ* – допустиме добове надходження з водою, мкг/добу;

ДДД – допустима добова доза ДР ЗЗР, мг/кг;

M – середня вага людини (60 кг);

1000 – коефіцієнт для перерахунку в мікрограми;

0,2 – коефіцієнт, що враховує максимальну частку ДДД, яка може надійти в організм людини з питною водою (20 %).

В.4 Формули для оцінки потенційного ризику забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування досліджуваних речовин з ґрунту

Розрахунок максимально досяжної концентрації речовини в повітрі (C_{\max} , мг/м³) здійснювали за рівнянням Клапейрона згідно з [24]:

$$C_{\max} = \frac{M \cdot P \cdot 273 \cdot 1000}{760 \cdot 22,4 \cdot T} = \frac{16 \cdot M \cdot P}{T}, \quad (B.10)$$

де *M* – молярна маса речовини, мг/моль;

P – тиск насиченої пари речовини при температурі *T*, мм. рт. ст.;

273 – температура танення льоду, °К;

760 – нормальний атмосферний тиск, мм. рт. ст.;

T – температура, при якій визначений *P*, °К;

1000 – перерахунок на 1 м³;

22,4 – об'єм речовини при нормальних умовах, дм³/моль.

Розрахунок попереднього (ППН) та кінцевого (КІН) інтегральних індексів небезпечності внаслідок міграції досліджуваних пестицидів в системі «ґрунт –

атмосферне повітря» виконано згідно з методикою, що викладена в [56], за формулами:

$$ПІІН = 0,5 \times (X_1 + X_2) + 2 \times X_3, \quad (B.11)$$

$$КІІН = 0,5 \times (X_1 + X_2) + 2 \times (X_3 + X_4 + X_5), \quad (B.12)$$

де X_1 – оцінка в балах тиску насиченої пари;

X_2 – оцінка в балах константи Генрі;

X_3 – оцінка в балах коефіцієнту можливості інгаляційного отруєння (КМІО);

X_4 – оцінка в балах потенційного ризику шкідливого професійного впливу (ПРПВ);

X_5 – оцінка в балах потенційного ризику шкідливого непрофесійного впливу (ПРНПВ).

В.5 Рівняння для прогнозування лімітуючої ланки міграції досліджуваних пестицидів у системі «грунт – суміжні середовища»

Математичне моделювання міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену з ґрунту в підземні води, поверхневі водойми та рослини виконано за рівняннями регресії, що наведені в [24, 25, 48, 96]:

$$Y = 0,23 + 2,37 \cdot ГДК_{в.в.}, \quad (B.13)$$

$$Y = 0,17 + 4,98 \cdot ГДК_{в.в.}, \quad (B.14)$$

$$Y = 0,95 + 0,29 \cdot \lg ГДК_{в.в.}, \quad (B.15)$$

$$Y = 2,06 \cdot \sqrt{ГДК_{в.в.}}, \quad (B.16)$$

$$Y = 0,568 + 0,084 \cdot \ln ГДК_{в.в.}, \quad (B.17)$$

$$Y = 1,23 + 0,48 \lg МДР, \quad (B.18)$$

$$Y = 1,15 + 0,76 \lg МДР, \quad (B.19)$$

$$Y = 0,27 + 0,55 МДР, \quad (B.20)$$

$$Y = 1,11 + 0,53 \lg МДР, \quad (B.21)$$

$$Y = 1,29 \times \sqrt{МДР}, \quad (B.22)$$

де Y – концентрація пестициду у ґрунті, мг/кг;

$ГДК_{в.в.}$ – ГДК у воді водойм, мг/дм³.

$МДР$ – мінімальна величина МДР в продуктах харчування, мг/кг.

В.6 Методика розрахунку параметрів персистентності досліджуваних пестицидів у ґрунті

Застосовано метод математичного моделювання, який передбачає розрахункове відтворення процесу зниження концентрації речовини у ґрунті за фактичними даними, що дозволяє прогнозувати параметри персистентності досліджуваних речовин.

