

Міністерство охорони здоров'я України
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

ІБРАГІМОВА ІРИНА ВАСИЛІВНА

УДК 613.6.01:632.95.02:634.11/.12+634.8.047

ДИСЕРТАЦІЯ

**ГІГІЄНИЧНА РЕГЛАМЕНТАЦІЯ НОВИХ ПЕСТИЦИДІВ,
ЗАПРОПОНОВАНИХ ДО ЗАСТОСУВАННЯ НА ЯБЛУНЕВИХ САДАХ ТА
ВИНОГРАДНИКАХ**

Галузь знань 22 Охорона здоров'я. Спеціальність 222 Медицина

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

_____ І.В. Ібрагімова

Науковий керівник:

Вавріневич Олена Петрівна

доктор медичних наук, професор

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Ібрагімова І.В. Гігієнічна регламентація нових пестицидів, запропонованих до застосування на яблуневих садах та виноградниках. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD).
Галузь знань 22 Охорона здоров'я. Спеціальність 222 Медицина.
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена проблемі гігієнічної регламентації нових пестицидних формуляцій, які запропоновані для захисту яблуневих садів та виноградників. Фрукти і ягоди є основними складовими раціонального харчування, джерелом поживних нутрієнтів, які мають протизапальні та антиоксидантні властивості (поліфеноли, антоціани, лікопін, ресвератрол, бета-каротин, кверцетин, нарингін, нобілетин, та ін.) [21, 259]. Зазначені речовини позитивно впливають на здоров'я та самопочуття людини, покращують як фізичне, так і психічне здоров'я, а також допомагають у профілактиці різних неінфекційних захворювань (серцево-судинних та неврологічних захворювань, ожиріння, цукрового діабету, остеоартриту, онкопатолології та ін.) [323]. Аналіз вмісту нутрієнтів у винограді показав наявність мінеральних речовин (Fe, P, Zn і K), жирних кислот (лінолевої, олеїнової та пальмітинової кислот) у вижимках винограду [247].

Загалом у світі існує проблема забруднення харчових продуктів токсичними хімічними речовинами внаслідок природного та антропогенного впливу. Найбільш поширеними забруднювачами є пестициди та інші хімічні речовини, такі як поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та важкі метали [238, 220].

Технологія вирощування рослинницької продукції в сільському господарстві неможлива без застосування хімічних засобів захисту рослин. Хімічний метод захисту рослин простий, доступний, надійний та ефективний [16]. Пестициди дозволяють господарствам підвищити свою ефективність, збільшити врожаї і скоротити втрати від шкідливих факторів. Без застосування

пестицидів різко зростає забур'яненість полів і число хворих рослин, в результаті чого знижується врожайність [251, 193]. Необхідність використання агрохімікатів для досягнення високих урожаїв та захисту рослин від шкідників є очевидною. Відмова від пестицидів є загрозою продовольчій безпеці населення країни [194].

Незважаючи на переваги вирощування сільськогосподарських культур із застосуванням пестицидів, існує водночас ймовірність їх негативного впливу на довкілля, що може призвести до скорочення біологічного різноманіття. При застосуванні засобів захисту рослин практично не уникнути забруднення повітря робочої зони, ґрунту та ґрунтових вод [74, 231, 233]. Деякі пестициди можуть досить довго зберігатися в навколишньому середовищі. Найнебезпечніші можуть зберігатися в ґрунті протягом багатьох років (8-12 років) [251, 244].

Забруднення ґрунту і вод призводить до ризику контамінації рослинної продукції пестицидами, що робить їх небезпечними для здоров'я. При невмілому застосуванні пестицидів, можна завдати значної шкоди не тільки навколишньому середовищу, а й здоров'ю людини. Пестициди, після потрапляння в організм людини та накопичення там у великих кількостях, можуть призвести до розвитку багатьох хронічних захворювань і гострих отруєнь, а також до збільшення кількості вроджених аномалій розвитку і дитячої смертності. Ще однією негативною властивістю пестицидів є те, що вони можуть виводитися з організму і передаватися дітям разом з молоком матері, що годує [135]. Проблема безпечного застосування пестицидів залишається на сьогодні дуже актуальною, адже асортимент препаратів надзвичайно широкий, щороку оновлюється і характеризується значним різноманіттям властивостей, механізмом дії, впливу на людину, теплокровних тварин і корисних організмів, поведінки в навколишньому середовищі та післядії [251].

В нинішніх умовах товаровиробники з кожним роком все більше надають перевагу біологічному захисту, який є альтернативою хімічному

методу, і який стає все більш актуальним. Практична зацікавленість біологічними методами зумовлена тим, що вони безпечні для людини і теплокровних тварин. Фактори біологічного захисту не забруднюють навколишнє середовище, проявляють високу селективність, зручні для масового виробництва та мають невичерпні ресурси для цього. Ось чому для рослин вони є екологічно безпечною і пріоритетною формою в довготривалих програмах боротьби зі шкідливими організмами [166, 191, 297].

Усе вищевикладене дозволяє зробити висновок, що гігієнічна оцінка та регламентація нових пестицидів, які запропоновані до застосування на яблуневих садах та виноградниках з метою мінімізації потенційного ризику для здоров'я працівників сільського господарства та населення, зниження пестицидного навантаження на об'єкти довкілля є актуальною в сучасній агропромисловості.

Мета і завдання дослідження.

Гігієнічна оцінка та регламентація нових пестицидів, запропонованих до застосування на яблуневих садах і виноградниках для мінімізації потенційного ризику для здоров'я працівників сільського господарства та населення і зниження пестицидного навантаження на об'єкти довкілля.

Для досягнення поставленої мети було визначено наступні **завдання**:

1. Виконати аналіз стану виробництва плодово-ягідних культур і винограду, обсягів та асортименту застосування різних груп пестицидів на території України за період з 2018 по 2022 роки, в тому числі на плодових культурах.

2. Провести токсиколого-гігієнічну оцінку сучасних препаратів запропонованих для захисту яблуневих садів та виноградників Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай та їх діючих речовин (д.р.): мілбемектину, етофенпроксу, ацетаміприду,

новалурону, сірки, 1-метилциклопену, спіродиклофену, міді, клотіанідину, лямбда-цигалотрину, біфентрину, дифенконазолу, флуксапіроксаду, абамектину, гліфосату, оксифлуорфену, крезоксим-метилу та обґрунтувати величини допустимої добової дози (ДДД) для нових д.р. мілбемектину та етофенпроксу та оцінити ступінь їх небезпечності для людини.

3. Дослідити динаміку вмісту та стійкість досліджуваних пестицидів у винограді та яблуках в різних ґрунтово-кліматичних зонах України і обґрунтувати максимальні допустимі рівні (МДР) досліджуваних пестицидів в яблуках, винограді та соках, строки очікування до збирання врожаю.

4. Встановити поведінку пестицидів у ґрунті та обґрунтувати для нових діючих речовин (мілбемектину та етофенпроксу) орієнтовно допустимі концентрації (ОДК) у ґрунті. Вивчити вплив різних концентрацій нових пестицидів на органолептичні властивості води, загальний санітарний режим водойм та обґрунтувати ГДК у воді водойм господарсько-питного призначення.

5. Науково обґрунтувати орієнтовні безпечні рівні впливу (ОБРВ) в повітрі робочої зони, ОБРВ в атмосферному повітрі нових діючих речовин – мілбемектину, етофенпроксу. Вивчити умови праці при застосуванні досліджуваних пестицидів та науково обґрунтувати регламенти і розробити інструкції з їх безпечного застосування.

6. Дати гігієнічну оцінку ризику небезпечного впливу досліджуваних пестицидів при комплексному та комбінованому надходженні для професійних контингентів, а також оцінити ризик для населення при споживанні води та харчових продуктів (яблук, винограду) після застосування пестицидів для захисту яблуневих садів та виноградників.

7. Обґрунтувати диференційовані критерії, які слід враховувати при моніторингу досліджуваних пестицидів та розробити рекомендації щодо контролю за їх застосуванням.

Методи досліджень: метод натурного та лабораторного гігієнічних експериментів, фізико-хімічні (хроматографічні) методи, органолептичні,

санітарно-хімічні, санітарно-мікробіологічні, фізичні, клініко-діагностичні, метод математичного моделювання та статистичного аналізу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше проведено оцінку токсичності та ступеню небезпечності нових д.р. мілбемектину, етофенпроксу, що дозволило вперше в Україні обґрунтувати допустимі добові дози. Встановлені класи небезпечності препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай та їх д.р. Вперше здійснені натурні дослідження поведінки досліджуваних д.р. в об'єктах довкілля, яблуках та винограді, встановлені особливості їх поведінки в різних ґрунтово-кліматичних зонах України та оцінено їх стійкість.

Вивчені умови праці, розраховано потенційний ризик несприятливого впливу досліджуваних гербіцидів, інсектицидів і фунгіцидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів і виноградників, на організм працівників сільськогосподарської галузі в агропромисловому комплексі і особистих підсобних господарствах. Оцінено ризик небезпечного впливу пестицидів для споживачів, вирощеної продукції з їх застосуванням, а також контамінованої води.

Вивчені особливості впливу нових д.р. мілбемектину, етофенпроксу на процеси самоочищення води водою.

Підібрані оптимальні умови екстракції та хроматографування нових д.р. етофенпроксу і мілбемектину в різних матрицях (повітрі, воді, ґрунті, яблуках, винограді та їх соках).

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що за результатами проведених досліджень розроблені та впроваджені в практику народного господарства інструкції з безпечного застосування пестицидів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай при їх застосуванні на яблуневих садах та виноградниках. Науково обґрунтовані для мілбемектину, етофенпроксу та інших д.р. 38 максимально

допустимі рівні в яблуках, винограді і соках, 8 медико-санітарні нормативи мілбемектину, етофенпроксу у воді – гранично допустимі концентрації, в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі орієнтовно безпечні рівні впливу, у ґрунті – орієнтовно допустимі концентрації, які затверджені у встановленому порядку [137, 139].

Розроблено і обґрунтовано медико-санітарні нормативи (23 строки очікування до збору врожаю, 46 строки виходу на оброблені ділянки) та інструкції з безпечного застосування досліджуваних пестицидів, які запропоновані для захисту яблунь та виноградників, які затверджені у встановленому порядку [137, 139] і будуть використовуватись фахівцями МОЗ України, Державної служби України з питань праці, Держпродспоживслужби України, Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України, Міністерства аграрної політики України.

Розроблено і апробовано методичні вказівки з визначення етофенпроксу і мілбемектину у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі [149, 158], воді (№ 1796-2022, 1759-2021), ґрунті (№ 1760-2021, № 1797-2022), яблуках, винограді та соках (№ 1762-2021, 1763-2021, 1799-2022), які затверджені у встановленому порядку і дозволяють здійснювати контроль обґрунтованих медико-санітарних нормативів.

Обґрунтовано критерії, які слід враховувати при вирішенні питання необхідності моніторингу досліджуваних пестицидів, розроблені рекомендації щодо контролю за їх застосуванням, а саме виділено пестициди, що підлягають обов'язковому контролю у воді, ґрунті яблуках та винограді.

ВИСНОВКИ

На основі аналізу та узагальнення результатів, отриманих у процесі лабораторних і натурних експериментів з дослідження небезпечності пестицидів, рекомендованих до застосування для захисту яблуневих садів та виноградників, вирішено актуальну наукову задачу профілактичної медицини – обґрунтовано медико-санітарні нормативи (регламенти) пестицидних формуляцій Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект,

Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай, нових діючих речовин мілбемектину та етофенпроксу, а також рекомендовано диференційовані критерії моніторингу пестицидів у об'єктах довкілля (воді, ґрунті, повітрі) і сільськогосподарській сировині (яблуках, винограді та їх соках). Це дозволить зменшити пестицидне навантаження на об'єкти довкілля та мінімізувати ризик небезпечного впливу пестицидів на професійні і непрофесійні контингенти, при їх застосуванні на яблуневих садах та виноградниках.

1. Встановлено, що станом на 2022 рік, згідно з офіційними даними Державної служби статистики України, на 43-69 % площ країни під багаторічні культури (плодові та ягідні, горіхи, виноград, хміль та інші багаторічні культури) були застосовані пестициди. В структурі асортименту пестицидів для захисту багаторічних культур переважали фунгіциди – 77 % (207,2 тон), на гербіциди припадало 15,5 % (41,7 тон), інсектициди – 6,5 % (17,5 тон) від загальної кількості застосованих пестицидів, що свідчить про необхідність оцінки ризику їх небезпечного впливу на людину при виконанні виробничих операцій, споживанні води, яблук, винограду, вирощених при застосуванні інтенсивних систем хімічного захисту.

2. Проведено токсиколого-гігієнічну оцінку сучасних препаратів, запропонованих для захисту яблуневих садів та виноградників, і встановлено, що препарати Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Гліфоголд, Скай відносяться до III класу небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34], Харвест Сمارт, Протект, Серкадіс Плюс, Протект, Сарапе, Зумер – до II класу (лімітуючий критерій гостра інгаляційна токсичність), нові діючі речовини мілбемектин і етофенпрокс – до III класу. Обґрунтовані та затверджені у встановленому порядку 2 величини допустимої добової дози для: мілбемектину на рівні 0,03 мг/кг та етофенпроксу – 0,003 мг/кг.

3. Встановлено, що досліджувані пестициди за стійкістю в яблуках та винограді, вирощених в ґрунтово-кліматичних зонах України, належать до

III класу небезпечності відповідно ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34], крім біфентрину, міді та сірки – II клас небезпечності; за стійкістю в ґрунті спіродиклофен, мілбементин віднесено до IV класу небезпечності, новалурон, мідь, дифенконазол, флуксапіроксад, клотіанідін та оксифлуорфен – до II класу, інші речовини (етофенпрокс, ацетаміприд, біфентрин, абаментин, гліфосат, лямбда-цигалотрин) – до III класу небезпечності. Обґрунтовані та затверджені у встановленому порядку наступні медико-санітарні нормативи: 42 максимально допустимі рівні пестицидів в яблуках, винограді та їх соках; 23 строки очікування до збирання врожаю яблук та винограду.

4. Оцінено закономірності поведінки нових діючих речовин у ґрунті в натурних умовах та їх вплив на санітарний стан води водойм в лабораторних умовах, науково обґрунтовано медико-санітарні нормативи нових діючих речовин у ґрунті та воді: ОДК мілбементину та етофенпроксу в ґрунті – 0,2 мг/кг, ГДК мілбементину у воді – 0,003 мг/дм³ (лімітуючий показник – органолептичний та загальносанітарний), етофенпроксу – 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – загальносанітарний).

5. Обґрунтовані величини ОБРВ мілбементину в повітрі робочої зони на рівні 0,1 мг/м³, етофенпроксу – 1,0 мг/м³; ОБРВ в атмосферному повітрі мілбементину – 0,001 мг/м³, етофенпроксу – 0,002 мг/м³ та показано, що на всіх етапах використання пестицидів і різних видах обробки яблуневих садів та виноградників (вентиляторна обробка, штангова обробка міжрядь, ранцева обробка, обробка при зберіганні яблук в складських приміщеннях) не спостерігається перевищення медико-санітарних нормативів в ґрунті, повітрі робочої зони і атмосферному повітрі поблизу обробленої ділянки й не відбувається погіршення умов праці працівників. Науково обґрунтовано 46 медико-санітарних нормативів безпечного застосування досліджуваних пестицидів (строки виходу на оброблені ділянки для виконання ручних / механізованих робіт): для препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Протект, Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай, Гліфоголд, Зумер – 3/7 діб, Блю Стар – 1/3 доби, Блокбастер, Турбо Престо – 4/10 діб.

6. Встановлено, що величини ризику для населення при споживанні води водойм, яблук, винограду, вирощених при застосуванні досліджуваних пестицидів, є допустимим (менше 1); за інтегральним показником небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду більшість сполук належать до мало- та помірно небезпечних (4-3 клас), за винятком ацетаміприду і дифеноконазолу, які є небезпечними (2 клас) та клотіанідину – високо небезпечні (1Б клас); за інтегральним показником небезпечності при вживанні продуктів – належать до 3-4 класу небезпечності (мало- або помірно небезпечні).

7. Обґрунтовано необхідність використання диференційованого підходу при виборі критеріїв, які слід враховувати при вирішенні питання необхідності моніторингу досліджуваних пестицидів, розроблені рекомендації щодо контролю за їх застосуванням та встановлено, що обов'язковому контролю у воді підлягають ацетаміприд, спіродиклофен, клотіанідин, лямбда-цигалотрин, біфентрин, флуксапіроксад, дифеноконазол, абамектин, гліфосат; у яблуках – ацетаміприд, 1-метилциклопен, спіродиклофен, мідь, лямбда-цигалотрин, біфентрин, дифеноконазол, абамектин; винограді – спіродиклофен, мідь; ґрунті – етофенпрокс, новалурон, спіродиклофен, оксифлуорфен та посиленому контролю у ґрунті підлягають лямбда-цигалотрин, дифеноконазол, абамектин, що дозволить зменшити пестицидне навантаження на населення та навколишнє середовище. Для контролю за застосуванням нових пестицидів розроблено 9 методичних вказівок.

Ключові слова: Ключові слова: пестициди, умови праці, харчова безпека, професійний комплексний, комбінований ризик, неканцерогенний та канцерогенний ризик, міграційна здатність, нормування, профілактика, ґрунт, питна вода, повітря, ризик споживання, забруднення підземних і поверхневих вод здоров'я населення.

ABSTRACT

Ibrahimova I.V. Hygienic Regulation of New Pesticides Proposed for Use in Apple Orchards and Vineyards. A qualification manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) in the field of knowledge 22 Health Care, specialty 222 Medicine. Bogomolets National Medical University, Kyiv, 2024.

The thesis is dedicated to the hygienic management of new pesticide formulations for the protection of apple orchards and vineyards. Fruits and berries are key components of a balanced diet, serving as sources of nutrients with anti-inflammatory and antioxidant properties (polyphenols, anthocyanins, lycopene, resveratrol, beta-carotene, quercetin, naringin, nobiletin, etc.) [21, 259].

These substances affect positively human health and well-being, improving both physical and mental health, and contributing to the prevention of various non-communicable diseases (cardiovascular diseases, neurological disorders, obesity, diabetes, osteoarthritis, cancer, etc.) [323]. An analysis of the nutrient content in grapes revealed the presence of essential minerals (Fe, P, Zn, and K) and fatty acids (linoleic, oleic, and palmitic acids) in grape pomace [247].

Overall, food contamination by toxic chemicals due to natural and anthropogenic factors represents a global concern. The most common contaminants include pesticides and other chemical substances such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals [220, 238].

The technology of crop production is impossible without the use of the plant protection products. Chemical methods of plant protection are easy, accessible, reliable, and effective [16]. Pesticides enable farms to increase their efficiency, boost yields, and reduce losses caused by harmful factors. Without the pesticides, weed infestation and the plants' affection by diseases sharply increase, which results in a decline in crop yields [193, 251]. The necessity of using agrochemicals to

achieve high yields and protect crops from pests is evident. The refusal to use pesticides poses a threat to the food security of the country's population [194].

Despite the advantages of cultivating agricultural crops using pesticides, there is also a potential negative environmental effect, leading to a reduction in biodiversity. When using plant protection chemicals, it is almost impossible to avoid contamination of the working environment air, soil, and groundwater [74, 231, 233]. Some pesticides can persist in the environment for extended periods, with the most hazardous ones remaining in the soil for many years, up to 8-12 years [244, 251].

Soil and water contamination increases the risk of pesticide residues in crops, as it makes them hazardous for health. Improper use of pesticides can cause significant harm not only to the environment but also to human health. When pesticides enter the human body and accumulate in large quantities, they can cause numerous chronic diseases, acute poisoning, as well as an increase in congenital developmental abnormalities and infant mortality.

Another harmful property of pesticides is that they can be excreted from the body and children may be poisoned through breast milk [135]. The issue of safe pesticide use remains highly relevant today, as the range of products is vast, constantly updated each year, and characterized by a wide variety of properties, purposes, modes of action, effects on humans and warm-blooded animals, behavior in the environment, and effect after application [251].

Nowadays, manufacturers are increasingly favoring biological protection methods each year as an alternative to chemical methods, which are becoming more relevant. The practical interest in biological methods is driven by their safety for humans and warm-blooded animals. The practical interest in biological methods is due to their safety for humans and warm-blooded animals. Biological protection factors do not pollute the environment, they exhibit high selectivity and are convenient for mass production, with inexhaustible resources for this purpose. This is why biological methods are considered an environmentally safe and priority approach for plants in long-term pest management programs [166, 191, 297].

All of the above allows us to conclude that the hygienic assessment and regulation of new pesticides used in apple orchards and vineyards, aimed to minimize potential health risks to agricultural personnel and the population, as well as reduce the pesticide burden on the environment, is highly relevant in modern agro-industry.

Objective and tasks of the study:

The objective is the hygienic assessment and regulation of new pesticides proposed for use in apple orchards and vineyards, to minimize potential health risks to agricultural personnel and the population, and to reduce the pesticide burden on the environment.

To achieve the objective, the following tasks were identified:

1. Analyze the production status of fruit and berry crops and grapes, as well as the volume and range of pesticide use in various groups across Ukraine from 2018 to 2022, generally and with a particular focus on fruit crops.

2. Perform a toxicological and hygienic assessment of modern preparations proposed for the protection of apple orchards and vineyards, such as Milbenok, Trebon, Cormoran, Lifesul, Harvest Smart, Protect, Blue Star, Turbo Presto, Blockbuster, Serkadis Plus, Sarape, Glyphogold, Zoomer, Sky, and their active ingredients: milbemectin, etofenprox, acetamiprid, novaluron, sulfur, 1-methylcyclopropene, spirodiclofen, copper, clothianidin, lambda-cyhalothrin, bifenthrin, difenoconazole, fluxapyroxad, abamectin, glyphosate, oxyfluorfen, kresoxim-methyl. Justify the acceptable daily intake (ADI) values for the new active ingredients milbemectin and etofenprox, and assess their potential hazard to human health.

3. Investigate the dynamics of the content and persistence of the studied pesticides in grapes and apples across various soil and climatic zones in Ukraine, and justify the maximum permissible levels (MPLs) of these pesticides in apples, grapes, and juices, as well as the pre-harvest intervals for their safe application.

4. Establish the behavior of pesticides in soil and justify the tentatively allowable concentrations (TACs) of the new active ingredients milbemectin and

etofenprox in soil. Examine the effect of various concentrations of new pesticides on the organoleptic properties of water, the overall sanitary condition of water bodies, and substantiate the maximum allowable concentrations (MACs) in water bodies used for household and drinking purposes.

5. Scientifically justify the tentative safe exposure levels (TSELs) for the air in the working area and the atmospheric air for the new active ingredients—milbemectin and etofenprox. Study the working conditions during the application of the studied pesticides, scientifically justify the regulations, and develop guidelines for their safe use.

6. Assess hygienic hazardous effects of the studied pesticides under complex and combined exposure for professional groups, and assess the risk to the general population from consuming water and food products (apples, grapes) after the use of pesticides for the protection of apple orchards and vineyards.

7. Justify differentiated criteria to be considered during the monitoring of the studied pesticides and develop recommendations for controlling their use.

Research Methods: The study employed field and laboratory hygienic experiments, physical-chemical (chromatographic) methods, organoleptic, sanitary-chemical, sanitary-microbiological, physical, clinical-diagnostic methods, as well as mathematical modeling and statistical analysis.

Scientific Novelty of the Results: The researcher was the first to assess the toxicity and hazard levels of the new active ingredients milbemectin and etofenprox, which allowed for the first justification of their acceptable daily intake (ADI) levels in Ukraine. The hazard classes of the preparations Milbenok, Trebon, Cormoran, Lifesul, Harvest Smart, Protect, Blue Star, Turbo Presto, Blockbuster, Serkadis Plus, Sarape, Glyphogold, Zoomer, Sky, and their active ingredients were established. For the first time, the author held field studies to examine the behavior of these active ingredients in the environment, in apples, and in grapes, identifying their behavior in various soil and climatic zones of Ukraine and assessing their persistence.

The author analyzed working conditions and calculated the potential risk of adverse effects from the studied herbicides, insecticides, and fungicides on the health of agricultural personnel in the agro-industrial sector, and in small farms. The study assessed the risk of hazardous pesticide exposure for consumers of products grown with these pesticides, as well as for those exposed to contaminated water. The risk of hazardous pesticide exposure for consumers of the products cultivated using these pesticides and contaminated water was assessed.

The author studied the effects of the new active ingredients milbemectin and etofenprox on the self-purification processes of water bodies. The paper identifies optimal conditions for the extraction and chromatography of these active ingredients in various matrices, including air, water, soil, apples, grapes, and their juices.

The practical significance of the obtained results is represented with the development and implementation of safety guidelines for the use of pesticides such as Milbenok, Trebon, Cormoran, Lifesul, Harvest Smart, Protect, Blue Star, Turbo Presto, Blockbuster, Serkadis Plus, Sarape, Glyphogold, Zoomer, and Sky in apple orchards and vineyards based on the research findings. The study scientifically justified 38 maximum permissible levels (MPL) for milbemectin, etofenprox, and other active ingredients in apples, grapes, and juices, as well as 8 sanitary and health standards for milbemectin and etofenprox in water—maximum allowable concentrations (MACs), tentatively safe exposure levels (TSELs) for air in the working area and atmospheric air, and tentatively allowable concentrations (TACs) in soil. These standards have been officially approved by the Ministry of Health (MOH) orders No. 55, 02.02.2016 [137, 139].

Medical and sanitary standards (23 pre-harvest intervals and 46 re-entry intervals for treated areas) and safety guidelines for use of the studied pesticides have been developed and justified. These standards and guidelines have been officially approved [137, 139], to be utilized by specialists from the Ministry of Health of Ukraine, the State Labor Service of Ukraine, the State Service of Ukraine on Food Safety and Consumer Protection, the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine, and the Ministry of Agrarian Policy of Ukraine.

Methodological guidelines for assessing etofenprox and milbemectin content in workplace air and atmospheric air [149, 158], water, soil (No. 1760-2021, No. 1797-2022), apples, grapes, and juices (No. 1762-2021) have been developed and tested. These guidelines, which have been officially approved, allow for the monitoring of the established medical and sanitary standards.

The author justified the criteria for determining the need for monitoring the studied pesticides, and recommendations for controlling their application. Specifically, pesticides requiring mandatory monitoring in water, soil, apples, and grapes have been identified.

CONCLUSIONS.

Based on the analysis and synthesis of the results obtained from laboratory and field experiments on the hazardous effects of pesticides recommended for use in apple orchards and vineyards, the author resolved a significant scientific challenge in preventive medicine. The paper brings about justification of the medical and sanitary standards (regulations) for the pesticide formulations Milbenok, Trebon, Cormoran, Lifesul, Harvest Smart, Protect, Blue Star, Turbo Presto, Blockbuster, Serkadis Plus, Sarape, Glyphogold, Zoomer, Sky, as well as for the new active ingredients milbemectin and etofenprox. Additionally, differentiated criteria for monitoring pesticides in environmental objects (water, soil, air) and agricultural raw materials (apples, grapes and their juices) have been recommended. This will help reduce the pesticide burden on the environment and minimize the risk of harmful pesticide exposure for both professional and non-professional groups during their use in apple orchards and vineyards.

1. The researcher has found that as of 2022, according to official data from the State Statistics Service of Ukraine, pesticides were applied on 43-69% of the country's land under perennial crops (fruit and berry plants, nuts, grapes, hops, and other perennial crops). In the structure of the pesticide assortment used for the protection of perennial crops, fungicides predominated at 77% (207.2 tons), herbicides accounted for 15.5% (41.7 tons), and insecticides made up 6.5% (17.5

tons) of the total amount of pesticides used. This highlights the necessity of assessing the risk of their harmful effects on humans during production operations, as well as when consuming water, apples, and grapes cultivated using intensive chemical protection systems.

2. A toxicological and hygienic assessment of modern preparations proposed for the protection of apple orchards and vineyards has been conducted. The author has defined that the preparations Milbenok, Trebon, Cormoran, Lifesul, Blue Star, Turbo Presto, Blockbuster, Glyphogold, and Sky belong to hazard class III according to SSanN&R 8.8.1.002-98 [34], while Harvest Smart, Protect, Serkadis Plus, Sarape, and Zoomer belong to hazard class II (the limiting criterion being acute inhalation toxicity). The new active ingredients milbemectin and etofenprox are classified as hazard class III. Two acceptable daily intake (ADI) values have been justified and approved: 0.03 mg/kg for milbemectin and 0.003 mg/kg for etofenprox.

3. It has been found that the studied pesticides, based on their persistence in apples and grapes grown in the soil-climatic zones of Ukraine, belong to hazard class III according to SSanN&R 8.8.1.002-98, with the exception of bifenthrin, copper, and sulfur, which are classified as hazard class II. Regarding soil persistence, spirodiclofen and milbemectin were classified as hazard class IV, while novaluron, copper, difenoconazole, fluxapyroxad, clothianidin, and oxyfluorfen were classified as hazard class II. Other substances (etofenprox, acetamiprid, bifenthrin, abamectin, glyphosate, lambda-cyhalothrin) were classified as hazard class III. The following medical and sanitary standards have been justified and officially approved: 42 maximum permissible levels of pesticides in apples, grapes, and juices, as well as 23 pre-harvest intervals for apples and grapes.

4. The behavior of new active substances in soil under natural conditions and their effect on the sanitary state of water bodies under laboratory conditions have been assessed. The paper justifies medical and sanitary standards for the new active substances in soil and water: the tentatively allowable concentration (TAC) of milbemectin and etofenprox in soil was set at 0.2 mg/kg, the maximum allowable concentration (MAC) of milbemectin in water at 0.003 mg/dm³

(limiting indicators: organoleptic and general sanitary), and for etofenprox at 0.001 mg/dm³ (limiting indicator: general sanitary).

5. The tentatively safe exposure levels (TSEL) of milbemectin in the air of the working zone are justified at 0.1 mg/m³, and for etofenprox at 1.0 mg/m³. The TSELs for atmospheric air has been set at 0.001 mg/m³ for milbemectin and 0.002 mg/m³ for etofenprox. The study demonstrated during all stages of pesticide use and various types of treatments in apple orchards and vineyards (fan treatment, boom spraying of inter-row spaces, backpack treatment, and treatment during apple storage in warehouses), that the medical and sanitary standards in soil, working zone air, or atmospheric air near the treated area remained within the standard. Additionally, no deterioration in working conditions for employees was observed. A total of 46 medical and sanitary standards for the safe use of the studied pesticides were scientifically justified, including re-entry intervals for treated areas for manual/mechanized work: for Milbenok, Trebon, Cormoran, Lifesul, Protect, Serkadis Plus, Sarape, Sky, Glyphogold, and Zoomer – 3/7 days; for Blue Star – 1/3 days; and for Blockbuster and Turbo Presto – 4/10 days.

6. The author has established that the risk levels for the population consuming water from water bodies, apples, and grapes cultivated using the studied pesticides are acceptable (less than 1). Based on the integrated hazard index for pesticide exposure in water, most compounds are classified as slightly or moderately hazardous (hazard class 3-4), with the exception of acetamiprid and difenoconazole, which are hazardous (hazard class 2), and clothianidin, which is highly hazardous (hazard class 1B). Based on the integrated hazard index for consuming products, these pesticides belong to hazard classes 3-4, indicating they are slightly or moderately hazardous.