Згідно з [136, 140, 153, 195, 196] зникнення більшості пестицидів з ґрунту підкоряється експоненціальній залежності:

$$C_t = C_0 \times e^{-kt}, \quad (\text{В.23})$$

де C_t – концентрація речовини у ґрунті в момент часу t , мг/кг;

C_0 – вихідна концентрація речовини у ґрунті, мг/кг;

k – константа швидкості руйнації, доба⁻¹;

t – час після останньої обробки, доба;

e – основа натурального логарифму ($e = 2,73$).

Логарифмування зазначеного рівняння та подальші його математичні перетворення дозволили отримати формули для розрахунку періодів зникнення 50 %, 95 % і 99 % речовини з ґрунту – DT_{50} , DT_{95} і DT_{99} (доба) відповідно:

$$DT_{50} = 0,69 \times k^{-1}, \quad (\text{В.24})$$

$$DT_{95} = 3,0 \times k^{-1} \quad (\text{В.25})$$

$$DT_{99} = 4,6 \times k^{-1}. \quad (\text{В.26})$$

Константу швидкості руйнації (k) досліджуваних речовин знаходили, спираючись на фактичні дані про концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену у ґрунті у кожний термін спостереження, які були отримані в

натурних дослідженнях. Для цього залежність (2.20) логарифмували та записували у вигляді рівняння лінійної регресії:

$$y = b + ax, \quad (\text{B.27})$$

де y – натуральний логарифм концентрації речовини у ґрунті в момент часу t ($\ln C_t$);

b – натуральний логарифм вихідної концентрації речовини ($\ln C_0$);

a – від’ємне значення константи швидкості руйнації (k);

x – час після останньої обробки (t).

Константу швидкості руйнації знаходили методом найменших квадратів за формулою:

$$-k = \frac{n \sum_{s=1}^n x_s y_s - \sum_{s=1}^n x_s \sum_{s=1}^n y_s}{n \sum_{s=1}^n x_s^2 - \left(\sum_{s=1}^n x_s \right)^2}, \quad (\text{B.28})$$

де n – кількість вимірювань;

x – час після останньої обробки, доба;

y – натуральний логарифм концентрації пестициду у ґрунті у момент часу x .

Для оцінки небезпечності забруднення ґрунту досліджуваними пестицидами розраховали індекс персистентності ксенобіотику (ІПК) за формулою, наведеною в [134]:

$$\text{ІПК} = \tau_{95} \times \ln \frac{P_m}{ГДК}, \quad (\text{B.29})$$

де ІПК – індекс персистентності ксенобіотику (діючої речовини засобу захисту рослин);

τ_{95} – персистентність ксенобіотику (середня або для конкретних умов), дорівнює DT_{95} , тобто періоду зникнення 95 % вихідної кількості речовини з ґрунту, місяці;

P_m – максимальна рекомендована норма витрати діючої речовини засобу захисту рослин, кг/га;

ГДК – гранично допустима концентрація у ґрунті діючої речовини засобу захисту рослин, мг/кг.

В.7 Розрахунок максимально недіючої концентрації (МНК) пестициду у воді

Розрахунок МНК досліджуваних пестицидів у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості здійснили за формулою:

$$МНК = \frac{ДДД \cdot A \cdot M}{N \cdot 100}, \quad (В.30)$$

де *МНК* – максимально недіюча концентрація, мг/дм³;

ДДД – допустима добова доза, мг/кг;

A – частка речовини, що надходить в організм людини з питною водою, приймається 10 %;

M – маса тіла людини, приймається 60 кг;

N – норма споживання води людиною для питних потреб за добу, приймається 3 дм³.