7. The necessity of using a differentiated approach when selecting criteria for determining the need to monitor the studied pesticides has been justified. Recommendations for controlling their application have been developed, and it has been established that mandatory monitoring in water is required for acetamiprid, spiroticlofen, clothianidin, lambda-cyhalothrin, bifenthrin, fluxapyroxad,

difenoconazole, abamectin, and glyphosate. In apples, acetamiprid, 1-methylcyclopropene, spirodiclofen, copper, lambda-cyhalothrin, bifenthrin, difenoconazole, and abamectin require monitoring; in grapes, spirodiclofen and copper; and in soil, etofenprox, novaluron, spirodiclofen, and oxyfluorfen. Enhanced monitoring in soil is necessary for lambda-cyhalothrin, difenoconazole, and abamectin to reduce the pesticide burden on the population and the environment. Nine methodological guidelines have been developed for the control of new pesticide applications.

Keywords: pesticides, working conditions, food safety, occupational complex, combined risk, non-carcinogenic and carcinogenic risk, migration ability, regulation, prevention, soil, drinking water, air, consumption risk, pollution of underground and surface water, public health.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П., Антоненко, А.М., Омельчук, С.Т. & Бардов, В.Г. (2022). Токсиколого-гігієнічна оцінка нової діючої речовини класу аверсектинів – мілбемектину і препарату на його основі Мілбенок 1 %, КЕ. *Медицина науки України*, 18(3), 87-93. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2022.13>
2. Ibrahimova, I., Vavrinevych, O. & Omelchuk, S. (2023). Assessment of the risk of adverse effects of different pesticide groups for humans consuming apples and grapes treated with pesticides. *Wiadomości Lekarskie*, LXXVI, 2008-2014. doi: 10.36740/WLek202309115
3. Ібрагімова, І.В. & Вавріневич, О.П. (2023). Оцінка ризику та гігієнічна регламентація застосування інсектициду мілбенок на основі нової сполуки класу аверсектинів мілбемектину. *Вісник Вінницького національного медичного університету*, 27(4), 635-640. doi: 10.31393/reports-vnmedical-2023-27(4)-18
4. Ібрагімова, І.В., & Вавріневич, О.П. (2024). Гігієнічна оцінка ризику для людини при застосуванні інсектицидів на основі етофенпроксу за токсичними параметрами. *Медицина науки України*, 20(1), 107-114. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.1.2024.14>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Вавріневич, О.П., Ібрагімова, І.В. & Омельчук, С.Т. (2021). Гігієнічна оцінка безпечності повітря робочої зони під час застосування інсектицидів для захисту яблуневих садів. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини*: зб. матеріалів науково-практичної конференції з міжнародною участю, 17 березня 2021 р. Київ С.Т. Омельчук (ред.). (с. 47-48). Київ: Медінформ. [НАЦІОНАЛЬНИЙ \(librarynmu.com\)](http://librarynmu.com)
6. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П. & Омельчук, С.Т. (2021). Гігієнічна оцінка можливості виникнення гострих токсичних ефектів у працівників при застосуванні інсектицидів для захисту яблуневих садів та виноградників.

Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України (сімнадцяті марзєєвські читання), збірка тез доповідей науково-практичної конференції, 21-22 жовтня 2021 р. Вип. 21, (с.173-175). Київ. <http://ir.librarynmu.com/bitstream/123456789/11200/1/14.pdf>

7. Ібрагімова, І.В., Омельчук, С.Т. & Антоненко, А.М. (2022). Наукове обґрунтування орієнтовно безпечного рівня впливу (ОБРВ) нової сполуки мілбемектину у повітрі робочої зони. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини*: зб. матеріалів науково-практичної конференції з міжнародною участю, 16 березня 2022 р. м. Київ. С.Т. Омельчук (ред.). (с. 41-42). Київ: Медінформ. <http://ir.librarynmu.com/handle/123456789/7426>).

8. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т. & Бардов, В.Г. (2022). Обґрунтування орієнтовно допустимої концентрації нового інсектоакарициду мілбемектину в ґрунті: матеріали XIX Конгрес Світової федерації Українських лікарських товариств (СФУЛТ). *Науково-практичний часопис Всеукраїнського Лікарського Товариства, Українські медичні вісті*, 3-4(92-93), 134-135.

9. Ібрагімова, І.В. (2022). Обґрунтування гранично допустимої концентрації мілбемектину у воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення. «*Annual Young Medical Scientists' Conference 2022, AYMSConf 2022*». *Ukrainian scientific medical youth journal*, 3(133), 80. <http://mmj.nmuofficial.com>

<https://doi.org/10.32345/USMYJ.SUPPLEMENT.3.2022>

10. Вавріневич О.П., О.П., Ібрагімова, І.В. & Омельчук, С.Т. (2023). Гігієнічна оцінка безпечності яблук та винограду, вирощених при застосуванні сучасних інсектицидів. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини* зб. матеріалів науково-практичної конференції з міжнародною участю, 15 березня 2023 р. Київ С.Т. Омельчук (ред.). (с. 68-69). Київ: Медінформ. Доступно з: <http://ir.librarynmu.com/handle/123456789/7083>

11. Ібрагімова І.В., Вавріневич, О.П. & Омельчук, С.Т. (2023). Гігієнічна оцінка ймовірності виникнення гострих токсичних ефектів у працівників при

виконанні робіт з фунгіцидами для обробки садів та виноградників. *Гігієна праці та професійних захворювань: минуле, сьогодні та майбутнє* : матеріали Науково-практичної конференції, присвяченої 100-й річниці заснування Інституту робітничої медицини (нині – Науково-дослідний інститут гігієни праці та профзахворювань ХНМУ), Харків, 10 травня 2023 р. В. В. М'ясоєдов, М. Г. Щербань, О. Г. Мельник (ред. кол.). (с. 56-57). Харків. <https://repo.knmu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/14b7d187-c1d6-4780-ad1a-6b0a3be205b1/content>

12. Ібрагімова І.В., Вавріневич О.П. (2024). Гігієнічна оцінка ризику для людини при застосуванні інсектицидів на основі етофенпроксу за токсичними параметрами. *«Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини»* (с. 107-114).

Інші наукові праці:

13. Ібрагімова, І.В., Омельчук, С.Т. & Вавріневич, О.П. (2024). *Алгоритм вибору критеріїв оцінки небезпечності пестицидів, дозволених до застосування на виноградниках та яблуневих садах в агропромисловому комплексі України, як основи обґрунтування диференційованих підходів їх моніторингу*. Інформаційний лист. Київ. 4 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	26
ВСТУП	28
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	37
1.1 Аналіз застосування пестицидів на яблуневих садах та виноградниках, їх вплив на здоров'я населення	37
1.2 Характеристика параметрів токсикометрії пестицидів, рекомендованих до застосування на яблунях та виноградниках	51
1.2.1 Токсичні властивості інсектицидів.....	51
1.2.2 Токсичні властивості фунгіцидів.....	71
1.2.3 Токсичні властивості гербіцидів.....	79
1.2.4 Токсичні властивості регулятору росту рослин.....	82
РОЗДІЛ 2 ПРОГРАМА, МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	86
РОЗДІЛ 3 ТОКСИКОЛОГО-ГІГІЄНІЧНА ПЕСТИЦИДІВ, ДОЗВОЛЕНИХ ДО ЗАСТОСУВАННЯ НА ЯБЛУНЯХ ТА ВИНОГРАДНИКАХ	110
3.1 Токсиколого-гігієнічна оцінка пестицидів Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай	110
3.2 Токсиколого-гігієнічна оцінка діючих речовин досліджуваних пестицидів: ацетаміприду, новалурону, сірки, 1-метилциклопропену (1-МЦП), спіродиклофену, гідроксиду міді, клотіанідіну, лямбда-цигалотрини біфентрину, дифенокназолу, флуксапіроксаду, абамектину, гліфосату, оксифлуорфену та крезоксим-метилу	113
3.3 Обґрунтування величин ДДД для нових сполук мілбемектину та етофенпроксу	116
3.3.1 Обґрунтування допустимої добової дози мілбемектину для людини	116

3.3.2 Обґрунтування допустимої добової дози етофенпроксу для людини	121
---	-----

РОЗДІЛ 4 ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ДИНАМІКИ ВМІСТУ ДОСЛІДЖУВАНИХ ПЕСТИЦИДІВ В ЯБЛУКАХ ТА ВИНОГРАДІ, ЇХ ГІГІЄНІЧНА РЕГЛАМЕНТАЦІЯ	131
---	-----

4.1 Оцінка динаміки вмісту досліджуваних пестицидів в винограді та яблуках в різних ґрунтово-кліматичних зонах України	131
--	-----

4.2 Обґрунтування максимально допустимих рівнів (МДР) досліджуваних пестицидів в яблуках, винограді та соках	151
--	-----

4.3 Обґрунтування медико-санітарних нормативів безпечного застосування досліджуваних пестицидів на яблунях та виноградниках	158
---	-----

РОЗДІЛ 5 НАУКОВЕ ОБґРУНТУВАННЯ МЕДИКО-САНІТАРНИХ НОРМАТИВІВ МІЛБЕМЕКТИНУ, ЕТОФЕНПРОКСУ У ҐРУНТІ ТА ВОДІ ВОДОЙМ ГОСПОДАРСЬКО-ПИТНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	160
---	-----

5.1 Обґрунтування орієнтовно допустимої концентрації (ОДК) нових діючих речовин мілбемектину, етофенпроксу у ґрунті	160
---	-----

5.2 Обґрунтування гранично допустимої концентрації (ГДК) нових діючих речовин мілбемектину, етофенпроксу у воді водойм господарсько-питного призначення	162
---	-----

5.2.1 Дослідження впливу мілбемектину та етофенпроксу на органолептичні властивості води	162
--	-----

5.2.2 Визначення впливу мілбемектину та етофенпроксу на загальносанітарний режим водойм	167
---	-----

5.2.3 Визначення порогової концентрації мілбемектину та етофенпроксу у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості	174
---	-----

РОЗДІЛ 6 ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ТА РЕГЛАМЕНТАЦІЯ УМОВ ПРАЦІ ПРАЦІВНИКІВ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ПЕСТИЦИДІВ НА ЯБЛУНЕВИХ	
---	--

САДАХ ТА ВИНОГРАДНИКАХ.....	177
6.1 Прогнозування виникнення отруень при застосуванні досліджуваних пестицидів на яблуневих садах та виноградниках	177
6.2 Наукове обґрунтування орієнтовно безпечних рівнів впливу (ОБРВ) в повітрі робочої зони, ОБРВ в атмосферному повітрі нових діючих речовин – мілбемектину, етофенпроксу	179
6.3 Дослідження умов праці під час застосування пестицидів на яблуневих садах та виноградниках та їх регламентація	183
6.4 Оцінка потенційного ризику для персоналу, задіяного при застосуванні пестицидів для захисту яблуневих садів та виноградників.....	200
6.5 Обґрунтування медико-санітарних нормативів безпечного застосування препаратів для захисту яблуневих садів та виноградників	203
РОЗДІЛ 7 ОЦІНКА РИЗИКУ ДЛЯ НАСЕЛЕННЯ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ПЕСТИЦИДІВ НА ЯБЛУНЯХ ТА ВИНОГРАДНИКАХ.....	209
7.1 Оцінка ризику для населення при споживанні контамінованої води поверхневих і підземних джерел.....	209
7.2 Оцінка ризику для населення при споживання яблук та винограду, вирощених при застосування досліджуваних пестицидів.....	216
РОЗДІЛ 8 АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ ...	226
ВИСНОВКИ.....	276
УЗАГАЛЬНЕНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО НЕОБХІДНОСТІ МОНІТОРИНГУ ПЕСТИЦИДІВ, РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ НА ЯБЛУНЕВИХ САДАХ ТА ВИНОГРАДНИКАХ	279
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	280
ДОДАТКИ.....	326

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ААС	–	атомно абсорбційна спектроскопія
ВГ	–	гранули, що диспергуються у воді
ВР	–	водорозчинний концентрат
ВЕРХ	–	високоефективна рідинна хроматографія
ГДК	–	гранично допустима концентрація
ГРХ	–	газорідинна хроматографія
д.р.	–	діюча речовина
ДДД	–	допустима добова доза
Д _{інг}	–	інгаляційна експозиційна доза
Д _{шк}	–	перкутанна експозиційна доза
ДД _{інг}	–	допустима доза при інгаляційному впливі
ДД _{шк}	–	допустима доза при і перкутанному впливі
ЗП	–	змочуваний порошок
ПНВ	–	інтегральний показник небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду
ПНВП	–	інтегральний показник небезпечності при вживанні продуктів
КЕ	–	концентрат, що емульгується
КМЮ	–	коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння
КР	–	комбінований сумарний ризик
КС	–	концентрат суспензії
ЛД ₅₀	–	середня смертельна доза
ЛК ₅₀	–	середня смертельна концентрація
МДР	–	максимально допустимий рівень
МКВ	–	межа кількісного визначення
МВ	–	межа виявлення
МР	–	методичні рекомендації
ОБРВ	–	орієнтовний безпечний рівень впливу

ОДК	–	орієнтовна допустима концентрація
ПГ	–	продукт, що утворює газ
ПФ	–	пестицидна формуляція
Р	–	ризик
ТХМС	–	тандемна хромато-мас-спектрометрія
ХЗЗР	–	хімічні засоби захисту рослин
К	–	константа швидкості руйнації речовини
US EPA	–	United States Environmental Protection Agency
Lim _{ch}	–	порогова доза при перкутанному надходженні, встановлена в хронічному експерименті
LEACH _{mod}	–	індекс потенційного забруднення ґрунтових та поверхневих вод
М	–	середнє значення
MRL	–	Maximum residue level
n	–	кількість спостережень
NOEL	–	no observed effect level, рівень, при якому відсутній будь-який ефект (максимальна недіюча доза або порогова доза)
NOAEL	–	no observed adverse effect level, рівень, при якому відсутній шкідливий ефект(мінімальна діюча доза)
R ²	–	коефіцієнт детермінації
SCI-GROW	–	скринінг концентрацій пестицидів в ґрунтових водах
T	–	критерій Стьюдента
T ₅₀	–	період напіврозкладання, період розкладання 50 % вихідної кількості речовини
T ₉₅	–	період розкладу на 95 % вихідної кількості речовини

ВСТУП¹

Обґрунтування вибору теми дослідження

Технологія вирощування рослинницької продукції в сільському господарстві неможлива без застосування хімічних засобів захисту рослин. Хімічний метод захисту рослин простий, доступний, надійний та ефективний [16]. Пестициди дозволяють господарствам підвищити свою ефективність, збільшити врожаї і скоротити втрати від шкідливих факторів. Без застосування пестицидів різко зростає забур'яненість полів і число хворих рослин, в результаті чого знижується врожайність культур [27, 193]. Необхідність використання агрохімікатів для досягнення високих урожаїв та захисту рослин від шкідників є очевидною. Відмова від пестицидів є загрозою продовольчій безпеці населення країни [194].

Незважаючи на переваги вирощування сільськогосподарських культур із застосуванням пестицидів, існує водночас ймовірність їх негативного впливу на довкілля, призводячи до скорочення біологічного різноманіття. При застосуванні засобів захисту рослин практично не уникнути забруднення повітря робочої зони, ґрунту та ґрунтових вод [74, 231, 233]. Деякі пестициди можуть досить довго зберігатися в навколишньому середовищі. Найнебезпечніші можуть зберігатися в ґрунті протягом багатьох років (8-12 років) [244, 251].

Забруднення ґрунту і вод призводить до ризику забруднення пестицидами рослинної продукції, що робить її небезпечною для здоров'я. При невмілому застосуванні пестицидів, можна завдати значної шкоди не тільки навколишньому середовищу, а й здоров'ю людини. Пестициди, після надходження в організм людини і наступним накопичення у великих

¹ Автор висловлює щире подяку директору Інституту гігієни та екології НМУ імені О.О. Богомольця, члену-кореспонденту НАМН України, професору С.Т. Омельчуку за консультативну та практичну допомогу при виконанні окремих фрагментів роботи.

кількостях, можуть призвести до розвитку гострих отруєнь, багатьох хронічних захворювань, а також до збільшення кількості вроджених аномалій розвитку і дитячої смертності. Ще однією негативною властивістю пестицидів є те, що вони можуть виводитися з організму і передаватися дітям разом з молоком матері, що годує [135]. Проблема безпечного застосування пестицидів залишається на сьогоднішній день дуже актуальною, адже асортимент препаратів надзвичайно великий, щороку оновлюється і характеризується значним різноманіттям властивостей, механізмом дії, впливу на людину, теплокровних тварин і корисних організмів, поведінки в навколишньому середовищі та післядії [251].

В нинішніх умовах товаровиробники з кожним роком все більше надають перевагу біологічному захисту, який є альтернативою хімічному методу, і який стає все більш актуальним. Практична зацікавленість біологічними методами зумовлена тим, що вони безпечні для людини і теплокровних тварин. Фактори біологічного захисту не забруднюють навколишнє середовище, проявляють високу селективність, зручні для масового виробництва та мають невичерпні ресурси для цього. Ось чому для рослин вони являються екологічно безпечною і пріоритетною формою в довготривалих програмах боротьби зі шкідливими організмами [166, 191, 297]. Усе вищевикладене дозволяє зробити висновок, що гігієнічна оцінка та регламентація нових пестицидів, які запропоновані до застосування на яблуневих садах та виноградниках з метою мінімізації потенційного ризику для здоров'я працівників сільського господарства та населення, зниження пестицидного навантаження на об'єкти довкілля є актуальною в сучасній агропромисловості.

Мета і завдання дослідження.

Гігієнічна оцінка та регламентація нових пестицидів, запропонованих до застосування на яблуневих садах і виноградниках для мінімізації потенційного

ризиком для здоров'я працівників сільського господарства та населення і зниження пестицидного навантаження на об'єкти довкілля.

Для досягнення поставленої мети було визначено наступні **завдання**:

1. Виконати аналіз стану виробництва плодово-ягідних культур і винограду, обсягів та асортименту застосування різних груп пестицидів на території України за період з 2018 по 2022 роки, зокрема на плодових культурах.

2. Провести токсиколого-гігієнічну оцінку сучасних препаратів запропонованих для захисту яблуневих садів та виноградників Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай та їх діючих речовин: мілбемектину, етофенпроксу, ацетаміприду, новалурону, сірки, 1-метилциклопрену, спіродиклофену, міді, клотіанідину, лямбда-цигалотрину, біфентрину, дифенокназолу, флуксапіроксаду, абамектину, гліфосату, оксифлуорфену, крезоксим-метилу та обґрунтувати величини допустимої добової дози для нових д.р. мілбемектину та етофенпроксу та оцінити ступінь їх небезпечності для людини.

3. Дослідити динаміку вмісту та стійкість досліджуваних пестицидів у винограді та яблуках в різних ґрунтово-кліматичних зонах України і обґрунтувати максимальні допустимі рівні досліджуваних пестицидів в яблуках, винограді та соках, строки очікування до збирання врожаю.

4. Встановити поведінку пестицидів у ґрунті та обґрунтувати для нових діючих речовин мілбемектину, етофенпроксу орієнтовно допустимі концентрації у ґрунті. Вивчити вплив різних концентрацій нових пестицидів на органолептичні властивості води, загальний санітарний режим водойм та обґрунтувати їх гранично допустиму концентрацію у воді водойм господарсько-питного призначення.

5. Науково обґрунтувати орієнтовні безпечні рівні впливу в повітрі робочої зони, ОБРВ в атмосферному повітрі нових діючих речовин – мілбемектину та етофенпроксу. Вивчити умови праці при застосуванні

досліджуваних пестицидів та науково обґрунтувати регламенти і розробити інструкції з їх безпечного застосування.

6. Дати гігієнічну оцінку ризику небезпечного впливу досліджуваних пестицидів при комплексному і комбінованому надходженні для професійних контингентів, оцінити ризик для населення при споживанні води та харчових продуктів (яблук, винограду) після застосування пестицидів для захисту яблуневих садів та виноградників.

7. Обґрунтувати диференційовані критерії, які слід враховувати при моніторингу досліджуваних пестицидів та розробити рекомендації щодо контролю за їх застосуванням.

Об'єкт дослідження: процеси міграції і деградації в об'єктах довкілля (повітрі, ґрунті, воді) досліджуваних д.р. – мілбемектину, етофенпроксу, ацетаміприду, новалурону, сірки, 1-метилциклопену, спіродиклофену, міді, клотіанідину, лямбда-цигалотрину, біфентрину, дифенконазолу, флуксапіроксаду, абамектину, гліфосату, оксифлуорфену, крезоксим-метилу та особливості їх впливу на населення та працівників.

Предмет дослідження: д.р. та препарати на їх основі Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай, залишкові кількості пестицидів у ґрунті, листі, яблуках, винограді, соках, атмосферному повітрі, повітрі робочої зони, нашивках на спецодязі працюючих, змивах з відкритих ділянок шкіри працівників сільськогосподарської галузі, умови праці заправників, трактористів, операторів, органолептичні, санітарно-хімічні, мікробіологічні показники якості води.

Методи досліджень метод натурного та лабораторного гігієнічних експериментів, фізико-хімічні (хроматографічні) методи, органолептичні, санітарно-хімічні, санітарно-мікробіологічні, фізичні, клініко-діагностичні, метод математичного моделювання та статистичного аналізу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше проведено оцінку токсичності та ступеню небезпечності нових д.р.

мілбемектину, етофенпроксу, що дозволило вперше в Україні обґрунтувати їх ДДД. Встановлені класи небезпечності препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай та їх д.р. Вперше здійснені натурні дослідження поведінки досліджуваних д.р. в об'єктах доквілля, яблуках та винограді, встановлені особливості їх поведінки в різних ґрунтово-кліматичних зонах України і оцінено їх стійкість.

Вивчені умови праці, розраховано потенційний ризик несприятливого впливу досліджуваних гербіцидів, інсектицидів і фунгіцидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, на організм працівників сільськогосподарської галузі в агропромисловому комплексі і особистих підсобних господарствах. Оцінено ризик небезпечного впливу пестицидів для споживачів вирощеної продукції з їх застосуванням, а також контамінованої води.

Вивчені особливості впливу нових д.р. мілбемектину, етофенпроксу на процеси самоочищення води водоїм.

Підібрані оптимальні умови екстракції та хроматографування нових д.р. етофенпроксу і мілбемектину в різних матрицях (повітрі, воді, ґрунті, яблуках, винограді та їх соках).

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що за результатами проведених досліджень розроблені та впроваджені в практику народного господарства інструкції з безпечного застосування пестицидів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай при їх застосуванні на яблуневих садах та виноградниках. Науково обґрунтовані для мілбемектину, етофенпроксу та інших д.р. 38 МДР в яблуках, винограді і соках, 8 медико-санітарні нормативи мілбемектину, етофенпроксу у воді –ГДК, в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі ОБРВ, у ґрунті – ОДК, які затверджені у встановленому порядку [137, 139].

Розроблено і обґрунтовано медико-санітарні нормативи (23 строки очікування до збору врожаю, 46 строків виходу на оброблені ділянки) та інструкції з безпечного застосування досліджуваних пестицидів, які запропоновані для захисту яблунь та виноградників, котрі затверджені у встановленому порядку [137, 139] і будуть використовуватись фахівцями МОЗ України, Державної служби України з питань праці, Держпродспоживслужби України, Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України, Міністерства аграрної політики України.

Розроблено і апробовано методичні вказівки з визначення етофенпроксу і мілбемектину у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі [149, 158], воді (№ 1796-2022, 1759-2021), ґрунті (№ 1760-2021, № 1797-2022), яблуках, винограді та соках (№ 1762-2021, 1763-2021, 1799-2022), які затверджені у встановленому порядку і дозволяють здійснювати контроль обґрунтованих медико-санітарних нормативів.

Обґрунтовано критерії, які слід враховувати при вирішенні питання необхідності моніторингу досліджуваних пестицидів, розроблені рекомендації щодо контролю за їх застосуванням, а саме виділено пестициди, що підлягають обов'язковому контролю у воді, ґрунті яблуках та винограді.

Опубліковано Інформаційний лист «Алгоритм вибору критеріїв оцінки небезпечності пестицидів, дозволених до застосування на виноградниках та яблуневих садах в агропромисловому комплексі України, як основи обґрунтування диференційованих підходів їх моніторингу» (2024).

Результати роботи впроваджено в навчальну роботу кафедри гігієни та екології, кафедри гігієни харчування та нутриціології Національного медичного університету (НМУ) імені О.О. Богомольця, науково-дослідну роботу Інституту гігієни та екології НМУ імені О.О. Богомольця, ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України».

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Робота виконана відповідно до Закону України «Про пестициди та агрохімікати» № 86/95 від 02.03.1995. [151] та є фрагментом наступних госпдогвірних науково-дослідних робіт, які виконувались на базі Інституту гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця, №№ держреєстрації: 0110U105601, 0113U006335, 0119U102201, 0119U102203, 0119U001973, 0119U001807, 0119U103005, 0119U102990, 0118U005025, 0119U000068, 0117U006023, 0121U111605, 0116U007537, 0118U003932.

Особистий внесок здобувача

Авторкою особисто сформульовані мета і завдання дослідження, здійснений аналітичний огляд літератури, розроблений план роботи.

Дисертанткою самостійно проведено токсиколого-гігієнічну оцінку сучасних препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай і діючих речовин на їх основі, запропонованих для захисту яблуневих садів та виноградників та встановлено класи небезпечності згідно з гігієнічною класифікацією пестицидів.

Авторкою взято участь в обґрунтуванні ДДД нових діючих речовин мілбемектину та етофенпроксу для людини, ОБРВ у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі, ОДК у ґрунті, ГДК у воді, МДР у яблуках, винограді, соках.

Авторка приймала участь у виборі умов пробопідготовки ґрунту, повітря, води, яблук, винограду, соків і умов хроматографування мілбемектину та етофенпроксу методами тандемної хромато-мас-спектрометрії (ТХМС) та високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), а також визначення залишкових кількостей досліджуваних діючих речовин в повітрі, ґрунті, яблуках, винограді, соках методами ТХМС і ВЕРХ. Дослідження виконані на базі Інституту гігієни та екології НМУ імені О.О. Богомольця.

Дисертантка брала участь у лабораторних експериментах з вивчення впливу мілбемектину та етофенпроксу на органолептичні властивості, загальний санітарний стан води водойм господарсько-побутового призначення, а також у проведенні натурних експериментів з вивчення умов праці і дослідженні поведінки діючих речовин у ґрунті, повітрі, сільськогосподарських вегетуючих культурах при застосуванні пестицидів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай. Розраховані коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння та величини ризику небезпечного впливу досліджуваних пестицидів для професійних і непрофесійних контингентів.

Здобувачка особисто виконала аналіз критеріїв оцінки небезпечності досліджуваних пестицидів і виділила діючі речовини, які слід контролювати у воді, ґрунті, яблуках та винограді. Статистична обробка, порівняльний аналіз і узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків авторкою виконані особисто.

Апробація матеріалів дисертації

Результати роботи апробовані на науково-практичній конференції з міжнародною участю «Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини» (2021), на науково-практичній конференції «Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України» (сімнадцяті Марзеєвські читання) (2021), на науково-практичній конференції з міжнародною участю «Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини» (2022), XIX Конгрес Світової Федерації Українських Лікарських Товариств (СФУЛТ) (2022), щорічній міжнародній конференції молодих науковців «Annual Young Medical Scientists' Conference 2022, AYMSCConf 2022» (2022), на науково-практичній конференції з міжнародною участю «Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини» (2023), на науково-практичній конференції з

міжнародною участю «Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини» (2024).

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу та 8 розділів, що включають огляд літератури, програму, матеріали і методи досліджень, результати власних досліджень (5 розділів), аналіз і узагальнення результатів дослідження, висновки, додатки та список використаних джерел (325 найменувань, з них 166 кирилицею, 159 латиницею). Загальний обсяг дисертації 350 сторінок, основний зміст роботи викладено на 279 сторінках машинописного тексту. У роботі міститься 112 таблиць та 27 рисунків.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Аналіз застосування пестицидів на яблуневих садах та виноградниках, їх вплив на здоров'я населення

Яблука і виноград мають важливе значення в раціональному харчуванні, як дорослої людини, так і дитини, оскільки дані продукти містять необхідні для нормальної життєдіяльності, росту та розвитку нутрієнти. Ягоди винограду мають збалансований вміст сирого протеїну, клітковини та екстрактів із залишковими цукрами та найвищою антиоксидантною активністю. Виноградні вичавки після переробки винограду також містять протеїн, жир та клітковину з високим вмістом цукрів, за винятком сорту червоного винограду, що вказує на можливість їх використання для годівлі тварин, і є джерелом біологічно активних сполук [226].

Фрукти, в т.ч. яблука є одним із основних джерелом вітаміну С (цитрусові забезпечують 8,03% вітаміну С, ягоди (5,97%), інші фрукти (3,45%) і яблука (3,13%)) і джерелом харчових волокон, а також забезпечують понад 5% деяких мінералів (калію, заліза, магнію, міді), а також вітаміну В6 і вітаміну Е [274].

Фрукти мають унікальні властивості і позитивно впливають на здоров'я людини завдяки своїм нутрієнтам (вітамінам, мінералам, харчовим волокнам), також завдяки своїми екзотичними ароматами і смаками. Існує залежність між фракціями клітковини винограду, конденсованими танінами, загальним вмістом поліфенолів і антиоксидантною активністю. Вживання свіжих фруктів і соків з них покращує фізичне і психічне здоров'я, вони використовуються для профілактики захворювань неінфекційної етіології (серцево-судинних, неврологічних захворювань, ожиріння, цукрового діабету, остеоартриту і деяких видів раку) [226, 259, 274].

Згідно з даними отриманими після проведеного аналізу за 21 річний період статистичних показників стану виробництва плодово-ягідних культур та винограду в Україні (2000-2021 рік) встановлено, що площі насаджень поступово зменшуються. У 2021 р. площа насаджень плодово-ягідних культур становила 190,5 тис. га, що на 187,5 тис. га менше порівняно з 2000 роком. Показник врожайності плодово-ягідних культур зростав до 117,3 ц/га у 2021 році (на 205,5 % порівняно з 2000 р.). Зростання врожайності яблук відбулось завдяки впровадженню сучасних технологій вирощування, в т.ч. використанні хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) [133].

Враховуючи викладене, приділяється особлива увага безпечності яблук та винограду з позиції їх забруднення важкими металами, нітратами та пестицидами [126]. Визначено, що концентрації важких металів (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb) і нітратів не перевищували нормативів для винограду. За коефіцієнтом біогеохімічної рухливості за важкими металами показано, що вони найбільше накопичуються у плодовій частині винограду [126].

Пестициди належать до хімічних речовин, які застосовуються, в переважній більшості випадків, в сільському господарстві для збереження врожаїв від ураження польових культур та садів патогенами, шкідниками, засміченості бур'янами [269]. За своєю природою пестициди є токсичними сполуками, які можуть становити небезпеку для здоров'я людини та спричиняти забруднення об'єктів довкілля [219, 269].