**РЕЗУЛЬТАТИ ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ДОСЛІДЖУВАНИХ ПЕСТИЦИДІВ
НА ФЕРМЕНТАТИВНУ АКТИВНІСТЬ ҐРУНТУ**

Таблиця Г.1

Вплив амікарбазону на вміст іонів амонію в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спосте- реження, доба	Вміст іонів амонію в ґрунті в залежності від вихідної концентрації амікарбазону (мг/кг)												
	0,00	0,05 (1 н.в.)				0,2 (4 н.в.)				0,5 (10 н.в.)			
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***
1	5,15±0,48	5,89±0,58	114,4	0,988	0,35	4,76±0,55	92,4	0,540	0,60	4,83±0,48	93,8	0,481	0,64
3	4,17±0,35	4,60±0,39	110,3	0,826	0,43	4,31±0,56	103,4	0,219	0,83	3,50±0,57	83,9	1,002	0,35
5	3,67±0,37	4,42±0,50	120,4	1,208	0,26	4,21±0,38	114,7	1,020	0,33	4,03±0,40	109,8	0,663	0,52
7	3,62±0,52	3,95±0,50	109,1	0,457	0,66	4,29±0,40	118,5	1,018	0,34	3,86±0,51	106,6	0,332	0,75
10	3,27±0,47	3,85±0,52	117,7	0,824	0,43	3,84±0,64	117,4	0,712	0,49	4,20±0,20	128,4	1,812	0,11
15	2,58±0,27	2,63±0,27	101,9	0,123	0,90	3,21±0,26	124,4	1,689	0,12	2,55±0,30	98,8	0,079	0,94
20	1,88±0,20	1,79±0,33	95,2	0,229	0,82	1,82±0,26	96,8	0,168	0,87	2,43±0,19	129,3	1,983	0,08
30	1,23±0,16	1,34±0,19	108,9	0,431	0,68	1,47±0,25	119,5	0,814	0,44	1,79±0,16 [^]	145,5	2,471	0,03

Примітки: * – % відносно контролю; ** – критерій Стьюдента; *** – рівень значимості; ^ – розходження вірогідні.

Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив амікарбазону на вміст нітрит-іонів в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спостереження, доба	Вміст нітрит-іонів в ґрунті в залежності від вихідної концентрації амікарбазону (мг/кг)												
	0,00	0,05 (1 н.в.)				0,2 (4 н.в.)				0,5 (10 н.в.)			
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***
1	0,23±0,22	0,21±0,05	91,3	0,254	0,80	0,19±0,03	82,6	0,684	0,51	0,16±0,02 [^]	69,6	2,280	0,05
3	0,21±0,03	0,20±0,04	95,2	0,219	0,83	0,26±0,04	123,8	0,893	0,40	0,23±0,04	109,5	0,405	0,69
5	0,14±0,02	0,15±0,03	107,1	0,189	0,85	0,14±0,02	100,0	0,153	0,88	0,16±0,03	114,3	0,615	0,55
7	0,56±0,07	0,57±0,05	101,8	0,111	0,91	0,57±0,06	101,8	0,098	0,92	0,58±0,08	103,6	0,194	0,85
10	0,05±0,01	0,06±0,01	120,0	0,328	0,75	0,06±0,01	120,0	0,721	0,49	0,07±0,01	140,0	1,088	0,31
15	0,11±0,01	0,12±0,02	109,1	0,178	0,86	0,11±0,02	100,0	0,378	0,71	0,07±0,01 [^]	63,6	2,243	0,05
20	0,08±0,01	0,08±0,02	100,0	0,130	0,90	0,06±0,01	75,0	0,768	0,46	0,04±0,01	50,0	2,214	0,06
30	0,23±0,01	0,21±0,02	91,3	0,891	0,40	0,26±0,01	113,0	1,334	0,21	0,17±0,01 [^]	73,9	3,204	0,01

Примітки:

- * – % відносно контролю;
- ** – критерій Стьюдента;
- *** рівень значимості;
- [^] – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;
- Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив амікарбазону на вміст азоту нітратів в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спостереження, доба	Вміст азоту нітратів в ґрунті в залежності від вихідної концентрації амікарбазону (мг/кг)												
	0,00	0,05 (1 н.в.)				0,2 (4 н.в.)				0,5 (10 н.в.)			
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***
1	2,64±0,27	2,23±0,33	84,5	0,946	0,37	2,44±0,27	92,4	0,534	0,61	2,34±0,40	88,6	0,634	0,54
3	4,41±1,22	5,14±0,86	116,6	0,486	0,64	5,12±1,03	116,1	0,444	0,67	4,73±0,83	107,3	0,213	0,84
5	8,21±1,44	7,89±1,14	96,1	0,170	0,87	7,63±1,13	92,9	0,316	0,76	7,21±1,57	87,8	0,467	0,65
7	11,22±1,22	11,33±1,25	101,0	0,062	0,95	11,91±1,29	106,1	0,325	0,75	10,41±1,59	92,8	0,734	0,48
10	9,15±1,12	8,00±1,12	87,4	0,725	0,49	8,21±1,22	89,7	0,569	0,58	6,90±1,24	75,4	1,345	0,21
15	14,90±1,22	16,00±1,25	107,4	0,632	0,54	13,10±1,07	87,9	1,105	0,29	11,50±1,17	77,2	2,014	0,07
20	22,72±1,14	19,63±1,01	86,4	2,025	0,07	19,13±1,26	84,2	2,113	0,06	15,51±1,01 [^]	68,3	4,729	<0,01
30	28,46±1,68	23,30±1,63	81,9	2,199	0,053	21,41±0,99 [^]	75,2	3,610	0,01	17,30±1,20 [^]	60,8	5,404	<0,01

Примітки:

- * – % відносно контролю;
- ** – критерій Стьюдента;
- *** рівень значимості;
- [^] – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;
- Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив біциклопірону на вміст іонів амонію в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спостереження, доба	Вміст іонів амонію в ґрунті в залежності від вихідної концентрації біциклопірону (мг/кг)												
	0,00	0,05 (1 н.в.)				0,25 (5 н.в.)				1,0 (20 н.в.)			
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***
1	24,83±1,49	25,39±1,07	102,3	0,306	0,77	28,19±1,18	113,5	1,771	0,11	23,78±1,27	95,8	0,536	0,60
3	30,36±1,93	29,18±3,46	96,1	0,297	0,77	25,26±1,66	83,2	2,005	0,07	23,44±2,45	77,2	2,220	0,05
5	28,31±1,50	27,10±1,66	95,7	0,542	0,60	25,25±2,05	89,2	1,200	0,26	23,11±2,20	81,6	1,955	0,08
7	20,21±1,38	16,28±1,20	80,6	2,151	0,06	17,62±1,20	87,2	1,417	0,19	15,91±1,32 [^]	78,7	2,253	0,05
10	8,96±0,64	7,74±0,58	86,4	1,420	0,19	5,83±0,83 [^]	65,1	3,005	0,01	5,04±0,61 [^]	56,3	4,439	<0,01
15	6,48±0,40	5,09±0,49	78,5	2,185	0,05	4,22±0,50 [^]	65,1	3,533	0,01	7,47±0,50	115,3	1,554	0,15
20	7,51±0,72	7,21±0,73	96,0	0,291	0,78	7,18±0,80	95,6	0,303	0,77	5,15±0,67 [^]	68,6	2,402	0,04
30	7,14±0,98	6,73±0,96	94,3	0,299	0,77	5,55±0,71	77,7	1,315	0,22	4,50±0,63 [^]	63,0	2,270	0,05

Примітки:

- * – % відносно контролю;
- ** – критерій Стьюдента;
- *** рівень значимості;
- [^] – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;
- Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив біциклопірону на вміст нітрит-іонів в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спостереження, доба	Вміст нітрит-іонів в ґрунті в залежності від вихідної концентрації біциклопірону (мг/кг)												
	0,00	0,05 (1 н.в.)				0,25 (5 н.в.)				1,0 (20 н.в.)			
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***
1	0,05±0,01	0,04±0,01	80,0	0,586	0,57	0,02±0,01 [^]	40,0	2,963	0,01	0,09±0,01 [^]	180,0	4,835	<0,01
3	0,81±0,08	0,61±0,10	75,3	1,663	0,13	1,15±0,09 [^]	142,0	2,863	0,02	0,59±0,08	72,8	1,979	0,08
5	2,96±0,31	4,07±0,54	137,5	1,772	0,11	4,33±0,63	146,3	1,946	0,09	4,73±0,58 [^]	159,8	2,697	0,03
7	5,57±0,41	5,79±0,46	103,9	0,350	0,73	5,83±0,51	104,7	0,401	0,70	5,78±0,47	103,8	0,327	0,75
10	7,47±0,87	6,19±0,40	82,9	1,327	0,23	6,37±0,43	85,3	1,125	0,30	5,94±0,65	79,5	1,402	0,19
15	8,09±0,60	7,29±0,60	90,1	0,954	0,36	4,58±0,76 [^]	56,6	3,630	0,01	4,96±0,90 [^]	61,3	2,911	0,02
20	6,36±0,56	4,80±0,80	75,5	1,607	0,14	4,98±0,75	78,3	1,476	0,17	2,21±0,54 [^]	34,7	5,333	<0,01
30	2,81±0,51	3,49±0,56	124,2	0,897	0,39	3,29±0,53	117,1	0,658	0,53	3,25±0,57	115,7	0,576	0,58

Примітки:

- * – % відносно контролю;
- ** – критерій Стьюдента;
- *** рівень значимості;
- [^] – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;
- Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив біциклопірону на вміст азоту нітратів в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спостереження, доба	Вміст азоту нітратів в ґрунті в залежності від вихідної концентрації біциклопірону (мг/кг)													
	0,00	0,05 (1 н.в.)				0,25 (5 н.в.)				1,0 (20 н.в.)				
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	
1	21,31±2,28	22,49±2,21	105,5	0,372	0,72	22,17±2,25	104,0	0,268	0,79	22,24±1,68	104,4	0,329	0,75	
3	21,70±2,25	23,31±2,96	107,4	0,434	0,67	22,34±3,11	102,9	0,168	0,87	19,64±2,90	90,5	0,561	0,59	
5	32,65±1,77	31,51±1,68	96,5	0,469	0,65	32,50±1,48	99,5	0,068	0,95	34,57±1,64	105,9	0,794	0,45	
7	44,49±2,38	49,22±3,02	110,6	1,231	0,25	48,63±2,46	109,3	1,208	0,25	47,10±2,35	105,9	0,779	0,45	
10	52,70±3,17	60,28±2,89	114,4	1,767	0,11	59,01±2,97	112,0	1,455	0,18	56,25±3,30	106,7	0,775	0,46	
15	60,09±2,98	61,75±2,59	102,8	0,421	0,68	65,42±3,05	108,9	1,251	0,24	67,70±3,49	112,7	1,659	0,13	
20	66,68±2,19	69,04±3,79	103,5	0,539	0,60	70,91±2,80	106,3	1,190	0,26	67,25±2,83	100,9	0,157	0,88	
30	71,95±4,87	73,12±3,67	101,6	0,192	0,85	67,24±3,10	93,5	0,816	0,44	68,15±3,03	94,7	0,663	0,53	

Примітки:

- * – % відносно контролю;
- ** – критерій Стьюдента;
- *** рівень значимості;
- ^ – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;
- Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив підфлуметофену на вміст іонів амонію в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спостереження, доба	Вміст іонів амонію в ґрунті в залежності від вихідної концентрації підфлуметофену (мг/кг)													
	0,00	0,12 (2 н.в.)				0,6 (10 н.в.)				1,8 (30 н.в.)				
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	
1	23,38±0,54	25,42±1,84	108,7	1,064	0,33	20,63±1,26	88,2	2,013	0,08	20,74±1,66	88,7	1,517	0,18	
3	31,18±2,02	32,63±1,56	104,7	0,567	0,58	22,57±3,53	72,4	2,120	0,07	17,27±3,80 [^]	55,4	3,236	0,01	
5	48,76±2,07	51,28±2,78	105,2	0,729	0,48	47,90±2,46	98,2	0,267	0,79	52,37±2,51	107,4	1,109	0,29	
7	53,03±7,95	62,01±1,83	116,9	1,102	0,31	71,97±6,20	135,7	1,879	0,09	64,98±5,25	122,5	1,255	0,24	
10	35,13±1,59	29,81±1,97	84,9	2,100	0,06	35,99±2,28	102,4	0,307	0,77	44,74±2,20 [^]	127,4	3,533	0,01	
15	36,89±2,11	32,27±3,18	87,5	1,210	0,26	30,73±2,69	83,3	1,800	0,11	37,90±2,03	102,7	0,347	0,74	
20	12,90±1,38	9,03±1,29	70,0	2,044	0,07	13,26±1,15	102,8	0,205	0,84	19,24±1,05 [^]	149,1	3,666	0,01	
30	9,86±1,61	11,53±0,84	116,9	0,922	0,38	22,35±1,88 [^]	226,7	5,052	<0,01	31,28±1,56 [^]	317,2	9,564	<0,01	

Примітки:

- * – % відносно контролю;
- ** – критерій Стьюдента;
- *** рівень значимості;
- [^] – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;
- Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив підфлуметофену на вміст нітрит-іонів в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спостереження, доба	Вміст нітрит-іонів в ґрунті в залежності від вихідної концентрації підфлуметофену (мг/кг)												
	0,00	0,12 (2 н.в.)				0,6 (10 н.в.)				1,8 (30 н.в.)			
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***
1	0,08±0,01	0,05±0,01	62,5	2,010	0,07	0,06±0,01	75,0	1,940	0,08	0,07±0,02	87,5	0,290	0,78
3	0,92±0,11	0,96±0,11	104,3	0,263	0,80	0,57±0,06 [^]	62,0	2,792	0,02	0,24±0,06 [^]	26,1	5,454	<0,01
5	2,40±0,20	2,95±0,15	122,9	2,199	0,06	1,85±0,12 [^]	77,1	2,402	0,04	0,83±0,20 [^]	34,6	5,564	<0,01
7	5,62±0,65	6,65±0,55	118,3	1,205	0,26	5,00±0,17	89,0	0,915	0,40	1,77±0,47 [^]	31,5	4,761	<0,01
10	6,38±0,38	7,35±0,44	115,2	1,672	0,13	7,14±0,32	111,9	1,528	0,16	5,01±0,46 [^]	78,5	2,301	0,04
15	15,27±0,91	17,08±1,24	111,9	1,175	0,27	14,79±1,08	96,9	0,338	0,74	12,90±1,13	84,5	1,637	0,13
20	8,02±0,94	7,36±0,54	91,8	0,612	0,56	6,69±0,58	83,4	1,216	0,26	6,86±0,70	85,5	0,998	0,34
30	6,33±0,61	6,68±0,60	105,5	0,411	0,69	8,93±0,31 [^]	141,1	3,805	<0,01	10,08±0,43 [^]	159,2	5,032	<0,01

Примітки:

- * – % відносно контролю;
- ** – критерій Стьюдента;
- *** рівень значимості;
- [^] – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;
- Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив підфлуметофену на вміст азоту нітратів в чорноземі вилуженому (n=6)