Пестициди є ризик-фактором для працівників, задіяних в сільському господарстві при вирощуванні культур і можуть мати прямий і непрямий вплив та здатні викликати професійну патологію хімічної етіології: порушення з боку ендокринної, репродуктивної, травної, нервової систем, ураження шкіри, органів дихальної системи [219, 269]. Населення може мати опосередкований контакт з ХЗЗР внаслідок зносу аерозолі пестицидів при їх застосуванні на етапі обробки сільськогосподарських культур, при контамінації води, ґрунту, повітря та ін. [219, 269]. Вплив різних пестицидів може підвищувати ризик виникнення, або загострення хронічної патології у

населення таких як діабет, неврологічні порушення, онкологічна патологія, впливати на репродуктивну функцію [219].

Запропоновано включити в програму обстеження працівників, задіяних при застосуванні пестицидів, оцінку фертильності [219].

Одним із шляхів зменшення ризику для населення є виділення і вибір пестицидів з меншим ризиком для здоров'я людини та навколишнього середовища [230].

Серед критеріїв, які слід враховувати при вирішенні питання моніторингу пестицидів, є їх обсяги застосування та територіальне навантаження ХЗЗР [26].

Згідно з офіційними даними Державної служби статистики України станом на 2022 рік були застосовані пестициди на площі 12913,5 тис. га, що становить 21,4 % від загальної площі (603,5 тис. км²). За період з 2018 року по 2022 рік на 89-91 % посівних площах були застосовані пестициди під урожай сільськогосподарських культур, 43-69 % – під багаторічні культури (плодові та ягідні, горіхи, виноград, хміль та інші багаторічні культури) (табл. 1.1.1) [46, 47, 48, 49, 50].

Таблиця 1.1.1

**Площі, на яких були застосовані пестициди під урожай
сільськогосподарських культур [46, 47, 48, 49, 50]**

Культури	2018		2019		2020		2021		2022	
	тис.га	%*	тис.га	%*	тис.га	%*	тис.га	%*	тис.га	%*
Усього	15952,4	89,4	16135,5	89,5	16185,5	91,3	16644,0	91,4	12913,5	89,0
**Культури багаторічні	43,6	64,1	43,1	59,9	40,9	60,9	43,9	69,4	30,2	65,5

Примітки:

- * – у % до уточненої посівної площі;
- ** – плодові та ягідні, горіхи, виноград, хміль та інші багаторічні культури.

Аналіз структури обсягів застосування (табл. 1.1.2.) показав, що за останні чотири роки (2018-2022 рр.) в цілому по усім сільськогосподарським культурам $70,8 \pm 0,6$ % припадало на використання гербіцидів, на другому місці по обсягам застосування були фунгіциди – $19,9 \pm 0,3$ %, на інсектициди – $6,5 \pm 0,4$ %. У 2022 році в структурі обсягів застосування пестицидів переважали гербіциди – 72 % (13926,9 тон), на другому місці були – фунгіциди – 20 % (3884,1 тон), інсектициди – 5,8 % (1121,4 тон) (рис. 1.1.1).

На багаторічних культурах (плодові та ягідні, горіхи, виноград, хміль та інші багаторічні культури) структура обсягів застосування пестицидів відрізнялась (Рис. 1.1.2). Так на першому місці по обсягам застосування були фунгіциди – $77,9 \pm 0,9$ %, на другому і третьому місцях були гербіциди та інсектициди – $12,4 \pm 0,9$ % і $8,8 \pm 0,9$ %, відповідно. Станом на 2022 рік на першому місці за обсягами застосування були фунгіциди – 77,8 % (207,2 тон), другому місці – гербіциди – 15,5 % (41,7 тон). Обсяги застосування інсектицидів складала 6,5 % (17,5 тон) від загальної кількості застосованих ХЗР.

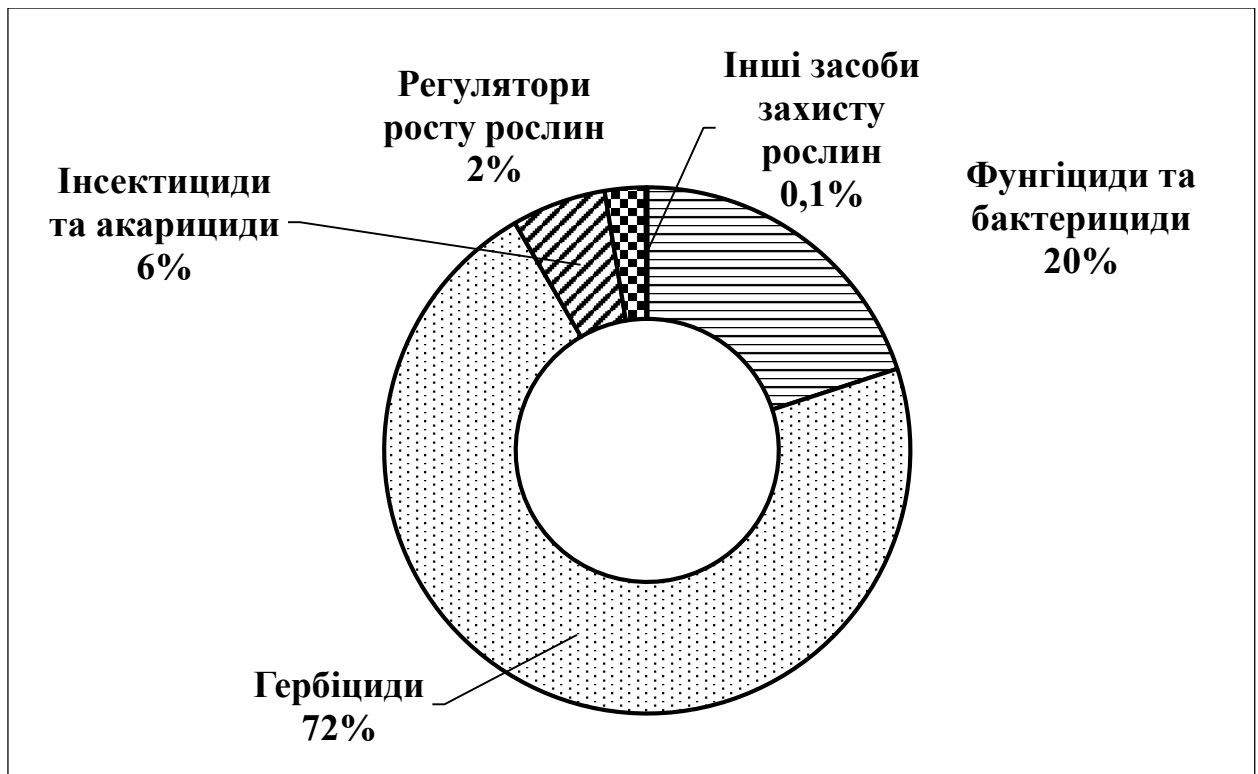


Рис. 1.1.1 Структура обсягів застосування пестицидів у 2022 році

Таблиця 1.1.2

**Обсяг внесених пестицидів, у т.ч. для захисту багаторічних культур
(плодові та ягідні, горіхи, виноград, хміль та інші багаторічні культури) (кг) [46, 47, 48, 49, 50]**

Роки	Культури	Усього		Фунгіциди та бактерициди		Гербіциди		Інсектициди та акарициди		Регулятори росту рослин		Інші засоби захисту рослин	
		кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
2018	Усього	25343444	100	4802174	18,9	17952099	70,8	1808411	7,1	756153	3,0	24607	0,1
	Культури багаторічні*	524121	100	396403	75,6	68507	13,1	55175	10,5	649	0,1	3387	0,6
2019	Усього	24326889	100	4925849	20,2	16647359	68,4	1903528	7,8	824179	3,4	25974	0,1
	Культури багаторічні*	405662	100	316826	78,1	44213	10,9	41554	10,2	779	0,2	2290	0,6
2020	Усього	24621738	100	4866907	19,8	17660338	71,7	1539862	6,3	532528	2,2	22103	0,1
	Культури багаторічні*	464559	100	358129	77,1	53947	11,6	45837	9,9	919	0,2	5727	1,2
2021	Усього	26968450	100	5515310	20,5	19244645	71,4	1541816	5,7	635937	2,4	30742	0,1
	Культури багаторічні*	450335	100	366769	81,4	49546	11,0	30869	6,9	1045	0,2	2106	0,5
2022	Усього	19435462	100	3884085	20,0	13926866	71,7	1121433	5,8	478751	2,5	24327	0,1
	Культури багаторічні*	269078	100	207204	77,0	41703	15,5	17468	6,5	1501	0,6	1202	0,4

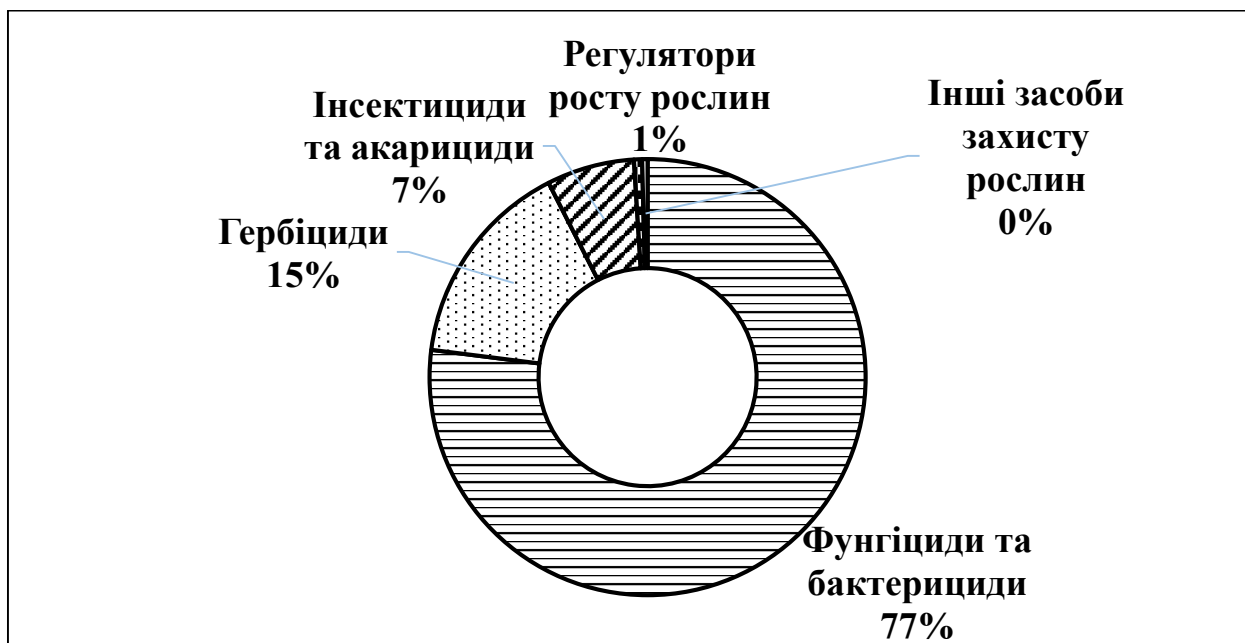


Рис. 1.1.2 Структура обсягів застосування пестицидів для захисту багаторічних культур у 2022 році

В ході аналізу даних Державної служби статистики України встановлено, що за 5-річний період з 2018 року по 2022 рік обсяги застосування ХЗЗР зменшились в цілому на 23,3 %.

Аналіз обсягів використання пестицидів по областях свідчить, що в прикордонних (тимчасово окупованих) регіонах (Херсонська, Харківська, Луганська, Донецька обл.) спостерігається зниження застосування ХЗЗР від 53,4 % до 99,5 %. В деяких регіонах нашої країни спостерігалась зворотна тенденція – збільшення обсягів застосування пестицидів Закарпатській, Рівненській, Волинській обл. на 8-13 % (Рис. 1.1.3) (Додаток Б, табл. Б.1-Б.10).

Лідерами за обсягами використання пестицидів до 2021 року були області з високим рівнем розвитку сільськогосподарської галузі: Вінницька (1660319-1927520 кг), Хмельницька (1583963-1832279 кг), Кіровоградська (1283663-1734447 кг), Харківська (1561482-1628601 кг), Сумська (1395547-1734532 кг), Полтавська (1602720-1863123 кг), Чернігівська (1573928-2211719 кг), Дніпропетровська (1404223-1577610 кг), Київська області (1285391-1421013 кг).

На наступному етапі проаналізовано структуру пестицидів за групами та хімічними класами в кожній групі за призначенням пестицидів. Встановлено, що серед гербіцидів за обсягами застосування переважали аміди, аніліди, фосфорорганічні та хлорорганічні сполуки (ФОС, ХОС), триазини та триазолони (табл. 1.1.3, рис.1.1.4).

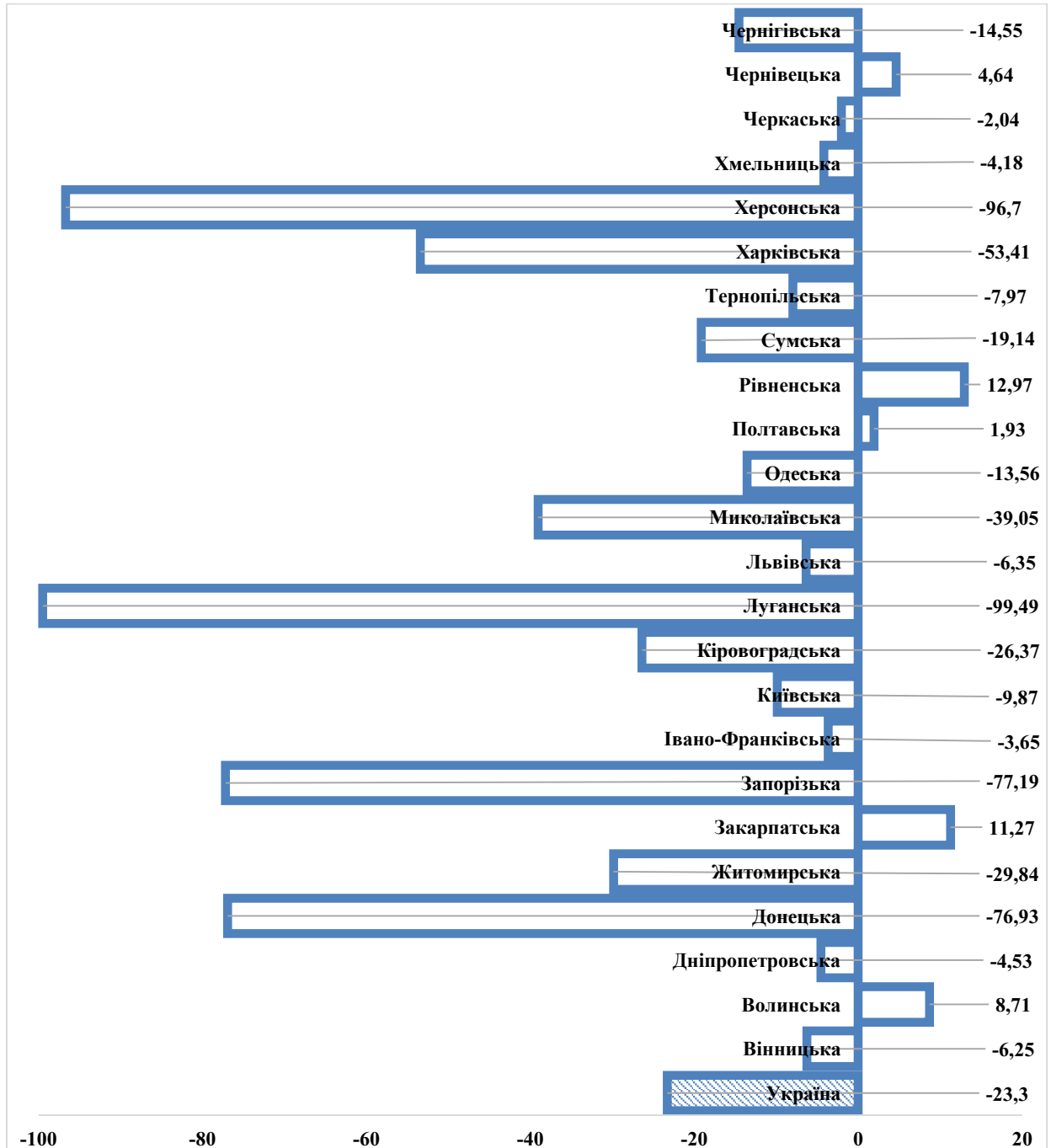


Рис. 1.1.3 Темпи приросту пестицидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (%)

Структура обсягів застосування гербіцидів за хімічними класами за період з 2018 року по 2022 рік (кг) [46, 47, 48, 49, 50]

Хімічний клас	Роки				
	2018	2019	2020	2021	2022
аміди, аніліди	7832360,0	7855967,7	8572386,3	9429280,8	6518788,1
ФОС, ХОС	4509005,4	3970379,8	4081816,7	4626740,7	3301448,6
триазини, триазолони	2837753,0	2533232,1	2768052,9	2986250,4	2269852,5
похідні бензойної кислоти, бензотіазинони	1295966,4	897225,9	775124,9	739290,1	594566,6
сульфонілсечовини, сечовини	477739,9	515234,9	463072,2	423554,9	295115,9
інші	307957,7	279419,0	343512,7	365209,2	354781,8
арилоксифеноксипропіонат	225618,9	200378,1	179610,7	188774,5	204271,3
карбамати	176884,3	123665,7	166262,9	141908,7	114555,6
циклогександіони	101415,2	105763,6	121555,0	139290,3	145229,3
імідазолінони	84837,3	70401,9	69420,7	71671,7	45035,2
піридини	107857,2	110504,6	98973,0	125556,8	80045,2
Всього	17957395,3	16662173,4	17639788,0	19237528,2	13923690,0

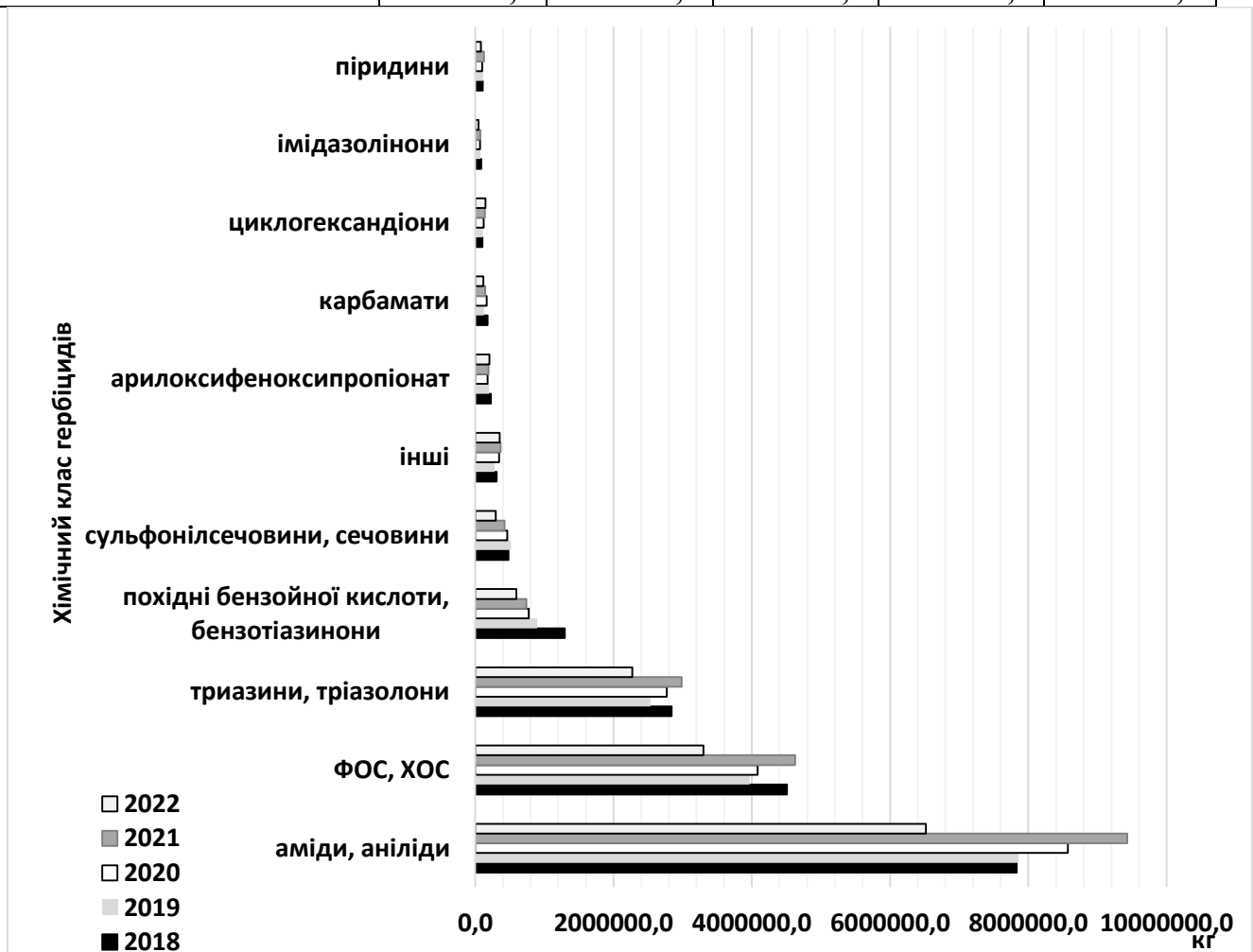


Рис. 1.1.4 Динаміка обсягів застосування гербіцидів за хімічними класами за період з 2018 року по 2022 рік (кг)

Так за останні п'ять років обсяги застосування гербіцидів класу амідів, анілідів склали в середньому $8041756,6 \pm 479822,3$ кг, ФОС, ХОС – $4097878,2 \pm 234471,2$ кг, класу триазинів та триазолонів – $2679028,2 \pm 125734,9$ кг, похідних бензойної кислоти – $860434,8 \pm 119096,8$ кг, сечовинних гербіцидів та сульфонілсечовин – $434943,6 \pm 37914,9$ кг, арилоксифеноксипропіонатів – $199730,7 \pm 7797,7$ кг, карбаматів – $144655,4 \pm 11957,6$ кг, циклогександіонів – $122650,7 \pm 8729,2$ кг, імідазолінонів – $68273,4 \pm 6448,9$ кг, піримідинів – $104587,4 \pm 7480,8$ кг, інші – $330176,1 \pm 15938,3$ кг.

Аналіз динаміки обсягів використання інсектицидів різних класів показала тенденцію до їх зростання у період до 2021 року (табл. 1.1.4, рис.1.1.5). В 2022 році виявлено зниження обсягів використання усіх класів інсектицидів. Лідерами за обсягами використання виявлено ФОС у 2018 році, зважаючи на заборону використання даної групи пестицидів спостерігається загальна тенденція до зниження їх обсягів використання по усім аналізованим рокам. В середньому їх обсяги використання за п'ять років склали $649828,4 \pm 113266,3$ кг. На другому і третьому місці за обсягами використання інсектицидів є неонікотиніоїди і піретроїди $535894,2 \pm 35977,1$ кг і $246983,6 \pm 16748,4$ кг, відповідно.

Обсяги використання неорганічних інсектицидів склали в середньому $52262,0 \pm 9232,4$ кг, піразолів, піридинів – $25584,6 \pm 2271,2$ кг, карбаматів – $3379,5 \pm 787,1$ кг, біологічних препаратів – $1386,9 \pm 296,6$ кг, похідних сечовин – $2644,6 \pm 546,7$ кг, похідних тетразінів, тетронової кислоти – $2919,6 \pm 646,1$ кг, інші – $9054,8 \pm 2473,8$ кг.

Загальна тенденція до зростання обсягів використання фунгіцидів, аналогічна з інсектицидами (табл. 1.1.5, рис.1.1.6). До 2021 року об'єми використання усіх досліджуваних хімічних класів зростали. У 2022 році виявлено зниження даного показника по усім групам фунгіцидів, що пов'язано з військово-політичною ситуацією в країні.

Структура обсягів застосування інсектицидів за хімічними класами за період з 2018 року по 2022 рік (кг) [46, 47, 48, 49, 50]

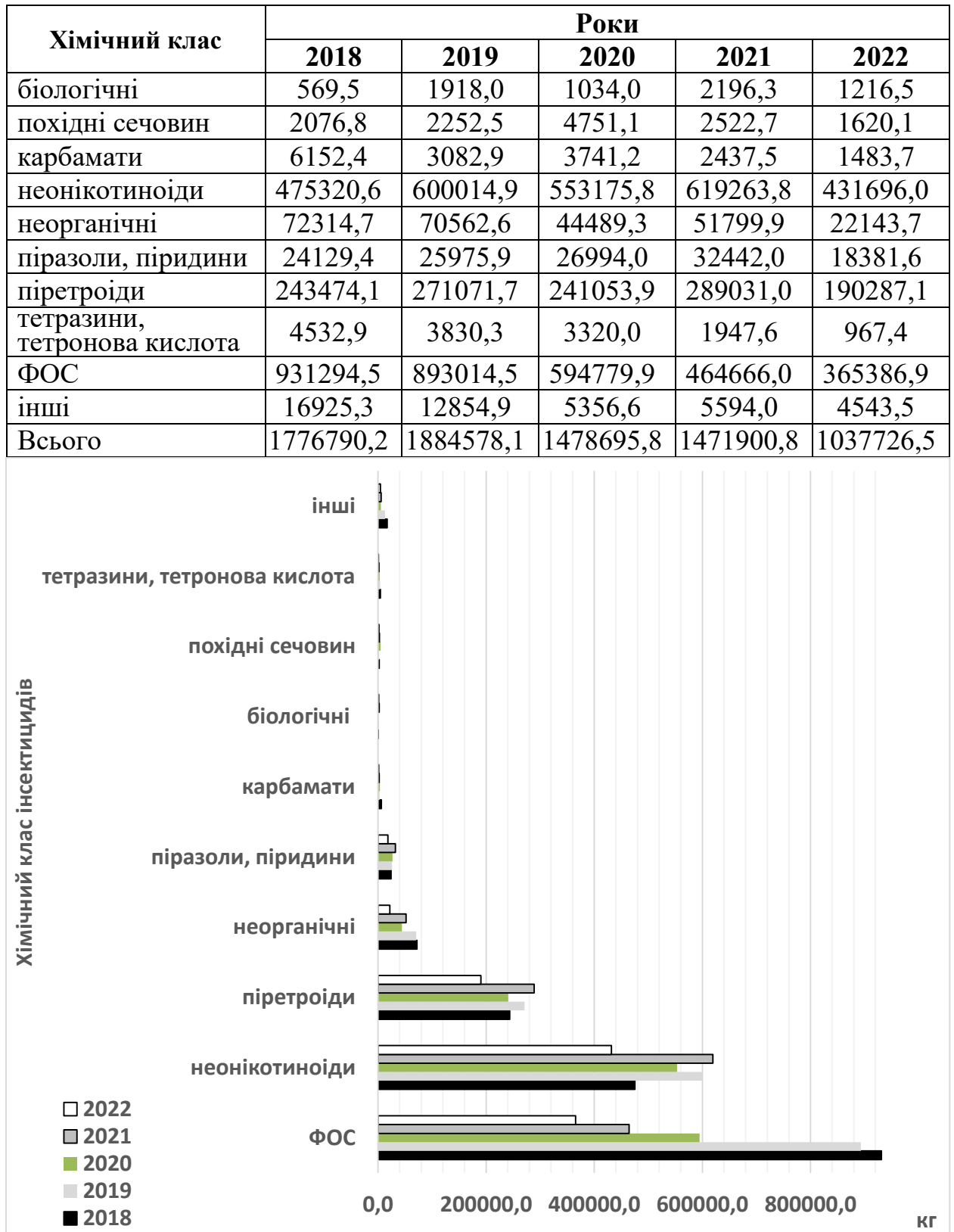


Рис. 1.1.5 Динаміка обсягів застосування інсектицидів за хімічними класами за період з 2018 року по 2022 рік (кг)

Структура обсягів застосування фунгіцидів за хімічними класами за період з 2018 року по 2022 рік (кг) [46, 47, 48, 49, 50]

Хімічний клас	Роки				
	2018	2019	2020	2021	2022
оксазоли, коназоли, триазоли	1790396,6	1908210,7	1807751,6	2090768,9	1441679,0
карбамати	1360757,1	1412919,8	1471341,9	1538082,7	1128333,2
стробілурини	490405,1	503839,7	532215,2	627423,2	420431,1
аміди, аніліди	518477,0	436699,3	459501,6	516257,8	347446,1
неорганічні сполуки	276881,1	293815,4	339704,2	448678,8	336821,1
морфоліни	177997,3	181371,5	142109,6	145891,8	88574,9
піридини, піразоли, піроли	82304,5	95685,9	110909,6	124563,2	122776,3
хінони, хіноліни	25296,0	23008,4	12532,2	22818,4	13678,8
імідазоли	8468,9	8745,1	7876,2	10587,1	33306,9
інші	6749,6	4656,4	4716,0	3667,4	2449,7

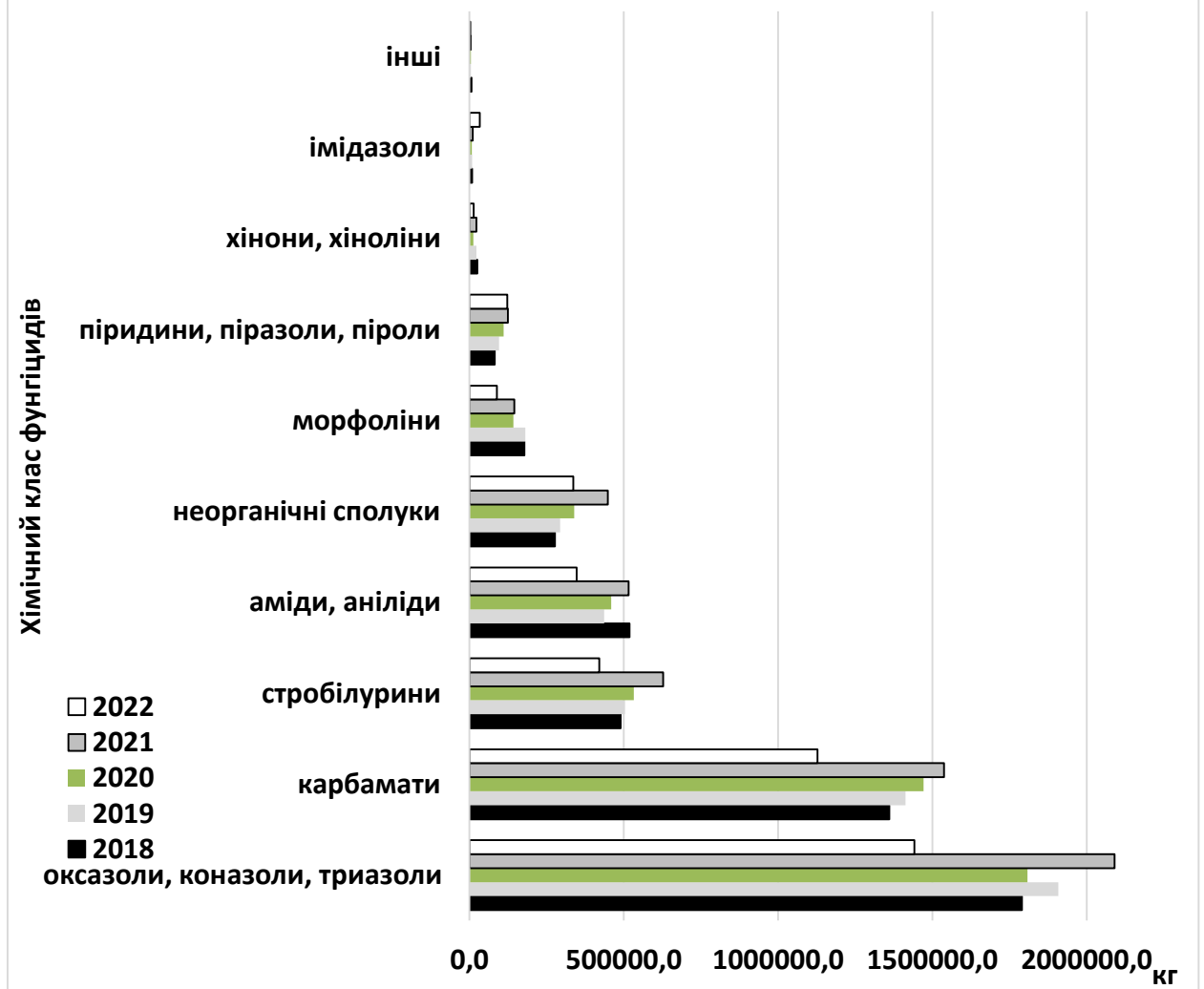


Рис. 1.1.6 Динаміка обсягів застосування фунгіцидів за хімічними класами за період з 2018 року по 2022 рік (кг)

Аналіз обсягів використання фунгіцидів за період з 2018 року по 2022 рік показав, що лідерами за обсягами використання є триазоли, оксазоли, коназоли – $1807761,3 \pm 105948,4$ кг. Друге місце посідають карбамати, обсяги використання яких становили в середньому $1382286,9 \pm 70034,8$ кг. Достатньо високі обсяги використання фунгіцидів класу стробілуринів – $514862,9 \pm 33621,4$ кг, амідів, анілідів – $455676,4 \pm 31386,7$ кг, неорганічних сполук – $339180,1 \pm 29945,7$ кг, морфолінів – $147189,0 \pm 16704,3$ кг, похідних піридинів, піразолів, піролів – $107247,9 \pm 8093,8$ кг, хінонів, хінолінів – $19466,7 \pm 2639,5$ кг, імідазолів – $13796,8 \pm 4898,4$ кг, інших – $4447,8 \pm 707,6$ кг.

Потенційною групою ризику впливу пестицидів є сільськогосподарські працівники, серед яких реєструють негативні наслідки впливу пестицидів: респіраторні, метаболічні ефекти, пошкодження ДНК, окислювальний стрес, ураження щитоподібної залози, рак, неврологічні розлади [192]. Негативний ефект пестицидів на здоров'я пов'язують не лише з професійною діяльністю, а також з ймовірним непрямим впливом внаслідок забруднення об'єктів навколишнього середовища [218].

Враховуючи обсяги використання різних груп пестицидів, існує ризик їх накопичення в сільськогосподарській продукції. Особливу увагу слід приділяти багаторічним культурам (плодовим, виноградникам), які обробляються протягом періоду вегетації в декількох повторностях [51], споживаються в сирому вигляді і є продуктами, що використовуються для дитячого харчування.

Досліджено, що якість ґрунту та води може погіршуватись внаслідок накопичення пестицидів. Протягом останніх кількох десятиліть в країнах ЄС виявлено зменшення популяції комах на 70 %, птахів – на 50 %. Крім того, доведено, що залишки пестицидів шкідливо впливають на бджіл – популяція медоносних бджіл в країнах Америки та Європи скоротилася майже на 30 % [170]. Також досліджено негативний вплив пестицидів на ґрунтову біоту, що обумовлено їх стабільністю у ґрунті, [185].

Через вживання забруднених харчових продуктів ймовірні несприятливі впливи на здоров'я людини (канцерогенних, ендокринних, неврологічних, репродуктивних та ін. захворювань). Показано, що ризик розвитку раку та проблем із психічним здоров'ям збільшується на 25–30% після впливу пестицидів, на 50% ризик лейкемії, лімфоми та раку мозку у дітей [170].

Згідно з результатами досліджень проведених в Бразилії встановлено, що пестициди мають відповідний вплив на здоров'я бразильського населення. Основними наслідками впливу пестицидів на населення були: пошкодження центральної нервової системи, рак, шкідливий вплив на здоров'я сільських працівників, інтоксикації, вади розвитку та ендокринні зміни [255].

Вплив різних типів пестицидів є фактором ризику збільшення хронічних захворювань, таких як діабет, рак і нейродегенеративні захворювання, проблеми з репродуктивною системою, таких як зниження фертильності, безпліддя, аномальне статеве дозрівання, ускладненнями вагітності та виникнення вроджених вад у дітей [218].

Також обговорюються рекомендації щодо медичного нагляду за професійними групами населення, які піддаються впливу пестицидів, що має сприяти біомоніторингу зниженої фертильності

Проблемі накопичення залишків пестицидів в яблуках та винограді присвячено багато робіт [240, 242, 296]. Залишається відкритим питання знаходження альтернативи пестицидам, яке спрямована на захист здоров'я людини та навколишнього середовища [170].

Так, дослідження залишків пестицидів в Азербайджані виконано методом екстракції QuEChERS з наступною маспектрометрією, яке показало наявність в зразках яблук 17 пестицидів, винограду – 7 пестицидів. В більшості випадків залишкові кількості пестицидів були нижчими за максимальні рівні залишків (MRL), за винятком іпродіону. В 60 % випадків при аналізі проб яблук виявляли ацетаміпрід, в 20 % – феноксикарб, 16 % – діазинон, винограду: в 12% зразків знаходили ацетаміпрід, 8% – пенконазол [242].

Згідно зданими досліджень впливу вмісту пестицидів на виття винограду показав, що в шкірці винограду виявляли переважно металаксил, в м'якоті винограду – піриметаніл. В цілому автори дійшли висновку, що миття сприяє зниженню вмісту пестицидів у винограді приблизно на 70 %. Наявні концентрації пестицидів у винограді не перевищували MRL [242].

Дані дев'ятирічного дослідження з 2005 по 2013 рр. свідчать, що лише 33,5 % зразків яблук не містили пестициди. В інших зразках яблук (66,5 %) виявлено залишкові кількості пестицидів у 3 % випадків вище MRL [240].

Оцінка ризику для здоров'я споживачів яблук і винограду продемонструвала не значний ризик (менше 1) [242]. Згідно з іншими даними про оцінку гострих та хронічних ризиків дії пестицидів, які наявні в яблуках було встановлено, що найбільшу небезпеку при гострому впливі мали: флузилазол (624%), диметоат (312%), тебуконазол (173%), хлорпірифос-метил і каптан (104% гострої контрольної дози (ARfD) кожен). При хронічному впливі фосфорорганічні інсектициди становили 99 % прийнятної добової норми (ADI). Показано, що наявність залишків пестицидів в яблуках не становить значного ризику для здоров'я [240].

На думку авторів необхідно розробляти плани контролю за використанням пестицидів для захисту яблунь і виноградників, а також запроваджувати заходи по моніторингу пестицидів в цій продукції [240, 242]. Підкреслено важливість створення державної політики для захисту населення від впливу пестицидів та запобігання виникненню захворювань [255].

Зважаючи на широкий асортимент і значні обсяги застосування пестицидів для захисту плодових і ягідних культур було обрано для аналізу нові пестицидні формуляції різних груп (гербіциди, інсектициди, фунгіциди, регулятори росту рослин) та хімічних класів, рекомендованих для захисту яблунь та виноградників на всіх етапах вирощування та зберігання.

1.2 Характеристика параметрів токсикометрії пестицидів, рекомендованих до застосування на яблунях та виноградниках

Гостра пероральна токсичність пестицидних препаратів Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай та їх д.р. вивчена на щурах Sprague Dawley, лінії SD (Crj:CD) (SPF), Вістар, мишах лінії ICR (Crj:CD-1) (SPF). Подразнюючу дію пестицидних формуляцій та їх д.р. вивчена на кролях в тесті Магнусона і Клігмана, сенсibiliзуючі властивості – на мурчаках.

Узагальнені дані щодо токсичних властивостей досліджуваних пестицидів, що пропонуються для захисту плодкових культур та виноградників наведено в таблицях 1.2.1.1-1.2.1.5.

1.2.1 Токсичні властивості інсектицидів

Гостра пероральна токсичність

При дослідженні гострої пероральної токсичності в максимальних дозах препарат Мілбенок спричиняв птоз; протрацію, атаксію, Требон, Турбо Престо – слиновиділення, незначну загальмованість та сповільнену рухову активність, Сарапе – летаргію та тремор у тварин до загибелі, Протект – зниження рухливості тварин, скуйовджену шерсть. Клінічних симптомів інтоксикації препаратом Корморан, Блокбастер при дослідженні гострої пероральної токсичності не виявлено. При некропсії макроскопічних відхилень виявлено не було [168, 181, 190, 209, 267, 278].

Таблиця 1.2.1.1

Параметри гострої токсичності досліджуваних інсектицидів Мілбенок, Требон, Корморан, Протект, Турбо Престо, Блокбастер, Сарапе [168, 181, 190, 267, 278]

Показники, шлях надходження	Вид тварин	Назва препарату						
		Мілбенок	Требон	Корморан	Турбо Престо	Блокбастер	Сарапе	Протект
ЛД ₅₀ , мг/кг, per os	щури	5300	-	>300- <2000	836,7 (♀), 920,8 (♂)	>500	671,4	>2500
	миші	-	>5000	-	-	-	-	-
ЛД ₅₀ , мг/кг, нашкірно	щури	>2000	>2000	>2000	>2500	>2000	>2000	>2000
ЛК ₅₀ , мг/м ³ , інгаляційно	щури	>6750	>5880	>1610	>5000	>5000	1412,5	>4000
Подразнююча дія на шкіру	кролі	слабка	відсутня	помірна	слабка	слабка	відсутня	відсутня
Подразнююча дія на слизові оболонки	кролі	слабка	відсутня	слабка	слабка	помірна	помірна	відсутня
Сенсибілізуюча дія	мурчаки	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	слабка

Примітки: 1. «-» - дослідження не проводили; 2. ♀ - самки; 3. ♂ - самці.

Параметри гострої токсичності діючих речовин досліджуваних інсектицидів Мілбенок, Требон, Корморан, Протект, Турбо Престо, Блокбастер, Сарапе [167, 181, 184, 190, 199, 200, 202, 203, 204, 205, 206, 212, 211, 213, 216, 229, 237, 245, 246, 260, 267, 266, 273, 277, 281, 290, 302, 311, 314, 315, 318]

Показники, шлях надходження	Вид тварин	Назва препарату								
		Мілбенок	Требон	Корморан		Турбо Престо		Блок- бастер	Сарапе	Протект
Діюча речовина препарату:		мілбе- мектин	етофен- прокс	нова- лурон	ацета- міприд	клоті- анідин	лямбда- цигалотрин	біфен- трин	абамек- тин	спіро- диклофен
ЛД ₅₀ , мг/кг, per os	щури	456 (♀), 762 (♂)	>2000	>5000	375	>5000	56-79	53 (♂) 55 (♀)	207 (♂) 145 (♀)	>2500
	собаки	-	>5000	-	-	-	-	-	-	-
	миші	324 (♀), 313(♂)	-	-	-	389 (♂) 465 (♀) 425	20	-	-	-
ЛД ₅₀ , мг/кг, нашкірно	щури	>5000	>2000 >2100	>2000	>2000	>2000	632 (♂) 696(♀)	>2000	>2020	>2000
ЛК ₅₀ , мг/м ³ , інгаляційно	щури	2800 (♀), 1900 (♂)	>5000 >5900	>5150	>1060	>5538 >6140	60	>1100	>90 (♂) 420 (♀)	>5030
Подразнююча дія на шкіру	кролі	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня
Подразнююча дія на слизові оболонки	кролі	слабка	відсутня	відсутня	слабка	слабка	слабка	відсутня	відсутня	відсутня
Сенсибілізуюча дія	мурчаки	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня

Примітки: 1. «-» - дослідження не проводили; 2. ♀ - самки; 3. ♂ - самці.

Параметри гострої токсичності досліджуваних фунгіцидів Лайфсул, Скай, Блю Стар, Серкадіс Плюс, гербіцидів Гліфоголд, Зумер та регулятора росту Харвест Сمارт [182, 305, 306]

Показники, шлях надходження	Вид тварин	Назва препарату						
		Фунгіциди				Гербіциди		Регулятор росту
		Лайфсул	Скай	Блю Стар	Серкадіс Плюс	Гліфоголд	Зумер	Харвест Смарт
ЛД ₅₀ , мг/кг, per os	щури	>2000	>4000	1100	>2000	>2000	>2000	>2000
ЛД ₅₀ , мг/кг, на шкірно	щури	>2000	>4000	>2000	>5000	>2000	>4000	>2000
ЛК ₅₀ , мг/м ³ , інгаляційно	щури	>5000	>5000	>5000	>3540	-	>1050	>3900
Подразнююча дія на шкіру	кролі	відсутня	відсутня	слабка	слабка	відсутня	слабка	відсутня
Подразнююча дія на слизові оболонки	кролі	відсутня	слабка	помірна	слабка	слаба	помірна	відсутня
Сенсибілізуюча дія	мурчаки	відсутня	відсутня	слабка	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня

Примітки: 1. «-» - дослідження не проводили; 2. ♀ - самки; 3. ♂ - самці.

Параметри гострої токсичності діючих речовин досліджуваних фунгіцидів Лайфсул, Скай, Блю Стар, Серкадіс Плюс [169, 180, 189, 195, 208, 210, 214, 234, 270, 293, 302, 307, 309, 310, 312, 317, 319]

Показники, шлях надходження	Вид тварин	Назва препарату				
		Фунгіциди				
		Лайфсул	Скай	Блю Стар	Серкадіс Плюс	
Діюча речовина препарату:		сірка	крезоксим-метил	гідроксид міді	флуксапіроксад	дифеноконазол
ЛД ₅₀ , мг/кг, per os	щури	>2000	>2000	794	>2000	1953
	миші	-	-	-	-	>2000
ЛД ₅₀ , мг/кг, нашкірно	щури	>2000	>2000	>2000	>2000	>2010
ЛК ₅₀ , мг/м ³ , інгаляційно	щури	>4850	>6100	>5000	>5100	>2000
Подразнююча дія на шкіру	кролі	відсутня	відсутня	слабка	слабка	відсутня
Подразнююча дія на слизові оболонки	кролі	слабка	відсутня	виражена	слабка	відсутня
Сенсибілізуюча дія	мурчаки	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня

Примітки: 1. «-» - дослідження не проводили; 2. ♀ - самки; 3. ♂ - самці.

Параметри гострої токсичності діючих речовин гербіцидів Гліфоголд, Зумер та регулятору росту Харвест Сمارт [207, 222, 252, 253, 254, 261, 262, 263, 264, 265, 275, 276, 304, 313, 316]

Показники, шлях надходження	Вид тварин	Назва препарату		
		Гербіциди		Регулятор росту
		Гліфоголд, Зумер	Зумер	Харвест Смарт
Діюча речовина препарату:		гліфосат	оксифлуорфен	1-метил-цилкопрен
ЛД ₅₀ , мг/кг, per os	щури	>7500 >5000 >4320	>5000	>5000
	миші	>3550	2700-5000 > 3710	-
ЛД ₅₀ , мг/кг, нашкірно	щури	>5000	>5000	>5000
ЛК ₅₀ , мг/м ³ , інгаляційно	щури	>644 >4430 >1900	>22640	>5120
Подразнююча дія на шкіру	кролі	відсутня	відсутня	відсутня
Подразнююча дія на слизові оболонки	кролі	помірна	відсутня	відсутня
Сенсибілізуюча дія	мурчаки	відсутня	відсутня	відсутня

Примітки: 1. «-» - дослідження не проводили; 2. ♀ - самки; 3. ♂ - самці.

Д.р. мілбемектин, при пероральному впливі спричиняла у піддослідних тварин симптоми загальнотоксичної дії: порушення ритму дихання, хитання, порушення настановного рефлексу, зниження температури тіла, слезотеча, зменшення приросту маси тіла. Ацетаміприд спричиняв наступні симптоми інтоксикації: тремор, пригнічений стан, при некропсії – геморагії в кишківнику, порушення кровопостачання печінки; клотіанідин, лямбда-цигалотрин – закриті повіки, тремор, зниження активності, атаксія; біфентрин – тремор, клонічні судоми, виділення з носа та рота, гіперчутливість до дотиків; абабектин – алопецію, зниження активності, атаксію, виділення, тремор, діарею, екзофтальм, пілоерекцію, птоз, вимушене положення тіла; спіродиклофен – загальмованість і неохайність. Д.р. етофенпрокс, новалурон не викликали клінічних симптомів інтоксикації, було незначне сповільнення приросту маси тіла. При некропсії ні у загиблих, ні у забитих в кінці досліду тварин відхилень виявлено не було.

Гостра дермальна токсичність

При дослідженні гострої дермальної токсичності препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Блокбастер, Сарапе загибелі тварин не відмічено, симптомів отруєння і ознак місцевого подразнення не було, Турбо Престо – ознак подразнення шкіри не виявляли, була скуйовджена шерсть та знижена активність тварин, Протект – пригнічення стану тварин та неохайність, ознак подразнення шкіри не виявлено. Після розтину тварин патології внутрішніх органів не виявлено.

При дермальному впливі д.р. мілбемектину, етофенпроксу, новалурону, ацетаміприду, клотіанідину, лямбда-цигалотрину, біфентрину, абабектину, спіродиклофену, всі тварини вижили, симптомів загальнотоксичної дії не виявлено. При некропсії патологічних відхилень не виявлено.

Гостра інгаляційна токсичність

Дослідження гострої інгаляційної токсичності інсектициду Мілбенек показало, що всі тварини вижили. У тварин виявлено летаргію, пілоерекцію, вимушене положення тіла, напів-прикриті очі, порушення дихання,

прострацію, хрипи, вони були холодні на дотик, чихання. Требон при інгаляційному впливі на лабораторних тварин спричиняв зниження частоти дихання і зволоження ділянки голови, після експозиції відмічено забруднення шерсті та ділянки навколо носа, чихання та часті моргання, Турбо Престо, Протект викликав атаксію, скуйовджену шерсть, вимушене положення тіла, Сарапе – загальмованість і тремор. Інсектициди Корморан, Блокбастер при інгаляційному впливі не спричиняли симптомів загальнотоксичної дії. При некропсії патології не виявлено.

При інгаляційній експозиції д.р. мілбемектину більшість тварин загинула впродовж 24 годин після закінчення експозиції, та були наступні симптоми: прикриті очі, повільне та глибоке дихання у всіх тварин в період затравки, забруднення хутра навколо носа червоною субстанцією, аномальне положення тіла, зменшення спонтанних рухів, волога шерсть навколо геніталій, рота і носа, нестійка хода, темніший колір очей, випадіння волосся навколо очей. При інгаляційному впливі етофенпроксу тварини не гинули, д.р. викликала закривання або часткове закриття очей, ненормальну поставу тіла та задишку, випадіння волосся, гіперактивність, незначне зниження маси тіла. Новалурон викликав тяжке уповільнене дихання. Ацетаміприд, клотіанідин, лямбда-цигалотрин, біфентрин, абамектин, спіродиклофен спричиняли симптоми загальної інтоксикації.

Подразнююча дія на шкіру і слизові оболонки очей

При дослідженні подразнюючої дії інсектицидів Мілбенек, Требон, Турбо Престо, Блокбастер виявлено слабе подразнення шкіри, Сарапе, Протект відсутня подразнююча дія на шкіру. Д.р. мілбемектин, новалурон, ацетаміприд, клотіанідин, біфентрин, абамектин, спіродиклофен не подразнюють шкіру. Етофенпрокс, лямбда-цигалотрин слабо подразнюють шкіру кроликів (за даними фірми – не подразнює).

Оцінка стану слизових оболонок очей лабораторних тварин при дослідженні подразнюючої дії інсектицидів Мілбенек, Корморан, Турбо

Престо вказує на незначне подразнення, Требон, Блокбастер, Сарапе – помірну подразнюючу дію, Протект – відсутня подразнююча дія.

Д.р. мілбемектин, етофенпрокс, новалурон, ацетаміприд, клотіанідин, лямбда-цигалотрин, абамектин слабо подразнюють слизові оболонки, біфентрин, спіродиклофен – не подразнюють.

Сенсибілізуюча дія

Після індукції препаратами Мілбенок, Требон, Корморан, Турбо Престо, Блокбастер, Сарапе не виявлено алергенної дії, Протект має незначну алергенну дію.

Речовини мілбемектин, етофенпрокс, новалурон, ацетаміприд, клотіанідин, лямбда-цигалотрин, біфентрин, абамектин, спіродиклофен не володіють алергенними властивостями.

Підгостра токсичність

При дослідженні підгострої токсичності мілбемектину випадків загибелі тварин не було, клінічні симптоми були спорадичними та включали зменшення дефекацій; м'який стул та поліурію; прозорі виділення з очей та зменшення дефекацій.

При впливі етофенпроксу тварини не гинули, клінічних симптомів не було відмічено. NOAEL етофенпроксу для кролів за системними ефектам був встановлений як 1000 мг/кг на основі відсутності системних ефектів при цьому рівні дози. Незначне місцеве подразнення шкіри спостерігалось у всіх групах, але протягом 14 днів відновлювального періоду повністю проходили. NOEL етофенпроксу при інгаляційному впливі за всіма ефектами був встановлений як 0,042 мг/л, виходячи із випадків збільшення маси печінки (у самок) і нирок та гістопатологічних змін в наднирниках у самок в групі 0,21 мг/л, а також збільшення маси щитоподібної залози і печінки та гістопатологічні зміни в печінці, щитоподібній залозі і надниркових залозах у групі 1,01 мг/л.

Дослідження новалурону на мишах дозволили встановити NOAEL – 50 ppm для самців (7,3 мг/кг м.т.) і 100 ppm для самок (19,1 мг/кг м.т.).

При дослідженні підгострої токсичності ацетаміприду виявлено NOAEL для кролів на рівні 1000 мг/кг, LOAEL – більше 1000 мг/кг. Максимально стерпна доза (MTD) клотіанідину для мишей – 2000 ppm (383-491 мг/кг); NOAEL – 1000 ppm (190 мг/кг); LOAEL – 2000 ppm (383 мг/кг). На підставі результатів проведених досліджень на щурах встановлено NOAEL клотіанідину – 1250 ppm (120 мг/кг), LOAEL – 2500 ppm (249 мг/кг). NOAEL клотіанідину для щурів – 1000 мг/кг [245]. У зв'язку з тим, що у дозі 300 мг/кг відзначалися зміни гематологічних показників, NOAEL клотіанідину для щурів встановлено на рівні 100 мг/кг. В умовах проведеного дослідження на собаках NOAEL клотіанідину – 1250 ppm (36 мг/кг) [245].

Клінічні ознаки інтоксикації абамектином в дослідах на щурах характеризувалися: тремором, зниженням активності, почервонінням ороназальної області, плямистістю уrogenітальної області. NOEL – 1,4 мг/кг. В дослідах на мишах відмічено зниження маси тіла тварин. Загибелі тварин не відмічалось. NOEL – 4,3 мг/кг.

Субхронічна токсичність

Аналіз субхронічної токсичності мілбемектину показав, що д.р. не викликала загибелі тварин, спричиняла наступні симптоми у щурів: гіперчутливість, забруднені повіки, слабкість, хитку ходу, пілоерекцію, зменшення рухів, у мишей – симптомів інтоксикації не виявлено, собак – блювання, кал із слизом, седацію, хитку ходу, тремор голови, слинотечу, виділення з очей. NOAEL для щурів – 375 ppm, NOEL – менше 375 ppm (24,94 мг/кг), NOAEL для мишей 2000 ppm (766 мг/кг), NOEL – 1000 ppm. NOEL для собак – 3 мг/кг.

Субхронічну токсичність етофенпроксу вивчали на щурах і на основі токсичності для печінки (збільшення гепатоцитів та клінічних ознак порушення функції печінки, що впливали на метаболізм жирів та синтез факторів згортання крові) та токсичності для щитоподібної залози (збільшення кількості мікрофолікулів щитоподібної залози та зниження рівня циркулюючого тироксину (Т4) при 1800 ppm (120 мг/кг маси тіла на день)

NOAEL був встановлений як 300 ppm, що еквівалентно рівням доз 20 мг/кг для самців та 23 мг/кг для самок, відповідно. NOAEL на мишах був встановлений як 3000 ppm, що еквівалентно рівням доз 375 мг/кг для самців та 390 мг/кг для самок, відповідно.

В дослідях на щурах NOEL новалурону не встановлено, NOAEL – 50 ppm (4,2 мг/кг для самців і 4,7 мг/кг для самок). NOAEL для собак – 100 мг/кг, NOEL – 10 мг/кг. NOAEL – 1000 мг/кг (за подразнюючою дією на щурів).

NOAEL ацетаміприду для щурів склав 12,4/14,6 мг/кг для самців/самок на основі зниження маси тіла і споживання корму при більш високих дозах. NOAEL ацетаміприду для мишей – 106,1/129,4 мг/кг для самців/самок на основі зниження маси тіла і приросту маси тіла, зниження глюкози і холестерину крові, зменшення абсолютної маси органів. NOAEL ацетаміприду для собак – 13/14 мг/кг для самців/самок на основі зниження приросту маси тіла.

Дослідження субхронічної токсичності клотіанідину показало в дослідях на мишах NOAEL – 100 ppm (16 мг/кг). Оскільки результати цього дослідження не узгоджуються з результатами інших GLP досліджень, не рекомендовано враховувати ці дані. У дослідженні субхронічної токсичності на щурах – NOAEL клотіанідину – 250 ppm (19,7 мг/кг). У дослідженні субхронічної токсичності клотіанідину для собак NOAEL – 650 ppm (відповідає 19.3 мг/кг) [245].

NOEL лямбда-цигалотрину – 50 ppm (2,5 мг/кг). При в концентрації 250 ppm речовина викликає зниження маси тіла у щурів, а також зміни деяких біохімічних показників, що свідчать про гепатотоксичну дію.

В експерименті на щурах встановлено NOAEL біфентрину – 100 ppm (5 мг/кг/день), на собаках NOAEL було встановлено – 2,5 мг/кг, так як при 5 мг/кг спостерігався тремор. У наступному експерименті на собаках NOAEL обґрунтована на рівні 1,5 мг/кг/день.

В дослідях на собаках у найвищій дозі абамектин викликав прискорене дихання, дезорієнтацію, тремор, слабкість та незначну втрату координації. Тварини втрачали вагу. NOAEL – 0,25 мг/кг. У кролів відзначали симптоми інтоксикації (летаргію, тремор, зниження маси тіла). При максимальній дозі виявлено виражені зміни шкіри (еритему, набряк). NOEL – 250 мг/кг.

В дослідях на щурах (28 днів) NOAEL спіродиклофену 500 ppm (50 мг/кг) на підставі змін біохімічних параметрів та індукції ферментів печінки при 5000 ppm. Загальний NOAEL спіродиклофену за впливом на надниркові залози у щурів (14-тижневий та 2-річний експеримент) 350 ppm (14,7 мг/кг у 2-річному експерименті). Для мишей NOAEL спіродиклофену становив 100 ppm (30 мг/кг) в короткострокових експериментах за відхиленнями у надниркових залозах при 1000 ppm.

Хронічна токсичність та канцерогенність

Вивчення хронічної токсичності та канцерогенності мілбемектину дозволила встановити для собак NOEL 3 мг/кг, на основі зниження маси тіла у самок та збільшення маси печінки у самців і клінічних симптомів. NOAEL за загальнотоксичними ефектами для щурів – 150 ppm (6,81 мг/кг), на основі відхилень маси тіла у самок, змін біохімічних показників крові, збільшення маси печінки у самців, нирок у самців і самок, збільшення кількості випадків помірної хронічної нефропатії. NOEL по канцерогенності 150 ppm (6,81 мг/кг) на основі незначного перевищення показників історичного контролю кількості поліпів ендометрію та аденокарцином матки. NOAEL для мишей за загальнотоксичними ефектами 200 ppm (18,9 мг/кг), на основі відхилень маси тіла та споживання корму, змін показників загального аналізу крові, відхилень маси органів, макро- та мікроскопічних змін. NOEL по канцерогенності 2000 ppm (193 мг/кг), мілбемектин не канцероген для мишей.

LOEL етофенпроксу для собак 10000 ppm, при цьому NOEL за результатами змін біохімічних та гематологічних показників, маси органів і гістопатологічних відхилень – 1000 ppm. Так як були відзначені незначні (найчастіше статистично недостовірні зміни) біохімічних параметрів у цій

групі (33,37 мг/кг м.т. для самців і 32,19 мг/кг м.т. для самок). NOEL на нашу думку – 100 ppm, що відповідає 3,46 мг/кг м.т. для самців і 3,17 мг/кг м.т. для самок. NOEL етофенпроксу для мишей – 30 ppm, що відповідає 3,1 мг/кг м.т. для самців та 3,6 мг/кг м.т. для самок. Враховуючи зміни в групі щурів при дозі 4900 ppm, а саме: зниження споживання корму у самців та споживання води у самців і самок та зменшення приросту маси тіла як у самців, так і у самок, а також подовження часу згортання крові у самців, збільшення маси печінки та зменшення маси нирок у самців і самок, та збільшення маси щитоподібної залози у самців, як і менш виражені деякі з перелічених змін в групі 700 ppm, рівень NOAEL – 100 ppm. Для самців ця величина – 3,7 мг/кг м.т., для самок – 4,8 мг/кг м.т.

Введення етофенпроксу мишам в дозах до 4900 ppm протягом двох років не виявило канцерогенних властивостей у речовини. NOEL – більше 4900 ppm для самців і самок. Враховуючи можливість етофенпроксу впливати на збільшення частоти пухлин нирок у групі вищих доз для самців, NOEL за цим ефектом для самців – 100 ppm (для самок – більше 4900 ppm). Етофенпрокс в дослідях на щурах не володіє канцерогенним потенціалом у дозах до 4900 ppm.

Дослідження хронічної токсичності новалурону на мишах дозволила встановити NOEL на рівні 30 ppm (3,6 мг/кг для самців і 4,3 мг/кг для самок), для щурів – 25 ppm (1,1 мг/кг для самців і 1,4 мг/кг для самок). У речовини відсутній онкогенний ефект дослідях на мишах та щурах.

В дослідях на собаках встановлена NOAEL ацетаміприду – 20 мг/кг для самців і самок, LOAEL – 55 і 61 мг/кг, для самців і самок, відповідно (за зниженням маси тіла і приросту маси тіла). В хронічних дослідях на щурах встановлено NOAEL ацетаміприду для самців – 7,1 мг/кг і 8,8 мг/кг для самок (за зменшенням маси тіла і приросту маси тіла у самок і наявності вакуолізації печінки у самців).