Термін спостереження, доба	Вміст азоту нітратів в ґрунті в залежності від вихідної концентрації підфлуметофену (мг/кг)												
	0,00	0,12 (2 н.в.)				0,6 (10 н.в.)				1,8 (30 н.в.)			
	M±m, мг/кг	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***	M±m, мг/кг	%*	t**	p***
1	24,43±1,05	24,81±0,91	101,6	0,273	0,79	19,50±1,98	79,8	2,196	0,06	19,95±1,79	81,7	2,157	0,06
3	21,51±1,55	19,95±1,24	92,7	0,782	0,45	14,03±0,68 [^]	65,2	4,408	<0,01	13,92±0,83 [^]	64,7	4,302	<0,01
5	25,64±1,49	23,78±2,08	92,7	0,725	0,49	20,29±0,76 [^]	79,1	3,198	0,02	18,27±1,08 [^]	71,3	4,000	<0,01
7	31,14±1,04	33,85±1,79	108,7	1,308	0,23	20,71±0,66 [^]	66,5	8,447	<0,01	19,08±0,84 [^]	61,3	9,019	<0,01
10	39,31±2,10	47,24±4,04	120,2	1,742	0,12	31,78±2,86	80,8	2,123	0,06	25,74±4,20 [^]	65,5	2,893	0,02
15	43,06±2,25	41,87±3,57	97,2	0,282	0,78	35,20±2,75	81,7	2,213	0,05	32,21±3,86 [^]	74,8	2,428	0,04
20	49,84±3,98	52,96±5,98	106,3	0,434	0,67	45,79±3,11	91,9	0,802	0,44	34,52±3,48 [^]	69,3	2,900	0,02
30	53,07±3,43	55,60±3,58	104,8	0,510	0,62	54,75±1,95	103,2	0,424	0,68	37,20±2,78 [^]	70,1	3,593	<0,01

Примітки:

- * – % відносно контролю;
- ** – критерій Стьюдента;
- *** рівень значимості;
- [^] – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;
- Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив біциклопірону на динаміку фосфатазної активності чорнозему вилуженого (n=6)

Термін спостереження, доба	Активність фосфатази в ґрунті в залежності від вихідної концентрації біциклопірону ($\times 10^{-5}$ мг $P_2O_5/(кг \times c)$)												
	0,00	0,05 (1 н.в.)				0,25 (5 н.в.)				1,0 (20 н.в.)			
	M \pm m, $\times 10^{-5}$ мг $P_2O_5/(кг \times c)$	M \pm m, $\times 10^{-5}$ мг $P_2O_5/(кг \times c)$	%*	t**	p***	M \pm m, $\times 10^{-5}$ мг $P_2O_5/(кг \times c)$	%*	t**	p***	M \pm m, $\times 10^{-5}$ мг $P_2O_5/(кг \times c)$	%*	t**	p***
1	8,02 \pm 0,57	10,16 \pm 1,28	126,7	1,528	0,17	9,65 \pm 1,08	120,3	1,335	0,22	10,01 \pm 0,95	124,8	1,800	0,11
3	11,94 \pm 1,07	12,79 \pm 0,90	107,1	0,607	0,56	14,86 \pm 1,34	124,5	1,703	0,12	14,29 \pm 0,70	119,7	1,841	0,10
5	15,60 \pm 1,21	13,04 \pm 0,79	83,6	1,777	0,11	17,68 \pm 1,09	113,3	1,278	0,23	15,63 \pm 1,56	100,2	0,011	0,99
7	13,38 \pm 1,00	10,31 \pm 1,26	77,1	1,912	0,08	11,24 \pm 0,77	84,0	1,701	0,12	10,45 \pm 0,99	78,1	2,078	0,06
10	11,47 \pm 1,23	8,86 \pm 0,94	77,2	1,683	0,13	7,87 \pm 0,84 [^]	68,6	2,417	0,04	8,19 \pm 0,63 [^]	71,4	2,369	0,05
15	7,38 \pm 0,50	6,38 \pm 0,50	86,5	1,396	0,19	4,58 \pm 0,36 [^]	62,1	4,528	<0,01	4,31 \pm 0,47 [^]	58,4	4,457	<0,01
20	11,53 \pm 0,57	10,05 \pm 0,63	87,2	1,743	0,11	9,37 \pm 0,42 [^]	81,3	3,045	0,01	9,56 \pm 0,64 [^]	82,9	2,289	0,05
30	6,55 \pm 0,79	5,58 \pm 0,34	85,2	1,134	0,29	4,6 \pm 0,63	70,2	1,932	0,08	5,69 \pm 0,62	86,9	0,866	0,41