Канцерогенну дію ацетаміприду вивчали у дослідях на мишах та щурах. NOAEL для мишей – 20,3 мг/кг для самців та 75,9 мг/кг для самок. LOAEL, відповідно, 65,6 мг/кг і 214,6 мг/кг (за зниженням маси тіла, приросту маси

тіла і за наявністю амілоїдозу в багатьох органах у самців і зниження маси тіла і приросту маси тіла у самок). Онкогенні властивості ацетаміприду у дослідях на мишах не встановлені. У хронічних дослідях на щурах встановлено NOAEL ацетаміприду для самців – 7,1 мг/кг та 8,8 мг/кг для самок (за зменшенням маси тіла та приросту маси тіла у самок та наявності вакуолізації печінки у самців). Відзначено збільшення кількості пухлин молочної залози, які, проте, були достовірні. За даними ЄС, при впливі ацетаміприду у дозі 1000 ppm відмічено підвищення випадків гіперплазії клітин молочних залоз. За висновком ЕРА та ЄС ацетаміприд не є канцерогеном. Органи-мішені у хронічному експерименті – печінка та нирки.

Аналіз хронічної токсичності клотіанідину в дослідях на щурах NOAEL – 150 ppm (9,7 мг/кг), LOAEL – 500 ppm (32,5 мг/кг). NOAEL клотіанідину в хронічному експерименті для мишей – 350 ppm (47,2 мг/кг), LOAEL – 1250 ppm (171,4 мг/кг). NOAEL для мишей – 100 ppm (для самців – 13,5 мг/кг, для самок – 17,0 мг/кг). Собаки NOAEL – 1500 ppm (відповідає 36,3 мг/кг) на підставі зниження рівнів гематологічних показників, LOAEL – 2000 ppm (відповідає 46,4 мг/кг). Канцерогенні властивості клотіанідину вивчені у хронічних експериментах на двох видах тварин, відповідно до міжнародних вимог GLP. В умовах проведеного дослідження канцерогенний ефект клотіанідину на організм мишей не виявлено [245]. на підставі результатів проведеного дослідження зроблено висновок про відсутність канцерогенного ефекту у клотіанідину. Виявлений онкогенний ефект можна охарактеризувати як промоторний. NOEL за онкогенним ефектом у щурів – 1500 ppm.

При впливі лямбда-цигалотрину у дозах 0,5 та 3,5 мг/кг спостерігалися неврологічні симптоми інтоксикації у тварин. NOEL – 0,1 мг/кг. За наявними даними літератури в хронічному експерименті (2 роки) при згодовуванні цигалотрину щурам і мишам NOAEL для щурів встановлений на рівні 50 ppm (2,5 мг/кг/добу), NOAEL для мишей – 20 ppm (~ 1,9 мг/кг /добу). Експерти ЕРА вважають, що речовина не має канцерогенної дії. Генотоксичну активність у лямбда-цигалотрину не виявлено.

У хронічному експерименті на мишах NOAEL біфентрину дорівнювала 50 ppm (7,6 мг/кг/день), оскільки в групі 200 ppm у самців та 500 ppm у самок спостерігався тремор. Крім того, траплялися випадки лейоміосарком у жовчному міхурі. У дворічному експерименті на щурах канцерогенний ефект біфентрину не виявлено. NOAEL – 100 ppm (4 мг/кг для самців та 7,5 для самок).

Клінічні симптоми інтоксикації абамектином у щурів виявлялися у вигляді загального тремору, збільшенням маси тіла за всіх доз. NOAEL – 1,5 мг/кг. В дослідях на мишах – дерматит та зміни крові, у самок – тремор та втрата маси тіла. NOEL – 4,0 мг/кг. Симптоми інтоксикації у собак: млявість, тремор, лежаче положення. NOEL обґрунтовано на рівні 0,25 мг/кг.

Жодних неопластичних змін, пов'язаних з впливом абамектину не спостерігали в дослідях на різних видах тварин. NOEL для щурів із загальною токсичністю 30 ppm (1,5 мг/кг), не канцероген. За іншими даними NOEL абамектину >2,0 мг/кг. В дослідях на мишах NOEL >8,0 мг/кг.

NOAEL спіродиклофену за впливом на яєчка собак становив 150 ppm (1-річний досвід), щурів – 100 ppm (2-річний досвід) та мишей – 25 ppm (18 місяців). NOAEL спіродиклофену в дослідях на мишах за системною токсичністю не встановлений (при мінімальній концентрації у самок були виявлені зміни надниркових залоз). NOAEL спіродиклофену за канцерогенними ефектами 25 ppm (4,1 мг/кг). Було зазначено, що при мінімальній концентрації не було виявлено жодних пренеопластичних змін у печінці, що можна пояснити великою різницею між мінімальною та середньою концентраціями. NOAEL спіродиклофену у дослідях на щурах за системною токсичністю 100 ppm (4,1 мг/кг), NOAEL за канцерогенністю 350 ppm (14,7 мг/кг).

Мутагенна активність

Мутагенна активність д.р. мілбемектину, етофенпроксу, новалурону, ацетаміприду, лямбда-цигалотрину, біфентрину, абамектину, спіродиклофену вивчено в *in vitro* і *in vivo* тест-системах. Мутагенного дії не було виявлено.

Дослідження мутагенної активності клотіанідину були проведені *in vitro*: Еймс тести на штамх *Salmonella typhimurium* і тест на *Bacillus subtilis*. Усього проведено 5 тестів, результати 5 із них – негативні. В інших дослідженнях у тесті на штамх *Salmonella typhimurium* ТА 98, 100, 102, 1535, 1537 та *Escherichia coli* виявлено слабкий мутагенний ефект на штам ТА 1535 у присутності метаболічної активації [245]. Тест генних мутацій на клітинах ссавців (клітини лімфоми мишей). В умовах проведеного експерименту виявлено мутагенний ефект клотіанідину. Тести на клітинах китайських хом'яків. Усього проведено 6 тестів, результати 4 з них – негативні. У двох тестах виявлено слабкий мутагенний ефект клотіанідину. *In vivo*: Мікроядерні тести на мишах: проведено 3 тести, результати – негативні. Тести на позаплановий синтез ДНК у гепатоцитах щурів: проведено 3 тести, результат – негативний. Таким чином, клотіанідин проявляє слабкий мутагенний ефект [245].

Репродуктивна токсичність

NOAEL мілбемектину для щурів за загальнотоксичними ефектами 200 ppm (12,4 мг/кг самці та 14,8 мг/кг самки), на основі зменшення приросту маси тіла F0 та F1 поколінь самок, зниження споживання корму F1 самців, F0 та F1 самок при більшій концентрації. NOAEL по впливу на потомство не встановлено; виявлено зміни маси мозку в дозі 50 ppm і в більш високих дозах, немонотонна дозова залежність. NOAEL по репродуктивній токсичності 2000 ppm (53,3 мг/кг самці та 60,5 мг/кг самки), на основі відсутності впливу на показники фертильності.

NOAEL етофенпроксу для щурів в умовах цього експерименту за загальнотоксичним впливом – 100 ppm, що відповідає мінімально 4,3 мг/кг для самців та 5,6 мг/кг для самок. NOAEL за впливом на репродуктивні показники за репродуктивними параметрами для самок – 700 ppm, враховуючи зміни у періоді лактації (за фазами – рання фаза), що відповідає мінімально 44 мг/кг.

NOAEL етофенпроксу в додаткових дослідках становив за загальнотоксичними ефектами на батьківське покоління – 12,5 мг/кг в умовах

даного експерименту. NOAEL за репродуктивною токсичністю – більше 5000 мг/кг; також NOAEL етофенпроксу за загальнотоксичним впливом на батьківське покоління – 12,5 мг/кг; NOEL за репродуктивною токсичністю в умовах цього експерименту – більше 5000 мг/кг, NOAEL за впливом на потомство – 250 мг/кг в умовах цього експерименту.

NOEL новалурону за репродуктивною токсичністю для щурів – 12000 ppm.

Вплив ацетаміприду на репродуктивну функцію вивчали на щурах 2 поколінь. За системною токсичністю – NOEL – 17,9 мг/кг для самців та 21,7 мг/кг – для самок, LOAEL – 51,6 для самців та для самок – 60,1 мг/кг за зниженням приплоду та індивідуальної маси тіла плодів відразу після народження.

Токсичний ефект клотіанідину на репродуктивну функцію щурів не виявлено. NOAEL з репродуктивної токсичності – 2500 ppm (179,6 мг/кг). Встановлено NOAEL за системною токсичністю для батьків та потомства – 150 ppm (10,2 мг/кг).

В експерименті на щурах у тест-системі 3-х поколінь тварин при згодовуванні щурам цигалотрину з кормом у концентраціях до 100 ppm NOEL встановлено на рівні 30 ppm (~ 2 мг/кг). Речовина не чинить токсичну дію на репродуктивну функцію тварин.

При вивченні репродуктивної токсичності в тесті кількох поколінь щурів при надходженні біфентрину встановлена NOAEL – 60 ppm (3 мг/кг/день), оскільки максимальна концентрація 100 ppm викликала тремор у лактуючих самок P1 та F1 поколінь, а також зниження маси тіла у самок P1 покоління з 7 по 14 дні лактаційного періоду. Крім того, 100 ppm біфентрину викликало зміни маси мозку у самок P1.

Встановлено NOAEL абамектину за впливом на потомство та репродуктивною токсичністю – 0,12 мг/кг, NOAEL за системною токсичністю для батьківських поколінь – 0,4 мг/кг.

NOAEL спіродиклофену для батьківських поколінь 70 ppm (5,2 мг/кг). Токсичний вплив на потомство проявився втратою ваги та зниженням приросту маси тіла у поколіннях F1 та F2 при 350 ppm. NOAEL спіродиклофену для потомства 70 ppm (5,2 мг/кг). NOAEL з репродуктивної токсичності для покоління F1 350 ppm (26,2 мг/кг).

Ембріотоксичність та тератогенна активність

NO(A)EL мілбемектину за загальнотоксичними ефектами для щурів – 20 мг/кг, на основі зменшення маси тіла та споживання корму при 60 мг/кг. NO(A)EL за впливом на потомство – 6 мг/кг (на основі поодиноких відхилень, які не можна ігнорувати). NO(A)EL мілбемектину за загальнотоксичними ефектами для кроликів менше 160 мг/кг, на основі випадків абортів при 1000 мг/кг; клінічних ознак загальнотоксичної дії, зменшення маси тіла та споживання корму у окремих самок в усіх піддослідних групах. NO(A)EL за впливом на потомство менше 160 мг/кг на основі зменшення маси плодів у самок із зменшенням маси тіла та споживання корму, аномалій в результаті дії сполуки не виявлено. NO(A)EL мілбемектину для кролів за загальнотоксичними ефектами 50 мг/кг, на основі однієї смерті, двох абортів та зменшення маси тіла і споживання корму у окремих самок при 500 мг/кг. NO(A)EL за впливом на потомство 50 мг/кг на основі загибелі плодів, зменшення маси тіла плодів у самок із зменшенням маси тіла та споживання корму при 500 мг/кг, аномалій в результаті дії сполуки не виявлено. На нашу думку, 5 мг/кг (на основі появи додаткових ребер при вищій дозі).

В умовах експерименту на щурах NOAEL етофенпроксу за загальнотоксичною дією на батьківський організм – 12,5 мг/кг; NOAEL за ембріотоксичними параметрами – 250 мг/кг; NOAEL за репродуктивними параметрами – 12,5 мг/кг. Рівень NOEL етофенпроксу за токсичністю для материнського організму кролів та за тератогенними і ембріотоксичними ефектами становить 100 мг/кг. Рівень NOAEL за ембріотоксичністю та тератогенними ефектами для кроликів 100 мг/кг, враховуючи вплив на зменшення маси плодів.

При дослідженні впливу новалурону на щурів встановлено, що речовина не має негативного впливу на вагітних самок і плоди. NOEL – 1000 мг/кг. В експериментах на кролях не виявлено тератогенного ефекту новалурону. NOEL – 300 мг/кг.

При вивченні ембріотоксичної та тератогенної дії ацетаміприду на щурах встановлено NOAEL – 16 мг/кг та LOAEL – 50 мг/кг (за материнською токсичністю). Основні симптоми, за якими було встановлено зазначені дози: зниження маси тіла та приросту маси тіла, збільшення маси печінки. Для щурів NOAEL – 16 мг/кг, LOAEL – 50 мг/кг (за збільшенням випадків появи 13 ребра). В експериментах на Гімалайських кроликах встановлено NOAEL 15 мг/кг та LOAEL – 30 мг/кг (за материнською токсичністю) за показниками: зниження маси тіла та споживання корму. Для кроленят NOAEL – 30 мг/кг.

Ембріотоксичний та тератогенний ефекти клотіанідину не виявлені у дослідях на щурах. NOAEL для вагітних самок – 10 мг/кг (на підставі зниження споживання корму та маси тіла). NOAEL для плодів – 125 мг/кг. У дослідженні на кроликах встановлено NOAEL для вагітних самок – 10 мг/кг (на підставі клінічних ознак). NOAEL для плодів – 75 мг/кг (на підставі підвищеної резорбції, зниження маси тіла плодів та уповільнення осифікації скелета).

За даними ВООЗ тератогенність лямбда-цигалотрину вивчена на двох видах лабораторних тварин: щурах та кроликах. Тератогенний ефект не виявлено. NOEL для кролів – 10 мг/кг. NOEL для щурів – 10 мг/кг.

Тератогенність біфентрину була вивчена на щурах встановлена NOAEL – 1,0 мг/кг, оскільки при концентрації 2,0 мг/кг речовина викликає тремор у самок. Тератогенний ефект не виявлено, також його не встановлено і в експерименті на кроликах NOAEL – 2,7 мг/кг/день.

Показники репродуктивної функції у щурів не відрізнялися від контролю при впливі абамектину. Скелетних аномалій виявлено не було. При некропсії самок також не було виявлено відхилень. NOAEL за впливом на материнський організм – 0,6 мг/кг, ембріотоксичність для щурів становить 1,5 мг/кг. За іншими даними NOAEL за впливом на материнський організм –

1,6 мг/кг, ембріотоксичність для щурів становить 0,4 мг/кг. NOAEL абамектину в дослідях на кроликах з материнської токсичності 1,0 мг/кг, ембріотоксичності 0,5 мг/кг.

NOAEL спіродиклофену по материнській токсичності для щурів 1000 мг/кг. Доза 1000 мг/кг прийнята за LOAEL. NOAEL з ембріотоксичності 300 мг/кг. В експерименті на кроликах материнська токсичність виявлялася втратою ваги та зниженням споживання корму при 300 мг/кг. NOAEL спіродиклофену по материнській токсичності 100 мг/кг, NOAEL з ембріотоксичності 1000 мг/кг. Спіродиклофен не має тератогенних властивостей.

Нейротоксичність

Аналіз гострої нейротоксичності мілбементину на щурах, дозволив встановити NO(A)EL менше 20 мг/кг на основі зниження рухової активності, субхронічної нейротоксичності на щурах – NO(A)EL для самців 59 мг/кг, для самок 72 мг/кг (найвища вивчена доза) на основі відсутності нейротоксичних ефектів при всіх вивчених дозах.

При дослідженні гострої нейротоксичності NOEL етофенпроксу – 2000 мг/кг на основі відсутності побічних ефектів, включаючи відсутність функціональних та гістопатологічних доказів нейротоксичності при цьому рівні дози. Нейротоксичність етофенпроксу у субхронічному експерименті на щурах – NOEL за загальнотоксичними ефектами не був встановлений, оскільки в усіх групах дослідження спостерігалось збільшення маси печінки у самців. NOEL за нейротоксичністю був встановлений як 10000 ppm, що еквівалентно рівням дози 604 мг/кг для самців та 690 мг/кг для самок, на основі відсутності несприятливих функціональних та невропатологічних ефектів при цьому рівні дози.

Гостра нейротоксичність ацетаміприду вивчена на щурах. Встановлено NOAEL – 10 мг/кг, LOAEL – 30 мг/кг на підставі зниження локомоторної активності. При вивченні нейротоксичної дії ацетаміприду у субхронічному експерименті – NOEL 14,8 мг/кг (самці) та 16,3 мг/кг (самки). LOAEL,

відповідно, 59,7 мг/кг та 67,6 мг/кг за зниженням маси тіла, приросту маси тіла, споживання та ефективності засвоюваності корму.

Дослідження гострої нейротоксичності клотіанідину проведено на щурах і встановлено NOAEL по нейротоксичній дії – менше 100 мг/кг (на підставі зниження локомоторної активності у самців). NOAEL по нейротоксичності – 60 мг/кг, LOAEL – більше 60 мг/кг. Дослідження субхронічної нейротоксичності клотіанідину проведено на щурах. NOAEL для щурів – 1000 ppm (60 мг/кг) на підставі зниження споживання корму та маси тіла. Ознак нейротоксичної дії клотіанідину не виявлено.

Лямбда-цигалотрин, як і багато піретроїдів, має вибірково токсичну дію на нервову систему. Подібно до впливу інших піретроїдів, при гострих отруєннях можуть спостерігатися нейропатії. Механізм дії пов'язаний із впливом на іонні канали нейронів, що призводить до їх деполяризації та блокади провідності.

Біфентрин, абамектин не має віддаленої нейротоксичності.

В гострому експерименті ознак нейротоксичного впливу спіродиклофену не було, у субхронічному – лише зниження активності у самок при 12500 ppm (1310 мг/кг). В експериментах з ембріонейротоксичності (2) у самок було виявлено зниження маси тіла та/або споживання корму. NOAEL для самок 1500 ppm (119 мг/кг). У плодів кількість морфометричних відхилень була незначною (3-7%) і не достовірною. NOAEL 350 ppm (28,6 мг/кг) на підставі втрат ваги при більшій концентрації.

1.2.2 Токсичні властивості фунгіцидів

Узагальнені дані щодо гострої токсичності досліджуваних фунгіцидів та їх д.р. наведено в табл. 1.2.1.3 та 1.2.1.4.

Гостра пероральна токсичність

При пероральному надходженні препарат Лайфсул не викликав симптомів інтоксикації. При некропсії патології не виявлено.

Препарат Блю Стар спричиняв зниження спонтанної рухової активності, скуйовдження шерсті, при некропсії – патології не виявлено.

Серкадіс Плюс викликав погіршення загального самопочуття, пілоерекцію, диспное. При некропсії патологічних відхилень не виявлено.

Фунгіцид Скай при пероральному впливі призводив до зниження активності, скуйовдження шерсті, вимушеного положення тіла, диспное. При розтині патологічних змін не виявляли.

При пероральному впливі сірки не виявлено симптомів інтоксикації. Основними симптомами інтоксикації міддю були знижена спонтанна рухова активність, скуйовджена шерсть, флюксапіроксаду – пілоерекція і гіпоактивність. При некропсії патології також не виявлено.

Гостра дермальна токсичність

При вивченні гострої дермальної токсичності препарату Лайфсул, Блю Стар, Серкадіс Плюс, Скай ознак подразнення шкіри та симптомів інтоксикації не виявлено.

При дермальному впливі д.р. сірки, міді, флюксапіроксаду, дифеноконазолу, крезоксим-метилу симптомів інтоксикації та подразнення шкіри не виявлено.

Гостра інгаляційна токсичність

При інгаляційному надходженні препарату Лайфсул, Блю Стар не реєструвалось симптомів інтоксикації.

Серкадіс Плюс при інгаляційному впливі викликав посилене шумне дихання, неспецифічні симптоми – забруднення шерсті препаратом.

Після інгаляційного впливу препарату Скай у тварин спостерігали утруднене дихання, зниження рухової активності і вологу скуйовджену шерсть.

При інгаляційному впливі сірки, міді, дифеноконазолу, крезоксим-метилу не виявлено симптомів інтоксикації. При дослідженні інгаляційної токсичності флюксапіроксаду виявлено прискорене дихання, пілоерекцію, вимушене положення тіла.

Подразнююча дія на шкіру і слизові оболонки очей

При дослідженні подразнюючої дії препарату Лайфсул на шкіру симптомів інтоксикації та подразнення не виявлено. При впливі на шкіру препарату Блю Стар спричиняв виникнення слабкої еритеми (1 бал), набряк (1 бал). У тварин після експозиції препаратом Серкадіс Плюс була виявлена незначна еритема (1 бал), набряк відсутній (0 балів). Жодних ознак подразнення шкіри препаратом Скай не було ні в однієї піддослідної тварини.

Сірка, дифеноконазол, крезоксим-метил не викликали подразнення шкіри піддослідних тварин, мідь, флуксапіроксад – слабо подразнюють шкіру.

Не виявлено ознак подразнення слизових оболонок очей при дослідженні подразнюючої дії препарату Лайфсул. Після експозиції препарату Блю Стар на слизову оболонку очей фунгіцид викликав гіперемію, хемоз кон'юнктиви, ірит і помутніння рогівки різного ступеня. Серкадіс Плюс спричиняв незначне почервоніння кон'юнктиви (1-2 бали), хемоз (1 бал), помірний ірит (1 бал). Фунгіцид Скай при впливі на слизові оболонки очей лабораторних тварин викликав появу слабкої гіперемії кон'юнктиви (1-2 бали), хемозу, іриту та помутніння рогівки не виявлено (0 балів).

Сірка, флуксапіроксад слабо подразнюють слизові оболонки очей піддослідних тварин, мідь – має виражений подразнюючий ефект на слизові оболонки, дифеноконазол, крезоксим-метил – не мають подразнюючої дії на слизові оболонки очей піддослідних тварин.

Сенсибілізуюча дія

При дослідженні сенсибілізуючих властивостей препарату Лайфсул жодних ознак подразнення не виявлено ні після нанесення препарату в фазі індукції, ні після розрішення. Препарат Блю Стар спричиняв появу на шкірі слабкої еритеми. Серкадіс Плюс та Скай не викликав ознак системної токсичності, також не спостерігалось ознак подразнення шкіри.

Сірка, мідь, флуксапіроксад, дифеноконазол, крезоксим-метил не проявляють себе алергенами.

Підгостра токсичність

При введенні сульфату міді per os щурам протягом 2 тижнів NOEL встановлена на рівні 1000 ppm (43 мг/кг для самців та 53 мг/кг для самок).

Орган-мішень при дослідженні токсичності флуксапіроксаду у щурів була печінка і щитоподібна залоза. NOAEL для самців – 100 ppm (9,0 мг/кг), для самок – 500 ppm (47,8 мг/кг). Орган-мішень флуксапіроксаду у мишей - печінка. NOAEL у цьому експерименті не встановлено. LOAEL 500 ppm (112 і 150 мг/кг для самців та самок, відповідно). Аналогічні ефекти отримано в досліджах на собаках. NOAEL менше 2500 ppm (74 мг/кг самці, 85 мг/кг самки). При вивченні дермальної токсичності на щурах NOAEL флуксапіроксаду 1000 мг/кг.

Дослідження дермальної токсичності дифенконазолу в підгострому досліді на щурах показало відсутність загибелі тварин за жодної з випробуваних доз. NOEL – 10 мг/кг.

Субхронічна токсичність

У 90-денному досліді NOEL для щурів 1000 ppm (16 мг/кг для самців та 17 мг/кг для самок). Для мишей NOEL – 2000 ppm (97 мг/кг для самців та 126 мг/кг для самок). При надходженні сульфату міді з кормом або водою протягом 15 днів NOEL для щурів – 1000 ppm (16-23 мгCu/кг на день), мишей – 1000 ppm (24-53 мгCu/кг на день). NOEL для мишей у субхронічних експериментах (13 тижнів) – 8,14 мгCu/кг (за загальнотоксичними показниками). Для щурів у субхронічних досліджах встановлено NOEL сульфату міді на рівні 16-17 мг Cu/кг на день.

При хронічній дії солей міді – сульфату міді та бордоської рідини (3,6 мг міді на добу на тварину або приблизно 18 мкг/кг маси тіла), відзначалося різке гальмування росту щурів та зниження аскорбінової кислоти в печінці.

Токсичність флуксапіроксаду при субхронічному впливі вивчена на тваринах 3 видів: щурах, мишах та собаках. Органом-мішенню флуксапіроксаду у щурів у субхронічному експерименті визнано печінку у всіх видів тварин. Другим органом-мішенню для щурів є щитоподібна залоза.

NOAEL флуксапіроксаду встановлена в дослідях на щурах на рівні 100 ppm (6,1 мг/кг для самців; 7,3 мг/кг для самок), на мишах – NOAEL 100 ppm (21 мг/кг) для самців та 400 ppm (128 мг/кг) для самок, на собаках – NOAEL 300 ppm (для самців 9 мг/кг, самок 10 мг/кг).

В умовах субхронічної дії (28 тижнів) дифеноконазолу при введенні препарату собакам встановлено NOEL – 36 мг/кг.

Субхронічна токсичність крезоксим-метилу досліджена на щурах. Макроскопічних та мікроскопічних змін внутрішніх органів не було. NOAEL 2000 ppm, що відповідає 199,0 мг/кг для самців та 267,1 мг/кг для самок. За іншими даними NOEL речовини при проведенні 3-х місячного експерименту склала для щурів – 2000 ppm (146 мг/кг) для самців та 500 ppm (43 мг/кг) для самок.

Хронічна токсичність та канцерогенність

За даними ЕРА спеціальних досліджень з хронічної токсичності елементарної сірки не проводили через її низьку токсичність. В окремих джерелах літератури [127] є дані про те, що на виробництві при тривалому впливі сірки у вигляді пилу в концентраціях на рівні 30 мг/м³ і вище, у робітників відзначали головний біль, підвищену стомлюваність, подразнення верхніх дихальних шляхів, кон'юнктивіти, гастрити, шкірні захворювання (екзема), зміни морфологічного складу периферичної крові.

У виробничих умовах у людей, які контактували тривалий час із сіркою, в організмі відзначали порушення балансу органічної та неорганічної сірки. У крові та сечі виявляли підвищену кількість сірки, сульфатів.

У деяких випадках виявлено запальні процеси кісток лобової пазухи, верхньої щелепи та основи черепа, ураження нервової системи та функції серця, зниження функції кори надниркових залоз.

Проводити дослідження сірки недоцільно за такими мотивами: 1) сірка відноситься до поширених елементів, вміст сірки в земній корі становить 5×10^{-2} % за масою. У природі зустрічається у вільному стані та у вигляді різних сполук; 2) сірка у формі S₈ використовується як пестицид на широкому

спектрі сільськогосподарських культур протягом багатьох років; багато мінеральних добрив містять сірку, всього в сільському господарстві використовується 10% всієї сірки, що видобувається; 3) сірка є необхідною складовою живих організмів. У крові людини міститься від 0,8 до 1,7 мг% сірки. Сірка входить до складу амінокислот: цистеїну, цистину, метіоніну, присутня у слині, шлунковому соку, молоці; 4) сірка входить до складу лікарських препаратів, вітамінів, гормонів; 5) згідно US EPA, сірка не є небезпечною речовиною.

Зважаючи на викладене, вважаємо про недоцільність глибшого токсикологічного вивчення сірки цілком обґрунтованою.

У хронічних дослідах на щурах при дії міді у дозі 0,01 мг/кг не виявлено канцерогенної дії NOAEL для щурів – 27 мг Cu/кг м.т. – встановлено зміни показників стану печінки та нирок. Порогова доза сульфату міді в хронічному експерименті за загальнотоксичними показниками обґрунтована на рівні – 0,5 мг/кг, недіюча – 0,1 мг/кг. За даними літератури тривале введення кроликам сульфату міді в дозі 10 мг Cu/кг на день призводило до ураження печінки. Пухлини при дослідженні міді не виявлено. NOAEL – 530 ppm.

Хронічні експерименти з вивчення впливу флуксапіроксаду проведені на щурах, мишах та собаках. Органами-мішенню флуксапіроксаду у собак встановлено печінку, селезінку, жовчний міхур та простату. NOAEL 300 ppm (самці 9 мг/кг, самки 10 мг/кг). В досліджах на щурах основним органом-мішенню була печінка, додатковими – щитоподібна залоза та стегнова кістка. NOAEL 50 ppm (2,1 та 2,7 мг/кг для самців та самок, відповідно). При дослідженні хронічної токсичності флуксапіроксаду на мишах встановлена NOAEL на рівні 150 ppm (21 мг/кг для самців та 33 мг/кг для самок). Канцерогенна дія флуксапіроксаду виявлялася у самок щурів у дозах 1500 і 3000 ppm, що перевищують максимально стерпну. NOEL за канцерогенним ефектом для щурів самців – 50 ppm (2,1 мг/кг), для щурів самок – 250 ppm (14 мг/кг). Флуксапіроксад не є канцерогеном для мишей. NOEL за канцерогенним ефектом для мишей – 750 ppm (107 мг/кг для самців та 158 мг/кг для самок).

Вивчення хронічної токсичності дифенконазолу проводили на щурах (2 роки), мишах (78 тижнів) та собаках (53 тижня). NOEL для щурів встановлена на рівні 1,0 мг/кг, мишей – 4,7 мг/кг, собак – 34 мг/кг. Препарат не має нейротоксичного впливу. При вивченні канцерогенної дії дифенконазолу встановлено, що розвиток пухлин обмежується одним видом тварин (миші) та одним органом (печінка), що дозволяє класифікувати дифенконазол як речовину, яка не є канцерогенною для людини.

NOEL крезоксим-метилу в хронічному експерименті на щурах склала 36 мг/кг м.т. (самці) та 48 мг/кг м.т. (самки). Онкогенний ефект речовини на мишах відсутній. На підставі цих даних препарат може бути віднесений до третього класу небезпечності за канцерогенним ефектом.

Мутагенна активність

Сірка, флуксапіроксад, дифенконазол, крезоксим-метил не мають мутагенної активності (в тестах *in vitro* та *in vivo*). Проведений аналіз свідчить про те, що гідрооксиду міді, як і інші солі міді, має слабку мутагенну дію.

Репродуктивна токсичність

Репродуктивна токсичність сірки не є лімітуючим показником при встановленні класу безпеки речовини.

Вплив сульфату міді на репродуктивну функцію вивчали на щурах. NOEL за репродуктивною токсичністю – 1500 ppm. За системною токсичністю NOEL – 1000 ppm. Переконливих даних, якими можна зробити висновок про тератогенну активність хлорокису міді, у літературі немає.

Флуксапіроксад не виявляє вибіркової репродуктивної токсичності. NOAEL за впливом на репродуктивні параметри 300 мг/кг; NOAEL із системної токсичності для батьківських поколінь та впливу на потомство 10 мг/кг.

Репродуктивна токсичність дифенконазолу досліджена на двох поколіннях щурів. Показники стану репродуктивної функції не порушені. NOEL встановлено за загальнотоксичними показниками на рівні 25 ppm.

Жодних клінічних симптомів загальнотоксичної дії чи порушень параметрів репродуктивної функції крезоксим-метилу не було виявлено. У батьків та плодів при 4000 та 16000 ppm обох поколінь було виявлено зниження приросту маси тіла та споживання корму. NOEL 1000 ppm.

Ембріотоксичність та тератогенна активність

Тератогенність сірки не є лімітуючими показниками при встановленні класу небезпечності речовини.

Тератогенного ефекту від дії сульфату міді не виявлено. Експерименти з вивчення ембріотоксичної та тератогенної активності гідроксиду міді проводилися на одному виді тварин – кроликах як найбільш чутливому виді тварин для даної речовини. NOAEL для вагітних самок та розвитку плоду – 9 Су/мг/кг м.т.

Тератогенних та ембріотоксичних ефектів дії у флуксапіроксаду в досліді на щурах не виявили; NOAEL за впливом на плід 1000 мг/кг. NOAEL за материнською токсичністю 200 мг/кг на підставі змін у біохімічному аналізі крові, збільшенні маси печінки та щитоподібної залози, а також гістологічних відхилень при 1000 мг/кг. Флуксапіроксад не є тератогеном для кроликів не має ембріотоксичного ефекту в дозах ≤ 60 мг/кг. NOAEL за материнською токсичністю – 25 мг/кг.

Тератогенна активність дифеноконазолу досліджена на двох видах лабораторних тварин – щурах та кроликах. У щурів тератогенний ефект не виявлено за всіх рівнів доз. NOEL з токсичної дії на материнський організм – 20 мг/кг. При всіх вивчених дозах тератогенного впливу на організм кроликів також не відзначено. NOEL для самок – 25 мг/кг.

При аналізі дослідження тератогенної активності на щурах NOEL крезоксим-метилу склала – 400 мг/кг, на кроликах – NOEL за тератогенною активністю – понад 750 мг/кг; NOEL по материнській токсичності понад 750 мг/кг.

Нейротоксичність

Гостра і субхронічна нейротоксичність флуксапіроксаду була вивчена на щурах. Пов'язаних із дією речовини випадків смерті та клінічних симптомів не було. NOAEL в гострому експерименті 125 мг/кг, субхронічному – NOAEL по нейротоксичності 5000 ppm (302 мг/кг самці та 338 мг/кг самки), по системній токсичності NOAEL <200 ppm.

1.2.3 Токсичні властивості гербіцидів

Гостра токсичність гербіцидів Гліфоголд вивчена на щурах лінії CD/Crl:CD, Зумер – щурах породи Sprague-Dawley.

Подразнюючу дію гербіцидів Гліфоголд, Зумер на шкіру та слизові оболонки очей досліджували на Новозеландських білих кроликах. Сенсibiliзуюча дія досліджуваних гербіцидів вивчена на морських свинках в тесті Магнусона і Клігмана.

Узагальнені дані щодо токсичних властивостей досліджуваних гербіцидів, що пропонуються для захисту плодкових культур та виноградників наведено в таблицях 1.2.1.3 та 1.2.1.5.

Гостра пероральна токсичність

Після перорального введення препарату Гліфоголд, Зумер жодних симптомів інтоксикації не було виявлено. При некропсії патології внутрішніх органів не виявлено.

Симптоми інтоксикації, які спричиняв гліфосат при пероральному введенні були загальмованість, диспное, летаргія. Після введення оксифлуорфену видимих симптомів інтоксикації не спостерігали.

Гостра дермальна токсичність

При дермальному впливі гербіциду Гліфоголд симптомів інтоксикації не виявлено, Зумер – спостерігалась легка еритема.

Гліфосат, оксифлуорфен не спричиняли симптомів інтоксикації.

Гостра інгаляційна токсичність

Інгаляційна токсичність препарату Гліфоголд не вивчалась. При інгаляційному впливі препарату Зумер деякі тварини знаходились у вимушеному положенні, відмічена пілоерекція, підвищена частота дихання.

Гліфосат, оксифлуорфен не спричиняли симптомів інтоксикації при інгаляційному впливі.

Подразнююча дія на шкіру і слизові оболонки очей

Препарат Гліфоголд не викликав подразнення шкіри піддослідних тварин. Препарат Зумер викликав еритему на шкірі (1 бал), набряк (1 бал).

Препарат Гліфоголд при нанесенні на слизові оболонки викликав почервоніння (1 бал), хемоз (1 бал). Препарат Зумер викликав подразнення слизових оболонок (1 бал), почервоніння і виділення з очей (2 бали).

Жодних ознак подразнення шкіри при дії гліфосату, оксифлуорфену не спостерігалось.

Гліфосат, оксифлуорфен є помірними подразниками слизових оболонок.

Сенсибілізуюча дія

Алергенні властивості препарату Гліфоголд, Зумер не виявлено.

Гліфосат, оксифлуорфен не мають сенсибілізуючих властивостей.

Субхронічна токсичність

В субхронічному досліді на щурах (90 днів) NOEL гліфосату при пероральному впливі складав 2000 ppm (147,3 мг/кг для самців та 195,7 мг/кг для самок). В досліді на собаках NOAEL – 10000 ppm.

Субхронічний експеримент впливу оксифлуорфену на щурах протягом 90 діб показав, що NOEL становить 500 ppm (46,7 мг/кг – самці, 50,4 мг/кг – самки), NOAEL – 1500 ppm (140,2 мг/кг – самці, 150,2 мг/кг – самки).

Хронічна токсичність та канцерогенність

Протягом 24 місяців щурам породи Wistar давали з кормом гліфосат, який не спричиняв симптомів інтоксикації. NOAEL гліфосату становить 1000 ppm (59,4 мг/кг для самців та 88,5 мг/кг м.т. для самок). За іншими даними NOAEL для гліфосату 3000 ppm (104 мг/кг для самців та 114,7 мг/кг м.т. для самок). В досліді на собаках NOEL гліфосату – 8000 ppm (182 мг/кг

для самців та 184 мг/кг для самок), на мишах – NOEL гліфосату для самців 8000 ppm (838,1 мг/кг м.т.), для самок – 1600 ppm (153,2 мг/кг м.т.). Гліфосат не мав канцерогенної дії у дослідях на щурах та на мишах. За іншими даними гліфосат класифікований як ймовірний канцероген [236, 295].

В дослідях на щурах NOEL оксифлуорфену становила – 40 ppm (2 мг/кг), на мишах NOEL – 2 ppm (0,3 мг/кг м.т.) за змінами показників стану печінки в найвищих дозах, собаках NOEL – 100 ppm (2,5 мг/кг м.т.). Дослідження канцерогенної активності оксифлуорфену на мишах не показали даного ефекту, на щурах – виявлено збільшення випадків гепатоцелюлярних карцином. ЕРА класифікує оксифлуорфен як можливий канцероген для людини, група "С". За іншими даними оксифлуорфен має потенціал індукувати пухлини печінки мишей через негенотоксичну дію і не передбачає канцерогенний ефект для людей при відповідних рівнях впливу [291].

Мутагенна активність

Мутагенні властивості гліфосату, оксифлуорфену не виявлені у дослідях *in vitro* та *in vivo*.

Репродуктивна токсичність

Гліфосат не впливав на показники репродуктивної функції піддослідних тварин. NOEL оксифлуорфену за загальною токсичністю 100 ppm, NOEL по репродуктивним параметрам 400 ppm. NOEL за загальною токсичністю 100 ppm, репродуктивна токсичність не встановлена.

Ембріотоксичність та тератогенна активність

Тератогенна та ембріотоксична дія гліфосату вивчена на щурах та кроликах. Тератогенна та ембріотоксична дія в дослідях на щурах не встановлена. Найбільш досліджена доза – 1000 мг/кг м.т. в дослідях на кроликах; NOEL для материнського організму 100мг/кг м.т. Гліфосат не чинив тератогенної дії. Максимально досліджувана доза становить 500 мг/кг.

NOEL оксифлуорфену для вагітних самок – 15 мг/кг. NOEL для розвитку плоду 15 мг/кг. NOEL для вагітних самок і розвитку плоду 18 мг/кг. NOEL оксифлуорфену для кролів – 10 мг/кг, для плоду – 30 мг/кг. Поршень

розвитку плоду не відмічено. NOEL оксифлуорфену для вагітних самок – 25 мг/кг, в інших випадках – NOEL для вагітних самок кролів і для розвитку плоду – 30 мг/кг.

1.2.4 Токсичні властивості регулятора росту рослин

Гостра токсичність регулятора росту рослин Харвест Сمارт вивчена на щурах Вістар.

Подразнюючу дію Харвест Сمارт на шкіру та слизові оболонки очей досліджували на Новозеландських білих кроликах. Сенсibilізуюча дія регулятора росту рослин Харвест Смарт вивчена на морських свинках в тесті Магнусона і Клігмана.

Узагальнені дані щодо токсичних властивостей досліджуваного регулятора росту рослин та його д.р., що пропонується для захисту плодкових культур та виноградників наведено в таблиці 1.2.1.3 та 1.2.1.5.

Гостра пероральна токсичність

Після перорального введення препарату Харвест Смарт не виявлено клінічних симптомів інтоксикації. Також жодних ознак інтоксикації не виявлено мікроскопічно.

Гостра дермальна токсичність

Симптомів загальнотоксичної дії препарату Харвест Смарт, а також ознак подразнення шкіри не виявлено.

Гостра інгаляційна токсичність

При дослідженні препарату Харвест Смарт не виявлено ознак інтоксикації у тварин.

Через газоподібний стан пероральна та нашкірна токсичність д.р. 1-метилциклопропену не були вивчені.

Подразнююча дія на шкіру і слизові оболонки очей

У піддослідних тварин не виявлено ознак подразнення шкіри при дослідженні даного препарату. Препарат Харвест Смарт не викликав

почервоніння кон'юнктиви ока (0 балів), хемозу (0 балів), помутніння рогівки (0 балів), іриту (0 балів).

Є відомості про те, що препарати на основі 1-метилциклопропену не є подразниками шкіри та слизових оболонок.

Сенсибілізуюча дія

Препарат Харвест Сمارт та його д.р. 1-метилциклопропен не є алергенами.

Підгостра токсичність

Оскільки 1-метилциклопропен є газом, то підгостра та субхронічна токсичність його при пероральному та дермальному надходженні в організм не вивчалися. При інгаляційному впливі 1-метилциклопропену протягом 14 днів при 306 ppm відмічено екстремедулярний гемопоез у селезінці, при 1000 ppm – зниження кількості еритроцитів. NOEAL 1-метилциклопропену – 105 ppm.

Субхронічна токсичність

Щури (самці) Cr1:CD BR піддавалися інгаляційному впливу 1-метилциклопропену протягом 3 тижнів. При дії речовини в концентрації 1039 ppm у тварин гістопатологічні дослідження виявили гіалінові утворення у нирках (тубулярному епітелії кори). Щури піддавалися інгаляційному впливу 1-метилциклопропену також протягом 90 днів. При 107 ppm у самців відзначався екстремедулярний гемопоез у селезінці, гістопатологічні дослідження виявили гіалінові утворення в епітелії кортикальних каналців. При 1000 ppm виявлено зниження показників червоної крові (кількість еритроцитів, концентрація гемоглобіну, величина гематокриту). NOAEL 1-метилциклопропен – 23,5 ppm.

Хронічна токсичність та канцерогенність

Дослідження щодо вивчення хронічної токсичності д.р. та канцерогенності не проводилися.

Мутагенна активність

Мутагенна активність 1-метилциклопропену вивчена у наступних тест-системах: Тест Еймса з метаболічною активацією та без такої, виявлення мутацій в ооцитах хом'ячка *in vitro*, цитогенетичний тест у культурі лімфоцитів людини *in vitro*, мікроядерний тест (*in vivo*). Отримані дані свідчать про те, що 1-метилциклопропен не має мутагенної дії.

Репродуктивна токсичність

Дослідження репродуктивної токсичності 1-метилциклопропену не проводилися, оскільки немає ризику тривалої експозиції.

Ембріотоксичність та тератогенна активність

NOAEL 1-метилциклопропену для вагітних самок щурів – 0,23 мг/л (45 мг/кг/день) ґрунтується на тому, що при інгаляційному впливі в концентраціях 0,73 мг/л (142 мг/кг/день) та 2,25 мг/л (440 мг/кг/день) спостерігали токсичний ефект – зниження споживання корму; зниження приросту маси тіла тварин; збільшення та сильне кровонаповнення селезінки. NOAEL 1-метилциклопропену на розвиток потомства – 2,25 мг/л (440 мг/кг/день).

Висновки до розділу 1

Аналіз даних літературних джерел показав, що на сьогодні для визначення можливості використання даних нових пестицидів на яблунях та виноградниках необхідно виконати наступні дослідження:

1. Провести токсиколого-гігієнічну оцінку сучасних препаратів запропонованих для захисту яблуневих садів і виноградників Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай та їх діючих речовин та встановити клас небезпечності за параметрами токсичності. Обґрунтувати величини допустимої добової дози для нових діючих речовин мілбемектину та етофенпроксу, оцінити ступінь їх небезпечності для людини.

2. Науково обґрунтувати орієнтовно безпечні рівні впливу в повітрі робочої зони та в атмосферному повітрі нових діючих речовин – мілбемектину, етофенпроксу.

3. Вивчити умови праці при застосуванні досліджуваних пестицидів на яблунях та виноградниках та дати гігієнічну оцінку ризику небезпечного впливу досліджуваних формуляцій при комплексному і комбінованому надходженні.

4. Встановити закономірностей міграції досліджуваних пестицидів у ґрунті, атмосферному повітрі, повітрі робочої зони, воді, винограді та яблуках в різних ґрунтово-кліматичних зонах України та обґрунтувати максимальні допустимі рівні досліджуваних пестицидів в яблуках, винограді та соках, для нових діючих речовин мілбемектину, етофенпроксу обґрунтувати орієнтовно допустимі концентрації у ґрунті.

5. Вивчити вплив різних концентрацій нових пестицидів на органолептичні властивості води, загальний санітарний режим водойм та обґрунтування ГДК мілбемектину, етофенпроксу у воді водойм господарсько-питного призначення.

6. Провести оцінку ризику для населення при споживання води водних об'єктів та харчових продуктів (яблук, винограду).

7. Обґрунтувати медико-санітарні нормативи застосування досліджуваних пестицидів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай та розробити рекомендації щодо контролю за їх застосуванням.

РОЗДІЛ 2
ПРОГРАМА, МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіз даних джерел літератури дозволив нам обрати для дослідження пестицидні формуляції різних груп, які рекомендовано до застосування на яблуневих садах та виноградниках (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

**Загальна характеристика пестицидів запропонованих до застосування
на яблуневих садах та виноградниках**

№	Назва препарату	Діючі речовини, вміст, г/л, г/кг	Препаративна форма (кодування)	Фізико-хімічні властивості препаративної форми
1	Мілбенок	мілбемектин, 10	концентрат, що емульгується (КЕ)	однорідна рідина,
2	Требон	етофенпрокс, 300	концентрат, що емульгується (КЕ)	прозора рідина бурштинового кольору зі слабким запахом
3	Корморан	новалурон, 100 ацетаміприд, 80	концентрат, що емульгується (КЕ)	прозора рідина
4	Лайфсул	сірка, 800	гранули, що диспергуються у воді (ВГ)	гранули із запахом сірки жовтого кольору
5	Харвест Смарт	1-метил-циклопропен, 33	продукт, що утворює газ (ПГ)	білий порошок зі слабким запахом
6	Протект	спіродиклофен, 240	концентрат суспензії (КС)	світла рідина із специфічним запахом
7	Блю Стар	гідроокис міді, 770	змочуваний порошок (ЗП)	порошок блакитного кольору з характерним запахом
8	Турбо Престо	клотіанідин, 200, лямбда-цигалотрин – 100	концентрат суспензії (КС)	світла рідина із специфічним запахом
9	Блокбастер	біфентрин, 100	концентрат, що емульгується (КЕ)	прозора рідина жовтого кольору

№	Назва препарату	Діючі речовини, вміст, г/л, г/кг	Препаративна форма (кодування)	Фізико-хімічні властивості препаративної форми
10	Серкадіс Плюс	флуксапіроксад, 75, дифеноконазол, 50	концентрат суспензії (КС)	в'язка рідина з білуватим відтінком і ароматичним запахом
11	Сарапе	абамектин, 18	концентрат, що емульгується (КЕ)	рідина з ароматичним запахом
12	Гліфоголд	гліфосат, 360	водорозчинний концентрат (ВР)	прозора рідина коричневого кольору
13	Зумер	гліфосат, 360 оксифлуорфен, 30	концентрат суспензії (КС)	гомогенна суспензія
14	Скай	крезоксим-метил, 50	гранули, що диспергуються у воді (ВГ)	гранули

Для розв'язання поставлених в роботі мети та завдань проведені дослідження за програмою, яка складалась з 7 етапів (табл. 2.2):

1. Токсиколого-гігієнічна оцінка сучасних препаратів запропонованих для захисту яблуневих садів і виноградників Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай та їх діючих речовин, обґрунтування величини допустимої добової дози для нових д.р. мілбемектину та етофенпроксу й оцінити ступінь їх небезпечності для людини.

2. Дослідження кількісних закономірностей міграції досліджуваних пестицидів у ґрунті, атмосферному повітрі, повітрі робочої зони та винограді та яблуках в різних ґрунтово-кліматичних зонах України та обґрунтувати максимальні допустимі рівні досліджуваних пестицидів в яблуках, винограді та соках.

Таблиця 2.2

Етапи, об'єкти, методи та обсяг досліджень

№ з/п	Етап досліджень	Об'єкт досліджень	Методи досліджень	Обсяг досліджень
1.	Токсикологічна оцінка пестицидів	14 пестицидних формуляцій (ПФ): - інсектициди, акарициди (n=7) - фунгіциди (n=4) - гербіциди (n=2) - регулятор росту рослин (n=1) 17 діючих речовин (д.р.): - інсектициди, акарициди (n=9) - фунгіциди (n=4) - гербіциди (n=2) - регулятор росту рослин (n=1) Параметри токсикометрії Нові д.р.: мілбемектин, етофенпрокс	1. науковий аналіз даних літературних джерел 2. експертно-аналітичний – клас небезпечності 3. експертно-аналітичний – ДДД	76 джерел 186 2
2.	Натурні експерименти з вивчення поведінки пестицидів в вегетуючих сільськогосподарських культурах (яблука, виноград) (25 серій)	14 ПФ, 17 д.р., листя, плоди яблук, ягоди винограду, яблучний і виноградний сік	1) газорідинна хроматографія 2) високоефективна рідинна хроматографія 3) атомно абсорбційна спектроскопія 4) тандемна хромато-мас-спектрометрія 5) газово абсорбційна хроматографія 6) математичне моделювання: - константа швидкості руйнації (К) - T ₅₀ , T ₉₅ 7) медико-санітарна регламентація: - МДР - строки очікування	984 2016 528 312 192 81 162 42 23

№ з/п	Етап досліджень	Предмет досліджень	Методи досліджень	Обсяг досліджень
3.	<p>Натурні експерименти з вивчення поведінки досліджуваних пестицидів в ґрунті</p> <p>(19 серій)</p>	14 ПФ, 17 д.р., ґрунт	<p>1) газорідинна хроматографія</p> <p>2) високоефективна рідинна хроматографія</p> <p>3) тандемна хромато-мас-спектрометрія</p> <p>4) математичне моделювання:</p> <ul style="list-style-type: none"> - константа швидкості руйнації (К) - T₅₀ - T₉₅ <p>5) медико-санітарна регламентація:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ОДК у ґрунті 	<p>108</p> <p>206</p> <p>90</p> <p>51</p> <p>51</p> <p>51</p> <p>2</p>
4.	<p>Лабораторні експерименти з встановлення закономірностей поведінки досліджуваної речовини у воді</p> <p>водойм</p> <p>(6 серій)</p>	мілбемектин, етофенпрокс, вода водойм	<p>1) органолептичні:</p> <ul style="list-style-type: none"> - інтенсивність запаху, - забарвлення та кольоровість води, - прозорість, піноутворення <p>2) санітарно-хімічні:</p> <ul style="list-style-type: none"> - БСК, - азотовмісні речовини, - розчинений кисень, - рН <p>3) санітарно-мікробіологічні:</p> <p>чисельність сапрофітної мікрофлори</p> <p>4) санітарно-токсикологічні:</p> <ul style="list-style-type: none"> - МНК <p>5) медико-санітарна регламентація:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ГДК у воді 	<p>579</p> <p>36</p> <p>36</p> <p>168</p> <p>588</p> <p>192</p> <p>192</p> <p>168</p> <p>2</p> <p>2</p>

№ з/п	Етап досліджень	Предмет досліджень	Методи досліджень	Обсяг досліджень
5.	<p>Натурні експерименти з гігієнічної оцінки умов праці</p> <p>(15 серії)</p>	<p>14 ПФ, 17 д.р., професійний контингент, повітря робочої зони, атмосферне повітря, нашивки на спецодязі, змиви з поверхні шкіри</p>	<p>1) Розрахунковий метод: коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння</p> <p>2) фізичні: температура повітря, вологість, атмосферний тиск, швидкість руху повітря</p> <p>3) газорідинна хроматографія</p> <p>4) високоефективна рідинна хроматографія</p> <p>5) атомно абсорбційна спектроскопія</p> <p>6) тандемна хромато-мас-спектрометрія</p> <p>7) газово абсорбційна хроматографія</p> <p>8) медико-санітарна регламентація</p> <ul style="list-style-type: none"> - кореляційно-регресійний аналіз - ОБРВ - строки виходу 	<p>17</p> <p>180</p> <p>558</p> <p>706</p> <p>122</p> <p>61</p> <p>72</p> <p>27</p> <p>4</p> <p>46</p>
6.	<p>Оцінка ризику для працівників сільсько-господарської галузі</p>	<p>14 ПФ, 17 д.р., професійні контингенти, професійний ризик</p>	<p>1. Розрахунковий метод:</p> <p>1) Коефіцієнти небезпечності:</p> <ul style="list-style-type: none"> - інгаляційний, - перкутанний, <p>2) Індекси небезпечності:</p> <ul style="list-style-type: none"> - комплексний, - комбінований <p>3) Частка перкутанного ризику</p>	<p>35</p> <p>35</p> <p>35</p> <p>7</p> <p>35</p>

№ з/п	Етап досліджень	Предмет досліджень	Методи досліджень	Обсяг досліджень
7.	Оцінка ризику для населення при споживання води водних об'єктів та харчових продуктів (яблук, винограду)	14 ПФ, 17 д.р., населення, величини ризику	1. Розрахунковий метод: 1) Величини ризику з позиції водної безпеки: - скринінг концентрацій пестицидів в ґрунтових водах (SCI-GROW) - ризик (Р) при споживанні ґрунтових вод - індекс потенційного забруднення ґрунтових та поверхневих вод (LEACH _{mod}) - інтегральний показник небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду (ІПНВ) 2) Величини ризику з позиції харчової безпеки: - ризик (Р) при споживанні яблук та винограду - інтегральний показник небезпечності при вживанні продуктів (ІПНВП)	18 18 18 18 18 25
8.	Аналіз та узагальнення одержаних результатів	Цифрові масиви	1. Статистичні методи: 1) варіаційна статистика 2) оцінка достовірності розходжень 3) кореляційно-регресійний аналіз	8867 одиниць 65 масивів

3. Обґрунтування для нових діючих речовин мілбемектину, етофенпроксу орієнтовно допустимих концентрації у ґрунті.

4. Наукове обґрунтування орієнтовно безпечних рівнів впливу в повітрі робочої зони, ОБРВ в атмосферному повітрі нових діючих речовин – мілбемектину, етофенпроксу. Вивчення умов праці працівників при застосуванні досліджуваних пестицидів та гігієнічну оцінку ризику небезпечного впливу досліджуваних сполук при комплексному і комбінованому надходженні, розробка інструкції з їх безпечного застосування.

5. Вивчення впливу різних концентрацій нових пестицидів на органолептичні властивості води, загальний санітарний режим водойм та обґрунтування ГДК мілбемектину, етофенпроксу у воді водойм господарсько-питного призначення.

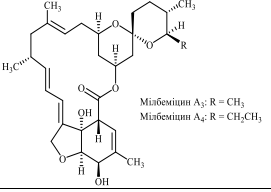
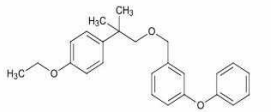
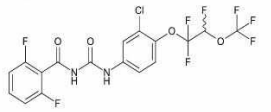
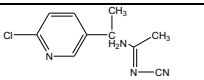
6. Оцінка ризику для населення при споживанні води водних об'єктів та харчових продуктів (яблук, винограду).


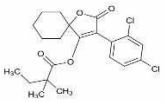
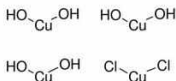
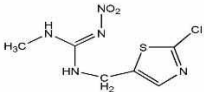
7. Обґрунтувати медико-санітарні нормативи безпечного застосування досліджуваних пестицидів та розробити рекомендації щодо контролю за їх застосуванням для захисту яблуневих садів та виноградників.

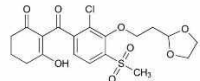
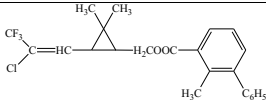
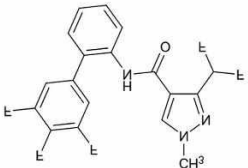
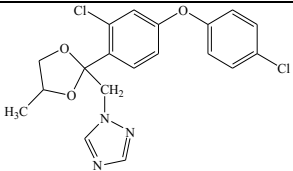
Інформацію щодо загальної характеристики діючих речовин досліджуваних пестицидних формуляцій, які рекомендовано до застосування на яблуневих садах та виноградниках наведено в табл. 2.3 [260].

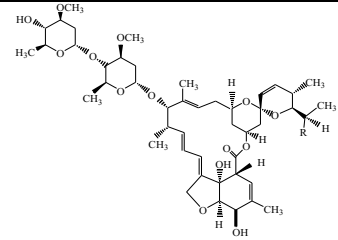
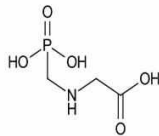
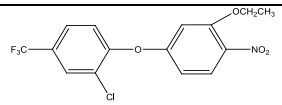
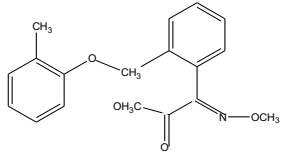
Загальна характеристика умов застосування пестицидів запропонованих до застосування на яблуневих садах та виноградниках висвітлено в табл. 2.4.

Загальна характеристика діючих речовин досліджуваних пестицидних формуляцій [260, 303, 130].

Діюча речовина	CAS RN	Структурна формула	Відносна молекулярна маса	Температура плавлення, °C	Тиск пари, мПа (20°C)	Розчинність у воді, мг/дм ³	Розчинність в органічних розчинниках, г/дм ³	Коефіцієнт октанол/вода: log K _{ов} (20°C)
мілбемектин	51596-10-2		535,7	205,2	$1,3 \times 10^{-2}$	0,007	етилацетат – 243; гептан – 5,06; метанол – 251; ксилол – 284	6,8
етофенпрокс	80844-07-1		376,49	37,4	$8,13 \times 10^{-4}$	0,0225	метанол – 49; етанол – 98; ацетон – 877; етилацетат – 837; гексан – 667; гептан – 621; ксилол – 856; толуол – 862; дихлорметан – 924	6,9
новалурон	116714-46-6		492,70	177	$1,6 \times 10^{-2}$	0,003	гексан – 0,00839; N-октанол – 0,98; ксилол – 1,88; дихлоретан – 2,85; метанол – 14,5; етилацетат – 113	4,3
ацетаміприд	135410-20-7		222,67	98,9	$1,73 \times 10^{-4}$	2950	ацетон, етанол, дихлорметан – >200, гексан – 0,00654	0,8

Діюча речовина	CAS RN	Структурна формула	Відносна молекулярна маса	Температура плавлення, °C	Тиск пари, мПа (20°C)	Розчинність у воді, мг/дм ³	Розчинність в органічних розчинниках, г/дм ³	Коефіцієнт октанол/вода: log K _{ов} (20°C)
сірка	7704-34-9	S	32,064	115,8	$9,8 \times 10^{-2}$	0,063	толуол – 15,7, н-гептан – 1,8, ацетон – 0,48, дихлорметан – 11,0	-
1-метилциклопропен	3100-04-7		54,09	-100,0	$2,0 \times 10^8$	137,0	метанол – 11,25; ацетон – 2,4; етилацетат – 12,5; дихлорметан – 2,0; ксилол – 2,25; гептан – 2,45	2,4
спіродиклофен	148477-71-8		411,32	94,8	$3,0 \times 10^{-4}$	0,506	етилацетат, ксилол, дихлорметан – 250, гептан – 20	5,83
гідроокис міді	20427-59-2		97,56	Розкладається перед плавленням	$1,0 \times 10^{-6}$	0,506	гептан – 0,506; ксилен – 0,016; ізопропанол – 0,0016; ацетон 0,005 мг/л	0,44
клотіанідин	210880-92-5		249,7	176,8	$2,8 \times 10^{-8}$	340,0	гептан – 0,00104; ксилен – 0,0128; ацетон – 15,2; етилацетат – 2,03	0,905

Діюча речовина	CAS RN	Структурна формула	Відносна молекулярна маса	Температура плавлення, °C	Тиск пари, мПа (20°C)	Розчинність у воді, мг/дм ³	Розчинність в органічних розчинниках, г/дм ³	Коефіцієнт октанол/вода: log K _{ов} (20°C)
лямбда-цигалотрин	91465-08-6		449,9	49,2	$2,0 \times 10^{-4}$	0,005	ацетон, метанол – >250, толуол, гексан, етилацетат – >500	5,5
біфентрин	82657-04-3		422,9	79,6	$1,78 \times 10^{-2}$	0,001	ацетон – 735,7; н-гептан – 144,5; метанол – 48,0; ксилен – 556,3	6,6
флуксапіроксад	907204-31-3		381,31	157	$2,7 \times 10^{-6}$	3,44	ацетон – >250, ацетонітрил – 167,6, дихлорметан – 146,1, етилацетат – 123,3, метанол – 53,4, толуол – 20,0, октанол – 4,69, гептан – 0,106	3,13
дифеноконазол	119446-68-3		406,3	82,5	$3,33 \times 10^{-5}$	15,0	етанол – 330,0; ацетон – 610,0; толуен – 500,0; н-гексан – 3,4	4,36

Діюча речовина	CAS RN	Структурна формула	Відносна молекулярна маса	Температура плавлення, °С	Тиск пари, мПа (20°С)	Розчинність у воді, мг/дм ³	Розчинність в органічних розчинниках, г/дм ³	Коефіцієнт октанол/вода: log K _{ов} (20°С)
абамектин	71751-41-2		866,6	161,8	$3,7 \times 10^{-3}$	0,02	толуол – 23, ацетон – 72; метанол – 13, октанол – 83, етилацетат – 160, дихлорметан – 470, гексан – 0,11	4,4
гліфосат	38641-94-0		228,2	140-160	$2,1 \times 10^{-3}$	1050000	дихлорметан < 0,5, метанол – 19,86	-5,4
оксифлуорфен	42874-03-3		361,7	76-80	$26,7 \times 10^{-2}$	0,116	ацетон – 72,5; циклогексан, ізопропанол – 61,5; диметилформамід - > 50; хлороформ – 50	4,86
крезоксим-метил	143390-89-0		313,4	101,6-102,5	$2,3 \times 10^{-3}$	1,875	n-гексан – 1,72, метанол – 14,9, ацетон – 217, етилацетат 123, дихлорметан – 939	3,442

Загальна характеристика умов застосування пестицидів запропонованих до застосування на яблуневих садах та виноградниках

Назва препарату	Цільове призначення препарату	Діючі речовини препарату	Хімічний клас	Культура	Технологія застосування
Мілбенок	інсектицид та акарицид	мілбемектин	речовина, отримана з мікроорганізмів	яблуні, виноградники	вентиляторна обробка в період вегетації
Требон	інсектицид	етофенпрокс	піретроїд	яблуні	вентиляторна обробка в період вегетації
Корморан	інсектицид	ацетаміприд, новалурон	неонікотіноїд бензоілсечовина	яблуні	вентиляторна обробка в період вегетації
Лайфсул	фунгіцид	сірка	неорганічні сполуки	яблуні	вентиляторна обробка в період вегетації
Харвест Смарт	регулятор росту	1-метилциклопен	інгібітор впливу етилену на дозрівання	яблука	обробка камер для зберігання яблук
Протект	інсектицид та акарицид	спіродиклофен	тетронова кислота	виноградники, яблуні	вентиляторна обробка в період вегетації
Блю Стар	фунгіцид	гідроокис міді	неорганічні сполуки	яблуні, виноградники	вентиляторна, ранцева обробка в період вегетації
Турбо Престо	інсектицид	клотіанідін, лямбда-цигалотрин	неонікотіноїд піретроїд	яблуні	ранцева обробка в період вегетації
Блокбастер	інсектицид та акарицид	біфентрин	піретроїд	яблуні	вентиляторна, ранцева обробка в період вегетації

Таблиця 2.4

Назва препарату	Цільове призначення препарату	Діючі речовини препарату	Хімічний клас	Культура	Технологія застосування
Серкадіс Плюс	фунгіцид	дифеноконазол флуксапіроксад	триазол піразоліум	яблуні, груші	вентиляторна обробка в період вегетації
Сарапе	інсектицид	абамектин	аверсектини	яблуні	вентиляторна обробка в період вегетації
Гліфоголд	гербицид	гліфосат	фосфорорганічні сполуки	яблуні, виноградники	обробка міжрядь садів, виноградників
Зумер	гербицид	оксифлуорфен, гліфосат	диетилловий ефір фосфорорганічні сполуки	яблуні, виноградники	обробка міжрядь садів, виноградників
Скай	фунгіцид	крезоксим-метил	стробілурини	яблуні, виноградники	вентиляторна обробка в період вегетації

Дослідження виконані з використанням наступних методів: натурний експеримент, лабораторний експеримент, фізичні, фізико-хімічні (хроматографічні), органолептичні, фізичні, статистичного аналізу та математичного моделювання.