Примітки: 1. * – % відносно контролю;

2. ** – критерій Стьюдента;

3. *** рівень значимості;

4. ^ – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;

5. Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$.

Вплив підфлуметофену на динаміку фосфатазної активності чорнозему вилуженого (n=6)

Термін спостереження, доба	Активність фосфатази в ґрунті в залежності від вихідної концентрації підфлуметофену ($\times 10^{-4}$ мг P ₂ O ₅ /(кг \times с))												
	0,00	0,12 (2 н.в.)				0,6 (10 н.в.)				1,8 (30 н.в.)			
	M \pm m, $\times 10^{-4}$ мг P ₂ O ₅ /(кг \times с)	M \pm m, $\times 10^{-4}$ мг P ₂ O ₅ /(кг \times с)	%*	t**	p***	M \pm m, $\times 10^{-4}$ мг P ₂ O ₅ /(кг \times с)	%*	t**	p***	M \pm m, $\times 10^{-4}$ мг P ₂ O ₅ /(кг \times с)	%*	t**	p***
1	4,49 \pm 0,11	4,49 \pm 0,18	100,0	0,037	0,97	4,89 \pm 0,17	108,9	1,965	0,08	4,69 \pm 0,13	104,5	1,173	0,27
3	5,71 \pm 0,12	6,59 \pm 0,37 [^]	115,4	2,230	0,05	5,68 \pm 0,22	99,5	0,139	0,89	7,23 \pm 0,48 [^]	126,6	3,051	0,02
5	5,91 \pm 0,28	6,53 \pm 0,21	110,5	1,761	0,11	7,16 \pm 0,40 [^]	121,2	2,534	0,03	7,02 \pm 0,33 [^]	118,8	2,544	0,03
7	3,66 \pm 0,26	4,55 \pm 0,37	124,3	1,970	0,08	4,10 \pm 0,25	112,0	1,212	0,25	3,60 \pm 0,33	98,4	0,128	0,901
10	3,17 \pm 0,27	3,96 \pm 0,25	124,9	2,131	0,06	3,52 \pm 0,38	111,0	0,752	0,47	2,19 \pm 0,21 [^]	69,1	2,824	0,02
15	4,24 \pm 0,26	4,77 \pm 0,33	112,5	1,274	0,23	3,74 \pm 0,31	88,2	1,222	0,25	3,15 \pm 0,32 [^]	74,3	2,635	0,02
20	2,62 \pm 0,19	2,41 \pm 0,25	92,0	0,675	0,52	2,28 \pm 0,23	87,0	1,129	0,29	1,83 \pm 0,18 [^]	69,8	3,025	0,01
30	2,41 \pm 0,28	2,36 \pm 0,21	97,9	0,126	0,90	2,60 \pm 0,21	107,9	0,556	0,59	2,55 \pm 0,28	105,8	0,368	0,72

Примітки: 1. * – % відносно контролю;

2. ** – критерій Стьюдента;

3. *** рівень значимості;

4. ^ – розходження в порівнянні з контролем (вихідна концентрація 0,00 мг/кг) вірогідні;

5. Табличне значення критерію Стьюдента $t = 2,228$ при рівні значимості $p = 0,05$ та кількості ступенів свободи $k = 10$