Предмет дослідження:

1) при вивченні поведінки фунгіцидів різних класів в об'єктах навколишнього середовища – д.р. пестицидів Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай, ґрунт, яблука, виноград, зелена маса рослин, соки;

2) при оцінці умов праці працівників, які приймали участь при застосуванні препаратів Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай – заправники, трактористи, оператори ранцевих обприскувачів, д.р. пестицидів, повітря робочої зони, атмосферне повітря, нашивки на спецодязі, змиви з відкритих ділянок шкіри працівників;

3) при розробці хроматографічних методів визначення етофенпроксу і мілбемектину в об'єктах навколишнього середовища – діючі речовини, проби води, повітря, ґрунту, яблука, виноград, соки.

Аналіз параметрів токсикометрії та оцінку пестицидів проводили за даними літературних джерел, US EPA, FAO/WHO, Annex, SANCO, EFSA, електронних ресурсів Extoxnet, Inchem та встановлювали їх класи небезпечності згідно з гігієнічної класифікації пестицидів [34].

Згідно з національними підходами, паралельно токсикологічній оцінці виконували дослідження з визначення ймовірності виникнення гострих токсичних ефектів пестицидів за коефіцієнтом можливості інгаляційного отруєння, який враховує фізико-хімічні властивості і токсичність досліджуваних пестицидів [34].

При обґрунтуванні величин ОБРВ мілбемектину та етофенпроксу в повітрі робочої зони керувалися чинними методичними підходами [112, 111], ОБРВ мілбемектину та етофенпроксу в атмосферному повітрі населених місць згідно з [81, 88, 142, 163] та за допомогою регресійного аналізу.

Лабораторні експерименти з обґрунтування ГДК мілбемектину та етофенпроксу у воді водойм виконано на базі Інституту гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця в межах сфери акредитації відповідно до вимог ДСТУ ISO/IE 17025:2017 відповідно до чинних в Україні та ЄС підходами [52, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 113, 114, 143, 224, 225]. Органолептичні властивості води досліджували бригадним методом. Інтенсивність запаху води оцінювали за п'ятибальною шкалою за температур 20° та 60°С.

Натурні експерименти виконано на базі Інституту гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця в межах сфери акредитації відповідно до вимог ДСТУ ISO/IE 17025:2017 відповідно до діючих методичних рекомендацій [87, 115, 143]. Місце та агротехнічні рекомендації застосування пестицидів для обробки яблунь та виноградників наведені в табл. 2.5-2.6. Обґрунтування ОДК мілбемектину в ґрунті проводили відповідно до [115, 161].

Для вентиляторної обробки яблуневих садів та виноградників в промисловому секторі застосовували обприскувач ОПВ-2000, агрегований з трактором; для ранцевого обприскування в умовах приватних господарств застосовували ранцеві обприскувачі «SOLO».

Натурний експеримент з вивчення умов праці передбачав визначення вмісту пестицидів у повітрі робочої зони під час виконання робочих операцій (на розчинному вузлі при приготуванні робочих розчинів та заправці обприскувачів і в кабіні трактора); в змивах з відкритих ділянок шкіри (обличчя, шиї, кисті рук) та рукавичок заправника після закінчення роботи; нашивках, які були закріплені перед початком роботи на робочому одязі в області спини, грудей, правого та лівого плечей, стегон працівників.

Місце та агротехнічні умови застосування пестицидів на яблунях

Препарат	Діюча речовина	Норма витрати препарату, л(кг)/га, кратність	Норма витрати діючої речовини, г/га	Місце проведення натурних досліджень	Номер ділянки
Обробка в умовах агропромислового комплексу					
Мілбенок	мілбемектин	1,0, трикратно	30,0	Черкаська обл.	№ 1-4
Мілбенок	мілбемектин	1,0, трикратно	30,0	Черкаська обл.	№ 5-8
Требон	етофенпрокс	0,5, трикратно	431,3	Черкаська обл.	№ 9-12
Требон	етофенпрокс	0,5, трикратно	431,3	Черкаська обл.	№ 13-16
Корморан	ацетаміприд новалурон	0,8, двократно	128,0 160,0	Черкаська обл.	№ 17-20
Лайфсул	сірка	6,0, двократно	9600,0	Черкаська обл.	№ 21-24
Харвест Смарт	1-метил-циклопропен	0,35 г/т, однократно	0,012	Київська обл.	№ 25-30
Протект	спіродиклофен	0,6, двократно	288,0	Київська обл.	№ 31-34
Блю Стар	мідь	2,0, чотирикратно	6160,0	Чернівецька обл.	№ 35-38
Блокбастер	біфентрин	0,5, двократно	100,0	Чернівецька обл.	№ 39-42
Серкадіс Плюс	дифенокназол флуксапіроксад	1,5, трикратно	225,0 337,5	Одеська обл.	№ 43-46
Сарапе	абамектин	1,5, трикратно	81,0	Закарпатська обл.	№ 47-50
Гліфоголд	гліфосат	8,0, однократно	3840,0	Одеська обл.	№ 51-54
Скай	крезоксим-метил	0,2, трикратно	300,0	Київська обл.	№ 55-58
Зумер	оксифлуорфен гліфосат	3,0, однократно	90,0 1440,0	Черкаська обл.	№ 59-62
Обробка в умовах приватних підсобних господарств					
Блю Стар	мідь	30 г / 0,01 га, чотирикратно	9240,0	Чернівецька обл.	№ 63-66
Турбо Престо	клотіанідин лямбда-цигалотрин	4,0 мл / 0,01 га, двократно	160,0 80,0	Київська обл.	№ 67-60
Блокбастер	біфентрин	5,0 мл / 0,01 га, двократно	100,0	Чернівецька обл.	№ 61-64

Місце та агротехнічні умови застосування пестицидів на виноградниках

Препарат	Діюча речовина	Норма витрати препарату, л(кг)/га, кратність	Норма витрати діючої речовини, г/га	Місце проведення натурних досліджень	Номер ділянки
Обробка в умовах агропромислового комплексу					
Мілбенок	мілбемектин	1,0, трикратно	30,0	Черкаська обл.	№ 65-68
Мілбенок	мілбемектин	1,0, трикратно	30,0	Київська обл.	№ 69-72
Протект	спіродиклофен	0,4, двократно	192,0	Одеська обл.	№ 73-76
Блю Стар	мідь	3,0, чотирикратно	9240,0	Чернівецька обл.	№ 77-80
Гліфоголд	гліфосат	8,0, однократно	3840,0	Одеська обл.	№ 81-84
Скай, ВГ	крезоксим-метил	0,3, трикратно	450,0	Київська обл.	№ 85-88
Зумер	оксифлуорфен гліфосат	3,0, однократно	90,0 1440,0	Одеська обл.	№ 89-92
Обробка в умовах приватних підсобних господарств					
Блю Стар	мідь	30 г / 0,01 га, чотирикратно	9240,0	Чернівецька обл.	№ 93-96

Метеорологічні дані досліджено фізичними методами. Для вимірювання атмосферного тиску, температури, швидкості руху повітря та вологості використовували аспіраційний психрометр Ассмана, крильчастий анемометр і барометр-анероїд.

Відбір проб повітря та відбір проб методом змиву і методом нашивок проводили відповідно до МР 8.8.1.4-162-2009 [146].

Підготовку проб повітря, змивів з поверхні шкіри, нашивок зі спецодягу та хроматографічний аналіз досліджуваних зразків здійснювали методами високоефективної рідинної хроматографії, газорідинної хроматографії, атомно абсорбційної спектроскопії; тандемної хромато-мас-спектрометрії згідно з офіційно затвердженими методичними вказівками (табл. 2.7) [38, 39, 40, 85, 86, 92, 93, 94, 100, 102, 106, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 140, 141, 162, 164, 186].

Оцінку потенційного ризику шкідливого впливу досліджуваних пестицидів на організм працівників здійснювали, керуючись чинними МР [146] шляхом обчислення відношення інгаляційної ($D_{інг}$) і перкутанної ($D_{шк}$) експозиційних доз пестицидів до допустимих доз при інгаляційному ($ДД_{інг}$) і перкутанному ($ДД_{шк}$) впливі. Ризик вважається допустимим, якщо сума відношень експозиційних і допустимих доз не перевищує 1 [146].

Застосування сумішевих пестицидів передбачає комбінований вплив, декількох діючих речовин на працівників, тому нами було проведено розрахунок комбінованого сумарного ризику (КР) при одночасній дії декількох діючих речовин при комплексному надходженні.

На базі Інституту гігієни та екології протягом 10 років проводили натурні дослідження щодо динаміки вмісту різних груп пестицидів в яблуках та винограді. Досліджено наступні пестицидні формуляції при застосуванні на яблунях і виноградниках – інсектициди Мілбенок (д.р. мілбемектин), Требон (д.р. етофенпрокс), Корморан (д.р. ацетаміпрід, новалурон), Протект (д.р. спіродиклофен), Блокбастер (д.р. біфентрин), Сарапе (д.р. абамектин), ТурбоПресто (д.р. клотіанідін, лямбда-цигалотрин),

Загальна характеристика методів аналізу досліджуваних пестицидів в повітрі, на поверхні шкіри та спеодязі

Препарат	Діюча речовина	МВВ [№ затвердження]	Повітря робочої зони		Атмосферне повітря		Змиви, нашивки МВ, мг
			МКВ, мг/м ³	МВ, мг/м ³	МКВ, мг/м ³	МВ, мг/м ³	
Зумер	оксифлуорфен	ГРХ [4371-87, 392-2003]	0,06	0,02	0,0008	0,0003	0,002
	гліфосат	ВЕРХ [4379-87, 231-2001, 363-2002]	0,25	0,08	0,01	0,004	0,002
Гліфоголд	гліфосат	ВЕРХ [4379-87, 231-2001, 363-2002]	0,25	0,08	0,01	0,004	0,002
Мілбенок	мілбемектин	ВЕРХ [1761-2021]	0,01	0,004	0,00016	0,00006	0,00005
Скай	крезоксим-метил	ГРХ [166-99]	0,5	0,20	0,025	0,008	0,001
Протект	спіродиклофен	ВЕРХ [970-2009]	0,01	0,004	0,00056	0,0002	0,001
Блю Стар	мідь	ААС [4823-88, 3865-85]	0,004	0,001	0,001	0,0004	0,002
Требон	етофенпрокс	ГТХМС [1795-2022]	0,01	0,003	0,0001	0,00003	0,00005
Корморан	ацетаміприд	ВЕРХ [159-99]	0,05	0,02	0,0016	0,0005	0,001
	новалурон	ВЕРХ [301-2001]	0,5	0,20	0,008	0,003	0,002
Лайфсул	сірка	ВЕРХ [2333-81]	1,0	0,30	0,05	0,02	0,002
Блокбастер	біфентрин	ГРХ [6220-91, 67-97]	0,001	0,0004	0,001	0,0004	0,001
Серкадіс Плюс	дифеноконазол	ГРХ [294-2001,]	0,1	0,04	0,0008	0,0003	0,002
	флуксапіроксад	ВЕРХ [1208-2012]	0,25	0,08	0,008	0,003	0,002
Сарапе	абамектин	ВЕРХ [1106-2011]	0,01	0,004	0,00016	0,00005	0,002
Харвест Смарт	1-метил- циклопропен	ГАХ [793-2007]	5,0	2,00	нп	-	-
Турбо Престо	клотіанідін	ВЕРХ [128]	0,1	0,04	0,01	0,003	0,001
	лямбда- цигалотрин	ГРХ [4970-89, 113-98]	0,05	0,02	0,001	0,0003	0,002

Примітки: 1. МВВ – методичні вказівки з визначення пестицидів; 2. МКВ – межа кількісного визначення; 3. МВ – межа виявлення; 4. ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія; 5. ГРХ – газорідинна хроматографія; 6. ААС – атомно-абсорбційна спектрофотометрія; 7. – ГТХМС газова тандемна хромато-мас-спектрометрія; 8. ГАХ – Газово абсорбційна хроматографія.

фунгіциди: Лайфсул (д.р. сірка), БлюСтар (д.р. мідь), Скай (д.р. крезоксим-метил), Серкадіс Плюс (д.р. дифенконазол, флуксапіроксад), гербіциди: Зумер (д.р. гліфосат, оксифлуорфен), Гліфоголд (д.р. гліфосат) в промисловому секторі. Дослідження виконано на базі Інституту гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця в межах сфери акредитації відповідно до вимог ДСТУ ISO/IE 17025:2017 методом натурного експерименту протягом 1-2 років на кожний пестицид.

Натурний експеримент виконано в різних кліматичних зонах України: Поліській (Київській та Закарпатській областях), Лісостеповій (Київській, Черкаській, Чернівецькій областях) та Степовій (Одеській області) [23].

Під час натурного експерименту забір проб ґрунту (верхній шар завтовшки 10 см) та вегетуючих сільськогосподарських культур здійснювали починаючи з дня обробки і в подальші строки через певні регламентовані проміжки часу 5–7 разів впродовж вегетаційного сезону до моменту збору врожаю. Відбір проб проводили триразово відповідно до ДСТУ ISO 10381-2:2004 та ДСТУ 4287:2004 [53, 56]. Проби вегетуючих культур (яблук, винограду) були відібрані згідно з [147, 250].

Кількісне визначення пестицидів в ґрунті, яблуках та винограді виконано із застосуванням методів газорідинної, високоефективної рідинної хроматографії, атомно абсорбційної спектроскопії і тандемної хромато-мас-спектрометрії (таблиця 2.8-2.9) [35, 36, 41, 42, 43, 44, 45, 54, 55, 57, 83, 84, 82, 89, 90, 91, 95, 96, 97, 98, 99, 101, 103, 104, 105, 107, 108, 122, 123, 124, 125, 144, 145].

Контрольні зразки були відібрані з ділянок, на яких вирощували не оброблені яблуні та виноградники.

Математичне моделювання швидкості руйнації (період розкладання речовини на 50 % (T_{50}), на 95 % (T_{95}), константа швидкості руйнації (K), діб досліджуваних пестицидів виконано з використанням експоненційної моделі за рівнянням першого порядку та визначення коефіцієнту детермінації (R^2) [221].

Загальна характеристика методів аналізу досліджуваних пестицидів в яблуках, винограді

Препарат	Діюча речовина	МВВ [№ затвердження]	яблука/сік		виноград/сік	
			МКВ, мг/кг	МВ, мг/кг	МКВ, мг/кг	МВ, мг/кг
Зумер	оксифлуорфен	ГРХ [3063-84]	0,04	0,01	0,04	0,01
	гліфосат	ВЕРХ [363-2002]	0,1/-	0,03/-/-	0,05/-	0,02/-
Гліфоголд	гліфосат	ВЕРХ [363-2002]	0,1/-	0,03/-	0,05/-	0,02/-
Мілбенок	мілбемектин	ВЕРХ [1763-2021]	0,02/	0,008/	0,02/	0,008/
Скай	крезоксим-метил	ГРХ [205-2000]	0,05/	0,02/	0,05/	0,02/
Протект	спіродиклофен	ВЕРХ [1024-2010]	0,02/0,02	0,008/0,008	0,02/0,02	0,008/0,008
Блю Стар	мідь	ААС [24-97, 527-2004]	1,0/	0,3/	1,0/	0,3/
Требон	етофенпрокс	ТХМС [1799-2022]	0,01/	0,003/	-	-
Корморан	ацетаміприд	ВЕРХ [197-2000]	0,025/0,01	0,008/0,003	-	-
	новалурон	ВЕРХ [302-2001]	0,05/0,05	0,02/0,02	-	-
Лайфсул	сірка	ВЕРХ [292-2001]	5,0/-	2,0/-	-	-
Блокбастер	біфентрин	ГРХ [6207-91, 609-2006]	0,05/0,15	0,02/0,005	-	-
Серкадіс Плюс	дифеноконазол	ГРХ [55-97]	0,05/0,05	0,02/0,02	-	-
	флуксапіроксад	ВЕРХ [1514-2018]	0,05/0,05	0,02/0,02	-	-
Сарапе	абамектин	ВЕРХ [1109-2011]	0,005/	0,002/	-	-
Харвест Смарт	1-метил-циклопропен	ГРХ [794-2007]	0,01/-	0,003/-	-	-
Турбо Престо	клотіанідін	ВЕРХ [996-2010]	0,025/0,025	0,008/0,008/	-	-
	лямбда-цигалотрин	ГРХ [794-2007]	0,01/0,01	0,003/0,003	-	-

Примітки: 1. МВВ – методичні вказівки з визначення пестицидів; 2. МКВ – межа кількісного визначення; 3. МВ – межа виявлення; 4. ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія; 5. ГРХ – газорідинна хроматографія; 6. ААС – атомно абсорбційна спектроскопія; 7. ТХМС – тандемна хромато-мас-спектрометрія; 8. «-» - не потребує контролю, або не застосовується на цій культурі..

Загальна характеристика методів аналізу досліджуваних пестицидів в ґрунті

Препарат	Діюча речовина	МВВ [№ затвердження]	МКВ, мг/кг	МВ, мг/кг
Зумер	оксифлуорфен	ГРХ [4325-87]	0,002	0,0008
	гліфосат	ВЕРХ [6123-91]	0,05	0,02
Гліфоголд	гліфосат	ВЕРХ [6123-91]	0,05	0,02
Мілбенок	мілбемектин	ВЕРХ [1760-2021]	0,02	0,008
Скай	крезоксим-метил	ГРХ [205-2000]	0,05	0,02
Протект	спіродиклофен	ВЕРХ [1023-2010]	0,02	0,008
Блю Стар	мідь	ААС [ДСТУ ISO 11466:2001, ДСТУ 4770.6:2007]	0,1	0,03
Требон	етофенпрокс	ТХМС [1797-2022]	0,02	0,007
Корморан	ацетаміприд	ВЕРХ [197-2000]	0,02	0,007
	новалурон	ВЕРХ [302-2001]	0,05	0,02
Блокбастер	біфентрин	ГРХ [6207-91]	0,05	0,02
Серкадіс Плюс	дифеноконазол	ГРХ [6147-91]	0,02	0,03
	флуксапіроксад	ВЕРХ [1238-2013]	0,1	0,03
Сарапе	абамектин	ВЕРХ [1108-2011]	0,01	0,003
Турбо Престо	клотіанідін	ВЕРХ [389-2003]	0,02	0,007
	лямбда-цигалотрин	ГРХ [4344-87]	0,05	0,02

Примітки: 1. МВВ – методичні вказівки з визначення пестицидів; 2. МКВ – межа кількісного визначення; 3. МВ – межа виявлення; 4. ВЕРХ – вискоєфективна рідинна хроматографія; 5. ГРХ – газорідинна хроматографія; 6. ААС – атомно абсорбційна спектроскопія; 7. ТХМС – тандемна хромато-мас-спектрометрія.

Результати натурних досліджень вмісту д.р. у ґрунті та математичне моделювання їх поведінки у цьому середовищі в ґрунтово-кліматичних умовах України дозволили на наступному етапі визначити ризик для населення при споживанні води поверхневих та підземних джерел за моделями розробленими фахівцями ІГЕ НМУ. Згідно рекомендацій ЄС був розрахований критерій SCI-GROW (скринінг концентрації пестицидів в ґрунтових водах), який надалі був використаний для оцінки ризику для населення [9, 29, 30]. Розрахунок показника SCI-GROW здійснювали за допомогою програми SG2.3 [285].

Оцінка ризику несприятливого впливу досліджуваних пестицидів на здоров'я населення при їх споживанні ґрунтових вод (Р) виконана шляхом співставлення максимально можливого добового надходження пестициду з водою (ММДНВ) та допустимого добового надходження пестициду з водою (ДДНВ).

Враховуючи той факт, що для питних потреб можуть бути використані як підземні, так і поверхневі джерела води було здійснено оцінку ризику для населення при споживанні контамінованих ґрунтових та поверхневих вод досліджуваними пестицидами згідно рекомендацій [30].

Оцінку ризику визначали за індексом потенційного забруднення ґрунтових та поверхневих вод ($LEACH_{mod}$). Показник $LEACH_{mod}$ враховує розчинність речовини у воді, T_{50} пестициду в ґрунті та K_{oc} . Для оцінки ризику, крім показника $LEACH_{mod}$, враховували T_{50} у воді та ДДД досліджуваних д.р. Кожний критерій оцінювали та переводили в бали, після чого розраховували ПНВ (інтегральний показник небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду), що дозволило визначити клас небезпечності (табл. 7.1.3-7.1.4).

Оцінку ризику для населення при споживанні води після застосування препарату на основі сірки (Лайфсул) не проводили, оскільки дана речовина є природним компонентом навколишнього середовища і не нормується. Також не виконували оцінку ризику для населення після застосування препарату на основі 1-МЦП (Харвест Сمارт) враховуючи специфіку технології його

застосування. Даний препарат використовується в складських приміщеннях і обробка здійснюється в закритому контурі, що виключає його надходження в повітря, ґрунт, а відповідно і у воду та не потребує оцінки ризику з позиції водної безпеки.

Оцінка ризику для населення була проведена також з позиції харчової безпеки. Оцінка ризику виконана згідно рекомендацій фахівців ІГЕ НМУ імені О.О. Богомольця [6, 179]. Використано декілька моделей, які передбачають співставлення можливого надходження пестициду із харчовими продуктами (яблука, виноград) (МДНПП) з допустимим надходженням з харчовими продуктами (ДДНП), відповідно до вимог комплексного гігієнічного нормування.

Інтегральну оцінку потенційної небезпеки впливу д.р. пестицидів на організм людини при вживанні контамінованої сільськогосподарської продукції (яблук та винограду) здійснено з урахуванням допустимої добової дози, середньодобового споживання продукту та періоду напівруйнування у вегетуючих сільськогосподарських рослинах.

Оцінювали інтегральний показник небезпечності досліджуваних пестицидів при потраплянні в організм людини з яблуками та виноградом згідно класу небезпечності за сумою балів.

Статистичну обробку результатів проводили з використанням пакету статистичних програми IBM SPSS StatisticsBase v.22 та MS Excel. При статистичному аналізі отриманих даних використано дескриптивну статистику; порівняння середніх значень змінних здійснювали за допомогою параметричних та непараметричних методів. Достовірними вважали відмінності з рівнем значущості більше 95 % ($p < 0,05$).

РОЗДІЛ 3

ТОКСИКОЛОГО-ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА ПЕСТИЦИДІВ, ДОЗВОЛЕНИХ ДО
ЗАСТОСУВАННЯ НА ЯБЛУНЯХ ТА ВИНОГРАДНИКАХ**3.1 Токсиколого-гігієнічна оцінка пестицидів Мілбенок, Требон,
Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо,
Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай**

Препарати Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект, Блю Стар, Серкадіс Плюс, Протект, Гліфоголд, Зумер, Скай відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34] за параметрами гострої пероральної токсичності відносяться до IV класу небезпечності, Турбо Престо, Блокбастер, Сарапе – III класу небезпечності (табл. 3.1.1, 3.1.2).

За параметрами дермальної токсичності [34] препарати Мілбенок, Требон, Корморан, Протект, Турбо Престо, Блокбастер, Протект, Сарапе належать до III класу, Лайфсул, Харвест Смарт, Блю Стар, Серкадіс Плюс, Гліфоголд, Зумер, Скай – до IV класу небезпечності (табл. 3.1.1, 3.1.2).

За параметрами інгаляційної токсичності препарати Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Блю Стар, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Гліфоголд, Скай належать до III класу, Харвест Смарт, Протект, Серкадіс Плюс, Протект, Сарапе, Зумер – II класу небезпечності [34] (табл. 3.1.1, 3.1.2).

Препарати Мілбенок, Требон, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Зумер слабо подразнюють шкіру і згідно з [34] віднесені до III класу небезпечності, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Протект, Протект, Сарапе, Гліфоголд, Скай не подразнюють шкіру – IV клас небезпечності (табл. 3.1.1, 3.1.2).

Таблиця 3.1.1.

Параметри гострої токсичності досліджуваних інсектицидів Мілбенок, Требон, Корморан, Протект, Турбо Престо, Блокбастер, Сарапе

Критерій	Назва препарату						
	Мілбенок	Требон	Корморан	Турбо Престо	Блокбастер	Сарапе	Протект
Гостра токсичність:							
пероральна	IV	IV	IV	III	III	III	IV
дермальна	III	III	III	III	III	III	III
інгаляційна	III	III	III	III	III	II	II
Подразнююча дія на:							
шкіру	III	III	IV	III	III	IV	IV
слизові оболонки	III	II	III	III	II	II	IV
Сенсибілізуюча дія	IV	IV	IV	IV	IV	IV	III
Інтегральний клас небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34]	III	III	III	III	III	II	II

Таблиця 3.1.2.

Параметри гострої токсичності досліджуваних фунгіцидів Лайфсул, Скай, Блю Стар, Серкадіс Плюс, гербіцидів Гліфоголд, Зумер та регулятору росту Харвест Сمارт

Критерій	Назва препарату						
	Фунгіциди				Гербіциди		Регулятор росту
	Лайфсул	Скай	Блю Стар	Серкадіс Плюс	Гліфоголд	Зумер	Харвест Сمارт
Гостра токсичність:							
пероральна	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
дермальна	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
інгаляційна	III	III	III	II	III	II	II
Подразнююча дія на:							
шкіру	IV	IV	III	III	IV	III	IV
слизові оболонки	IV	III	II	III	III	III	IV
Сенсибілізуюча дія	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
Інтегральний клас небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34]	III	III	III	II	III	II	II

Відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34] препарати Мілбенок, Корморан, Турбо Престо, Серкадіс Плюс, Гліфоголд, Зумер, Скай слабо подразнює слизові оболонки очей – III клас небезпечності, препарати Требон, Блю Стар, Блокбастер, Сарапе помірно – II клас, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Протект – IV клас небезпечності (табл. 3.1.1., 3.1.2).

Препарати Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Смарт, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Протект, Сарапе, Зумер, Скай не володіють сенсibiliзуючими властивостями (IV клас небезпечності), Протект має слабкі алергенні властивості – III клас небезпечності відповідно до [34] (табл. 3.1.1., 3.1.2).

Таким чином, відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34], препарати Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Гліфоголд, Скай відносяться до III класу небезпечності, Харвест Смарт, Протект, Серкадіс Плюс, Протект, Сарапе, Зумер – до II класу небезпечності за лімітуючим критерієм «гостра інгаляційна токсичність» (табл. 3.1.1., 3.1.2).

3.2 Токсиколого-гігієнічна оцінка діючих речовин досліджуваних пестицидів: ацетаміприду, новалурону, сірки, 1-метилциклопрену (1-МЦП), спіродиклофену, гідроксиду міді, клотіанідину, лямбда-цигалотрину біфентрину, дифенконазолу, флуксапіроксаду, абамектину, гліфосату, оксифлуорфену та крезоксим-метилу

Аналіз параметрів токсикометрії показав, що д.р. новалурон, сірка, 1-МЦП, спіродиклофен, флуксапіроксад, дифенконазол, гліфосат, оксифлуорфен, крезоксим-метил за параметрами гострої пероральної токсичності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34] належать до IV класу небезпечності, ацетаміприд, гідроксид міді, клотіанідин, біфентрин – до III класу, лямбда-цигалотрин, абамектин – II класу (табл. 3.2.1.).

Таблиця 3.2.1.

Параметри гострої токсичності діючих речовин досліджуваних пестицидів

Критерій	Назва препарату														
	Інсектициди						Фунгіциди					Гербициди		Регулятор росту	
	Кормо- ран	Турбо Престо	Блок- бастер	Сара- пе	Про- тект	Лайф -сул	Скай	Блю Стар	Серкадіс Плюс	Гліфоголд Зумер	Зумер	Харвест Смарт			
Діюча речовина препарату:	новалурон	ацетаміпрід	клотіанідин	лямбда- цигалотрин	біфентрин	абамектин	спіродикло- фен	сірка	крезоксим- метил	гідроксид міді	флукса- піроксад	дифено- коназол	гліфосат	оксифлу- орфен	1-МЦП
Гостра токсичність:															
пероральна	IV	III	III	II	IV	II	IV	IV	IV	III	IV	IV	IV	IV	IV
дермальна	IV	IV	IV	IV	IV	III	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
інгаляційна	III	II	III	I	II	I	III	III	III	III	III	II	III	III	III
Подразнююча дія на:															
шкіру	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	III	III	IV	IV	IV	IV
слизові оболонки	III	III	III	III	IV	IV	IV	IV	IV	I	III	IV	IV	IV	IV
Сенсибілізуюча дія	IV	IV	IV	IV	II	IV	II	IV	IV	III	IV	III	III	IV	IV
Інтегральний клас небезпеки відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002- 98 [34]	III	II	III	I	II	I	II	III	III	III	III	II	III	III	III

Новалурон, ацетаміприд, сірка, 1-МЦП, спіродиклофен, гідроксид міді, клотіанідін, біфентрин, флуксапіроксад, дифеноконазол, гліфосат, оксифлуорфен, крезоксим-метил за параметрами гострої дермальної токсичності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34] належать до IV класу небезпечності, лямбда-цигалотрин, абамектин – III клас (табл. 3.2.1.).

За параметрами гострої інгаляційної токсичності новалурон, сірка, 1-МЦП, спіродиклофен, гідроксид міді, клотіанідін, флуксапіроксад, гліфосат, оксифлуорфен, крезоксим-метил відповідно до [34] віднесено до III класу небезпечності, ацетаміприд, біфентрин, дифеноконазол – до II класу, лямбда-цигалотрин, абамектин – I класу небезпечності (табл. 3.2.1).

Новалурон, ацетаміприд, сірка, 1-МЦП, спіродиклофен, клотіанідін, лямбда-цигалотрин, біфентрин, дифеноконазол, гліфосат, оксифлуорфен, крезоксим-метил не подразнюють шкіру і, відповідно належать до IV класу небезпечності згідно з [34], гідроксид міді, флуксапіроксад – належать до III класу небезпечності (табл. 3.2.1).

За подразнюючою дією на слизові оболонки очей новалурон, клотіанідін, лямбда-цигалотрин, флуксапіроксад належать до III класу небезпечності відповідно до [34], ацетаміприд, сірка, 1-МЦП, спіродиклофен, біфентрин, дифеноконазол, абамектин, оксифлуорфен, крезоксим-метил – до IV класу небезпечності, гідроксид міді – I класу, гліфосат – II класу небезпечності (табл. 3.2.1).

За алергенними властивостями (табл. 3.2.1.) новалурон, ацетаміприд, сірка, 1-МЦП, клотіанідін, лямбда-цигалотрин, біфентрин, флуксапіроксад, абамектин, гліфосат, оксифлуорфен, крезоксим-метил віднесені до IV класу небезпечності, спіродиклофен є помірним алергеном – II-III клас небезпечності, гідроксид міді, дифеноконазол – III класу згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34].

Мутагенними властивостями новалурон, 1-МЦП, біфентрин, абамектин, крезоксим-метил не володіє – IV клас небезпечності згідно з [34].

По канцерогенності ацетаміприд – II клас, гідроксид міді, клотіанідін, лямбда-цигалотрин, флуксапіроксад, дифеноконазол, крезоксим-метил – III клас небезпечності.

Новалурон, 1-МЦП, флуксапіроксад не токсичні для вагітних самок і плодів, не впливає на репродукцію – IV клас небезпечності згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34], гідроксид міді, клотіанідін, лямбда-цигалотрин – III клас небезпечності.

Віддалені ефекти дії не є лімітуючими при гігієнічному нормуванні досліджуваних д.р., і їх віддалені ефекти дії (канцерогенність, мутагенність, тератогенність, репродуктивна токсичність і нейротоксичність для потомства).

Інтегральний клас небезпечності новалурону, сірки, 1-МЦП, гідроксиду міді, клотіанідину, флуксапіроксаду, гліфосату, оксифлуорфену, крезоксим-метилу згідно з [34] III клас, спіродиклофену, ацетаміприду, біфентрину, дифеноконазолу – II клас небезпечності, лямбда-цигалотрин, абамектин – I класу небезпечності (табл. 3.2.1).

3.3 Обґрунтування величин допустимої добової дози для нових сполук мілбемектину та етофенпроксу

3.3.1 Обґрунтування допустимої добової дози мілбемектину для людини

Відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34], мілбемектин відноситься за параметрами гострої пероральної токсичності до III класу небезпечності, дермальної токсичності – до IV класу небезпечності, інгаляційної – до II класу, по подразнюючій дії на шкіру – до IV класу, слизові оболонки – до III класу, по алергенній дії – до IV класу небезпечності.

У короткострокових експериментах (28 днів і 13 тижнів) на щурах, мишах і собаках основним ефектом був загальнотоксичний та

гепатотоксичний вплив: зниження маси, зміни в біохімічному аналізі крові, макро- та мікроскопічні зміни в печінці. У всіх тварин, особливо у собак, були виражені клінічні прояви загальнотоксичного впливу мілбемектину.

Величини недіючих і діючих доз та лімітуючі ефекти наведені в таблиці 3.3.1.1.

Таблиця 3.3.1.1.

Величини недіючих доз мілбемектину в субхронічних експериментах

Тривалість, шлях введення, вид тварин, дози (ppm)	NO(A)EL, ppm (мг/кг)	LO(A)EL, ppm (мг/кг)	Ефекти при LO(A)EL
90 днів з кормом, щури F344, 0, 375, 750, 1500, 3000	375 (24,96 ♂ та 27,80 ♀)	750	зменшення маси тіла, споживання корму, відхилення в загальному та біохімічному аналізах крові, зміна маси органів, мікроскопічні відхилення
90 днів з кормом, миші SPF ICR (Crj:CD-1), 0, 500, 1000, 2000 та 4000	2000 (790 ♂ и 766 ♀)	4000	зменшення маси тіла, споживання корму, відхилення в загальному та біохімічному аналізах крові, зміна маси органів, макроскопічні відхилення
90 днів перорально, собаки Бігль, 0, 3, 10 та 30 мг/кг	3	10	зменшення маси тіла, споживання корму, відхилення в біохімічному аналізі крові, зміна маси органів

В експериментах по вивченню хронічної токсичності і канцерогенності мілбемектину на щурах і мишах було виявлено зниження маси тіла, приросту

маси тіла у самок при високій концентрації, зміни маси органів (печінки і нирок) при максимальній концентрації.

В досліді на щурах Єврокомісія зробила заключення, що кількість поліпів та аденокарцином при максимальній концентрації дещо перевищує історичний контроль Sankyo, але знаходиться в межах історичного контролю BRC, Японія. Пов'язаних з дією речовини неопластичних змін у мишей виявлено не було. За канцерогенністю мілбемектин віднесено до III класу небезпечності.

Величини NO(A)EL мілбемектину в досліді по вивченню хронічної токсичності і канцерогенності наведені в таблиці 3.3.1.2.

Репродуктивна токсичність мілбемектину вивчена в тесті двох поколінь на щурах. У самок батьківських поколінь при максимальній концентрації була знижена маса тіла та споживання корму. Аналогічних ефектів при менших концентраціях не було виявлено.

Мілбемектин не володіє вибірковою репродуктивною токсичністю і за даним критерієм може бути віднесений до III класу небезпечності.

При вивченні ембріотоксичності і тератогенності на щурах і кролях випадків загибелі або клінічних симптомів загальнотоксичної дії, пов'язаних з дією речовини, не було. Пов'язаних із впливом сполуки зовнішніх, скелетних та вісцеральних аномалій і варіацій виявлено не було.

Інформація по величинах недіючих доз і основні прояви дії речовини в експериментах з вивчення ембріотоксичності і репродуктивної токсичності наведена в таблиці 3.3.1.3.

При обґрунтуванні ADI був використаний коефіцієнт запасу 100 і мінімальної NO(A)EL, встановленої по загальнотоксичній дії в експерименті по вивченню хронічної дії на собаках (3 мг / кг):

$$ADI = NO(A)EL / \text{коефіцієнт запасу} = 3/100 = 0,03 \text{ мг/кг.}$$

Таблиця 3.3.1.2.

Величини недіючих доз мілбемектину в хронічних експериментах

Тривалість, шлях введення, вид тварин, дози (ppm)	NO(A)EL, ppm (мг/кг)	LO(A)EL, ppm (мг/кг)	Ефекти при LO(A)EL
104 тижні, з кормом, щури F344 0, 15, 150 та 1500	за загальнотоксичними ефектами 150 (♂6,81 і ♂ 8,77) по канцерогенності 150 (♂6,81 і ♂ 8,77)	1500 1500	відхилення маси тіла у самок, зміни біохімічних показників крові, збільшення маси печінки у самців, нирок у самців і самок, збільшення кількості випадків помірної хронічної нефропатії незначне перевищення показників історичного контролю кількості поліпів ендометрію та аденокарцином матки
96 тижнів, миші SPR ICR (Crj:CD-1) 0, 20, 200 та 2000 ppm	за загальнотоксичними ефектами 200 (♂ 18,9 і ♀ 19,6) по канцерогенності 2000 (♂ 193,0 і ♀ 231,0)	2000 -	відхилення маси тіла та споживання корму, зміни показників загального аналізу крові, відхилення маси органів, макро- та мікроскопічних змін -
52 тижні, собаки Бігль, 0, 3, 10 та 30 мг/кг	3	10	зниження маси тіла у самок та збільшення маси печінки у самців

Таблиця 3.3.1.3.

**Величини недіючих доз мілбементину в експериментах з вивчення
віддалених ефектів дії**

Експеримент, вид тварин, дози, ppm/мг/кг	NOEL NOAEL, ppm (мг/кг)	LO(A)EL, ppm (мг/кг)	Ефекти при LO(A)EL
Тест 2-х поколінь, щури, 0, 50, 200 та 800 ppm	за загальнотоксичними ефектами 200 (♂ 12,4, ♀ 14,8)	800	зменшення приросту маси тіла F0 та F1 поколінь самок, споживання корму F1 самців, F0 та F1 самок
	по впливу на потомство 200 (♂ 12,4, ♀ 14,8)	-	зменшення розміру приплоду та індексу виживання F2 потомства, маси тіла F1 та F2
	по репродуктивній токсичності 2000 (♂ 53,3, ♀ 60,5)	-	-
Ембріотоксичність щури) 0, 6, 20 та 60 мг/кг	самки 20 плоди 60	60 -	зменшення маси тіла та споживання корму -
Ембріотоксичність, кролики, 0, 160, 400 та 1000 мг/кг	самки -	160	випадки абортів при 1000 мг/кг; клінічні ознаки загальнотоксичної дії, зменшення маси тіла та споживання корму у окремих самок
	плоди -	160	зменшення маси плодів у самок та маси тіла, споживання корму, аномалій в результаті дії сполуки не виявлено
Ембріотоксичність, Японські білі кролики, 0, 5, 50 та 500 мг/кг	самки 50	500	одна смерть, два аборти та зменшення маси тіла і споживання корму у окремих самок
	плоди 50		загибель плодів, зменшення маси тіла плодів у самок

При обґрунтуванні ДДД мілбемектину виходили з найменшою величини NO(A)EL 3 мг/кг, встановленої по загальнотоксичній дії в експерименті з вивчення хронічної дії на собаках. Використовували коефіцієнт запасу 100.

$$\text{ДДД} = 3/100 = 0,03 \text{ мг/кг.}$$

Таким чином, обґрунтовано величину ДДД мілбемектину на рівні 0,03 мг/кг зі статусом «постійна». При такій величині ДДД коефіцієнт запасу щодо NOAEL по ембріофетотоксичності (щури-кролики) складе 1666,7-2000, щодо NOEL по репродуктивній токсичності – 1766,7, канцерогенності (миші-щури) – 6433,3-227.

В ЄС рекомендована як ADI мілбемектину величина 0,03 мг/кг виходячи з коефіцієнту запасу 100 і мінімального NO(A)EL, встановленого по загальнотоксичній дії в експерименті з вивчення хронічної дії на собаках (3 мг / кг).

3.3.2 Обґрунтування допустимої добової дози етофенпроксу для людини

Встановлено, що етофенпрокс відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34], відноситься за параметрами гострої пероральної та дермальної токсичності до IV класу небезпечності, інгаляційної токсичності – до III класу небезпечності, шкіру та слизові оболонки подразнює слабо – III клас небезпечності, не є алергеном – IV клас небезпечності.

За умови дермального підгострого впливу етофенпроксу NOAEL становив 1000 мг/кг на основі відсутності системних ефектів у найвищій тестованій дозі. За умови інгаляційного підгострого впливу етофенпроксу NOEL за всіма ефектами був встановлений як 0,042 мг/л.

Під час субхронічного впливу на щурів і мишей етофенпроксу виявлено токсичний вплив речовини на печінку, у щурів – щитоподібну залозу, а у мишей – нирки та лімфоретикулярну систему (табл. 3.3.2.1).

Таблиця 3.3.2.1.

Величини недіючих доз етофенпроксу в підгострих та субхронічних експериментах

Тривалість, вид тварин, шлях введення, дози/концентрації	NO (A) EL	LO (A) EL	Ефекти при LO (A) EL
28 днів, кролики дермальний, 0, 400, 650, 1000 мг/кг	1000 мг/кг	-	-
28 днів, щури, інгаляційний, 0, 0,042, 0,21 та 1,01 мг/л	0,042 мг/л	0,21 мг/л ♀ 1,01 мг/л ♂	↑ маси печінки, нирок Гістопатологічні зміни у наднирниках (0,21 мг/л у самок) ↓ споживання корму і маси тіла; ↑ маси печінки і щитоподібної залози. Гістопатологічні зміни в печінці, щитоподібній залозі і надниркових залозах (1,01 мг/л у самців)
13 тижнів, щури, перорально, 0, 50, 300, 1800 або 10800 ppm	300 ppm 20 мг/кг ♂, 23 мг/кг ♀	10800 ppm	↓ приросту маси тіла (♀), ↓ активності циркулюючого тироксину, дисфункція печінки (♂), ↑ маси щитоподібної залози (♂) та ↑ гепатоцитів (♀), 10800 ppm у вигляді. ↓ приросту маси тіла та споживання води, ↑ часу згортання (♂) та ↑ частоти мікрофолікулів у щитоподібній залозі (10800 ppm)
13 тижнів, миші, перорально, 0, 50, 500, 3000 або 15000 ppm	3000 ppm 375 мг/кг ♂, 390 мг/кг ♀	15000 ppm	↑ смертності, ↓ маси тіла та споживання корму, ↑ споживання води, незначні гематологічні ефекти та гістопатологічні ознаки пошкодження нирок і печінки та лімфоретикулярної системи

Найнижче значення NOEL у субхронічних експериментах становить 20 мг/кг, визначений в 13-тижневому пероральному дослідженні на самцях щурів (табл. 3.3.2.1).

Хронічна токсичність етофенпроксу технічного вивчена на тваринах 3 видів: щурах, мишах і собаках. Результати узагальнені в табл. 3.3.2.2.

Таблиця 3.3.2.2

Величини недіючих доз етофенпроксу в хронічних експериментах

Тривалість, вид тварин, шлях введення, дози/концентрації	NO (A) EL	LO (A) EL	Ефекти при LO (A) EL
52 тижні, собаки, з кормом 0 (6 самців і 6 самок), 100, 1000 (по 4 самця і 4 самки в кожній групі) або 10000 ppm (6 самців і 6 самок)	NOEL 100 ppm 3,46 ♂ 3,17 ♀ (1000 ppm – на думку фірми)	352 339	Печінка: оборотна мінімальна дисфункція печінки, ↑ маси печінки, мінімальний набряк гепатоцитів незначні гематологічні зміни.
108 тижнів, миші, з кормом 0, 30, 100, 700 або 4900 ppm	3.1 ♂ 3.6 ♀	10.4 ♂ 11.7 ♀	Печінка, нирки: гістопатологічні зміни в нирках при 4900 ppm ↑ смертність самців, ↓ приросту маси тіла, незначні гематологічні ефекти, ↑ маса печінки
110 тижнів, щури, з кормом 0, 10, 100, 1000, 3000 ppm	3.7 ♂ 4.8 ♀	25.5 ♂ 34.3 ♀	Печінка, щитоподібна залоза: При 25,2 мг/кг: ↑ частота еозинофільних гепатоцитів (♂) При 187/249 мг/кг: ↓ приросту маси тіла, споживання корму, ↑ маса печінки, нирок, щитоподібної залози, ↑ гепатоцитів, ↑ час згортання (♂), ↑ доброякісні неопластичні зміни щитоподібної залози

Оскільки в дослідженні не було виявлено жодних інших побічних ефектів, пов'язаних із впливом етофенпроксу, так як були відзначені незначні (найчастіше статистично недостовірні) зміни біохімічних параметрів у цій групі, NOAEL - 33,37 мг/кг м.т. для самців і 32,19 мг/кг м.т. для самок. NOEL

на нашу думку – 100 ppm, що відповідає 3,46 мг/кг м.т. для самців і 3,17 мг/кг м.т. для самок.

У мишей нирки були визначені головним органом-мішенню. Ураження нирок на розтині проявлялось збільшенням частоти утворення рубців на корі та блідим забарвленням у обох статей та збільшенням органу у самців. Гістопатологічні зміни характеризувались підвищеною частотою та тяжкістю вражень канальців у вигляді базофільних включень та їх розширення. NOAEL для всіх непухлинних ефектів був встановлений як 30 ppm, що еквівалентно рівням доз 3,1 та 3,6 мг/кг м.т. на день для самців і самок, відповідно.

У щурів печінка та щитоподібна залоза були підтверджені як органи-мішені за непухлинними ефектами. Значення NOAEL для всіх непухлинних ефектів було встановлено у щурів як 100 ppm, що еквівалентно рівням доз 3,7 та 4,8 мг/кг м.т. на день у самців та самок відповідно.

У довгострокових дослідженнях на щурах та мишах не було виявлено подальших органів-мішеней, які не були встановлені в короткострокових дослідженнях токсичності. Відповідно, в хронічних експериментах найменша недіюча доза була визначена у мишей на рівні 3,1 мг/кг м.т. – для самців (в середньому – 0,4 мг/кг м.т.)

Мутагенна активність етофенпроксу вивчена в достатньому наборі тестів *in vivo* і *in vitro*. Ні в одному з тестів генотоксичний потенціал у етофенпроксу не виявлений. Отже етофенпрокс може бути віднесений за цим критерієм до IV класу небезпечності (табл. 3.3.2.3).

Величини недіючих доз етофенпроксу в експериментах з вивчення віддалених ефектів дії наведені в таблиці. 3.3.2.4.

Таблиця 3.3.2.3.

Мутагенні властивості етофенпроксу, досліджені на різних тест-системах

Тест система	Випробуваний діапазон концентрацій або рівнів дози	Результат		Клас небезпечності
		+ S9	- S9	
S. typhimurium (5 штамів); In vitro тест Еймса	0, 0 (розчинник), 200-3200 μг/чашку (± S9)	-	-	IV
Лімфоцити людини; Тест на цитогенність in vitro 24-годинний вплив, суттєві відхилення від методу (активація S9 менше 1 клітинного циклу; лише 1 часовий проміжок збору; без повторного експерименту)	24-години: 0 (розчинник), 6,25 – 500 μг/мл (± S9)	-	-	IV
Клітини хом'яка V79 HGPRT +/-; Аналіз мутації генів in vitro	0 (розчинник), 9,75- 156 μг/мл (± S9 в обох серіях)	-	-	IV
Людські клітини HeLa S3; UDS тест на незапланований синтез ДНК In vitro	0 (розчинник), 9,75- 156 μg/mL (- S9) 0 (розчинник), 2,44–39,0μg/mL (+ S9) в обох серіях	-	-	IV
Миші; In vivo мікроядерний тест; 24, 48, 72-годинні виведення із експерименту	24 години: 0, 80, 400, 2000 мг/кг 48 години: 0, 2000 мг/кг 72 години: 0, 2000 мг/кг	-	-	IV

Таблиця 3.3.2.4.

**Величини недіючих доз етофенпроксу в експериментах з вивчення
віддалених ефектів дії**

Експеримент, вид тварин, дози	NOEL / NOAEL	LO (A) EL	Ефекти при LO (A) EL
108 тижнів, миші, з кормом 0, 30, 100, 700 або 4900 ppm	700 ppm ♂ 4900 ppm ♀	4900 ppm ♂ - ♀	↑ частоти пухлин нирок у ♂
110 тижнів, щури, з кормом 0, 30, 100, 700 або 4900 ppm	700 ppm	4900 ppm	↑ частоти пухлин щитоподібної залози
Тест 2-х поколінь, Щури: 0, 100, 700, 4900 ppm	/ 100 ppm (4,3 мг/кг♂, 5,6 мг/кг♀) – системна токсичність для батьків і потомства; 700 ppm – репродуктивна токсичність ♀ 4900 ppm ♂ (4900 ppm)	700 ppm 4900 ppm ♀, - ♂	↓ приросту маси тіла, ↑ маси печінки, нирок і щитоподібної залози Зміни у пізній фазі періоду лактації
Пери-та постнатальне дослідження, щури – з 17 дня вагітності до 21 після пологів	12,5 мг/кг – системна токсичність для батьків і потомства	250 мг/кг	↓ F0 приросту маси тіла; ↑ слиновиділення, коричневе забарвлення навколо рота
спостереження без впливу етофенпроксу до відлучення F2; 0, 12,5, 250, 5000 мг/кг	>5000 мг/кг – репродуктивна токсичність	-	↑ смертності щурят, ↓ приросту маси тіла, тремор, геморагії, пошкодження нирок F1
Фертильність, загальна репродуктивна здатність щури самці F0: з 9 тижнів до спарювання - 20 днів після спарювання; самки F0: за 2 тижні до спарювання - до 7 дня вагітності; 20 день гестації	12,5 мг/кг – системна токсичність для батьків; >5000 мг/кг – репродуктивна токсичність 250 мг/кг – системна	250 мг/кг - 5000 мг/кг	↑ слиновиділення та коричневе забарвлення навколо рота - ↓ маси виводків

0, 12,5, 250, 5000 мг/кг/добу	токсичність для потомства;		
Ембріотоксичність, тератогенність щури самки F0: з 6 до 17 дня вагітності; 20 день гестації, аналіз плодів від F0 і F1, 0, 12,5, 250, 5000 мг/кг/добу	12,5 мг/кг – системна токсичність для батьків; 12,5 мг/кг – репродуктивна токсичність 250 мг/кг – ембріо- токсичність для потомства	250 мг/кг 250 мг/кг 5000 мг/кг	↓ F0 приросту маси тіла; ↑ слиновиділення та коричневе забарвлення навколо рота ↓ індексу вагітності ↑ частоти вісцеральних аномалій у щурят
Ембріотоксичність кролики, 0, 10, 50 або 250 мг/кг	10 мг/кг – системна токсичність для самок; 50 мг/кг – ембріо-токсичність для потомства	50 мг/кг 250 мг/кг	↓ приросту маси тіла самок; ↑ частоти постімплантаційних втрат
Ембріотоксичність кролики, 0, 30, 100 або 300 мг/кг	100 мг/кг – системна токсичність для самок; 300 мг/кг - ембріо- токсичність для потомства	300 мг/кг -	↓ приросту маси тіла самок та споживання корму ↑ частоти постімплантаційних втрат та зниження приросту маси тіла плодів
Неротоксичний вплив на потомство щури, 0, 250, 700 та 2100 ppm (0, 28,4, 79,2 або 238 мг/кг)	28,4 мг/кг	79,2	↓ маси тіла та приросту маси тіла, ураження очей; підвищена смертність щурят, підшкірні геморагічні ураження, ↑ амплітуди реакції слухового здригання (♀); рухова активність та латентність до пікової реакції на здивування (♂)

Етофенпрокс не викликав прямих канцерогенних ефектів ні у щурів, ні у мишей. Значення NOEL для ефектів на щитоподібну залозу у щурів було

встановлено як 700 ppm, що еквівалентно рівням доз 25,5 та 34,3 мг/кг т/т на добу у самців та самок відповідно. NOEL за канцерогенними ефектами на мишах був встановлений як > 4900 ppm, найвищий застосований рівень дози, еквівалентний рівням доз 546,9 та 615,5 мг/кг маси тіла/добу у самців та самок відповідно. Враховуючи можливість етофенпроксу впливати на збільшення частоти пухлин нирок у групі вищих доз для самців, NOEL за цим ефектом для самців – 700 ppm (для самок – більше 4900 ppm).

Беручи до уваги здатність етофенпроксу викликати пухлини у щурів і мишей в дозах на рівні і вище максимально стерпної за критеріями зниження маси тіла і споживання корму, а також відсутність генотоксичного потенціалу в достатньому наборі тестів (*in vitro* і *in vivo*), епігеномний механізм канцерогенезу, а також відсутність канцерогенних властивостей у коротко- та середньострокових тестах, вважаємо за можливе віднести етофенпрокс до III класу небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34].

Значення NO(A)EL для впливу на розвиток на кроликах та щурах були такими ж, як і значення NO(A)EL у матері, що вказує на те, що ембріон, який розвивається, не є більш сприйнятливим, ніж материнський організм.

Етофенпрокс не викликає селективної нейротоксичності розвитку у потомства F1. Підсумовуючи, значення NOEL для впливу на розвиток у цьому дослідженні на щурах було таким самим, як і значення NOEL для матері (низька доза 28 мг/кг маси тіла на день), що вказує на те, що ембріон, що розвивається, не є більш сприйнятливим, ніж материнський організм. NOEL у потомстві F1 у перинатальному/постнатальному дослідженні становить 250 мг/кг т/т/добу.

Розгляд усіх репродуктивних даних у щурів виявив наслідки для щурят, що зазнали впливу під час внутрішньоутробного розвитку та під час лактації, що не виявляються у дорослих щурів, які не зазнали внутрішньоутробного впливу/впливу під час лактації: зростання смертності щурят, неспецифічні геморагічні ураження (як правило, підшкірні, але також очей), ниркова токсичність, гістопатологічні зміни в печінці/щитоподібній залозі/нирках,

функціональні неврологічні ефекти. Інші наслідки, що виникають у щурят – ті ж явища, які також спостерігаються у батьківських тварин, а саме: зміни маси та морфології щитоподібної залози та збільшення маси печінки і нирок.

Етофенпрокс не чинить вибіркової дії на репродуктивні параметри і за репродуктивною токсичністю може бути віднесений до III класу небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34].

За ембріо- і фетотоксичністю етофенпрокс може бути віднесений до III класу небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34].

Метаболіт етофенпроксу α -СО у дослідженнях гострої та субхронічної токсичності є малотоксичною речовиною, мутагенними властивостями не володіє.

ДДД етофенпроксу для організму людини – 0,03 спираючись на дані токсичності для мишей у хронічному експерименті (3,1 мг/кг – найнижча доза) та коефіцієнту запасу 100. Ця величина є затвердженою у ЄС, США та Японії (країна виробника технічного продукту).

Оскільки речовина є III класу небезпечності за репродуктивною токсичністю та ембріотоксичністю і тератогенністю, необхідно врахувати додатковий модифікуючий коефіцієнт запасу 10. Відповідно обґрунтована величина ДДД етофенпроксу – 0,003 мг/кг.

$$\text{ДДД} = 3,1 / 1000 = 0,003 \text{ мг/кг.}$$

Обґрунтована величина ДДД етофенпроксу для людини на рівні 0,003 мг/кг.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 інтегральні класи небезпечності досліджуваних препаратів: препарат Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Гліфоголд, Скай відносяться до III класу небезпечності, Харвест Сمارт, Протект, Серкадіс

Плюс, Протект, Сарапе, Зумер – до II класу небезпечності за лімітуючим критерієм гострою інгаляційною токсичністю.

2. Визначено інтегральні класи небезпечності досліджуваних діючих речовин: новалурону, сірки, 1-МЦП, гідроксиду міді, клотіанідину, флуксапіроксаду, гліфосату, оксифлуорфену, крезоксим-метилу згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 III клас небезпечності; спіродиклофену, ацетаміприду, біфентрину, дифенконазолу – II клас небезпечності; лямбда-цигалотрин, абамектин – I класу небезпечності.

3. Встановлено, що нова діюча речовина мілбемектин за параметрами гострої пероральної токсичності належить до III класу небезпечності, дермальної токсичності – до IV класу небезпечності, інгаляційної – до II класу, по подразнюючій дії на шкіру – до IV класу, слизові оболонки – до III класу, по алергенній дії – до IV класу небезпечності, нейротоксичністю, мутагенністю – до IV класу, за репродуктивною і ембріотоксичністю, канцерогенністю – до III класу. Обґрунтувань ДДД мілбемектину на рівні 0,03 мг/кг на основі найменшої NOAEL 3 мг/кг (по загальнотоксичній дії в експерименті з вивчення хронічної дії / на собаках) і коефіцієнту запасу 100.

4. Встановлено, що етофенпрокс відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98, відноситься за параметрами гострої пероральної та дермальної токсичності до IV класу небезпечності, інгаляційної токсичності – до III класу небезпечності, шкіру та слизові оболонки подразнює слабо – III клас небезпечності, не є алергеном – IV клас небезпечності, за репродуктивною токсичністю, ембріо- і фетотоксичністю, канцерогенністю – до III класу небезпечності. Обґрунтована величина ДДД етофенпроксу для людини на рівні 0,003 мг/кг, виходячи з на даних токсичності для мишей у хронічному експерименті (3,1 мг/кг – NOAEL) та коефіцієнту запасу 1000.

Отримані результати опубліковано в [67, 70, 71] та висвітлено на [69, 73].

РОЗДІЛ 4

ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ДИНАМІКИ ВМІСТУ ДОСЛІДЖУВАНИХ
ПЕСТИЦИДІВ В ЯБЛУКАХ ТА ВИНОГРАДІ, ЇХ ГІГІЄНІЧНА
РЕГЛАМЕНТАЦІЯ**4.1 Оцінка динаміки вмісту досліджуваних пестицидів в винограді та яблуках в різних ґрунтово-кліматичних зонах України**

В період з 2013 по 2020 рр. були проведені натурні дослідження в умовах агропромислового сектору гербіцидів Гліфоголд, Зумер при обробці міжрядь яблуневого саду; інсектицидів Мілбенок, Требон, Корморан, Протект, Блокбастер, Сарапе, фунгіцидів Лайфсул, Блю Стар, Серкадіс Плюс, Скай при обробці яблуневих садів в період вегетації культури, регулятору росту Харвест Сمارт під час зберігання яблук. А також при застосуванні фунгіциду БлюСтар і інсектицидів ТурбоПресто, Блокбастер на яблуневих садах в умовах особистих підсобних господарств (табл. 2.6). В аналогічні терміни було проведено натурні дослідження динаміки залишків пестицидних препаратів при обробці виноградників. В умовах агропромислового сектору досліджено інсектициди Мілбенок, Протект; фунгіциди Блю Стар, Скай; гербіциди Гліфоголд, Зумер, а в умовах особистих підсобних господарств досліджено фунгіцид Блю Стар (табл. 2.5).

Вивчення вмісту залишкових кількостей досліджуваних діючих речовин в яблуках та винограді проводили в межах сфери акредитації відповідно до вимог ДСТУ ISO/IE 17025:2017. Паралельно виконували натурні дослідження на 4-х дослідних ділянках.

Першим етапом наших досліджень було визначення органолептичних властивостей продукції, вирощеної при застосуванні досліджуваних препаратів.

Контрольні зразки були відібрані з ділянок, на яких вирощували не оброблені яблуні та виноградники.

Встановлено, що органолептичні властивості яблук та винограду (запах, колір, зовнішній вигляд) при зборі врожаю не відрізнялись від контрольних зразків.

Паралельно з оцінкою органолептичних властивостей, проводили визначення вмісту досліджуваних діючих речовин (мілбемектину, етофенпроксу, ацетаміприду, новалурону, сірки, 1-метилциклопрену, спіродиклофену, міді, біфентрину, дифеноконазолу, флуксапіроксаду, абамектину, гліфосату, крезоксим-метилу, оксифлуорфену, клотіанідину, лямбда-цигалотрину) в листі, яблуках, винограді, а також у свіжовіджатому соку після збору врожаю аналізованих культур.

Результати вмісту діючих речовин в яблуках та винограді при застосуванні різних груп пестицидів в агропромисловому секторі та особистих господарствах наведено в таблицях 4.1.1.-4.1.7.

Аналіз отриманих результатів щодо вмісту залишків аналізованих пестицидів у зразках яблук та винограду показав поступове зниження вмісту досліджуваних фунгіцидів та інсектицидів у листі та плодах.

При застосуванні інсектицидів Мілбенек, Требон, Корморан, Протект, Блокбастер, Сарапе в період після цвітіння яблуневого саду встановлено, що початкові концентрації мілбемектину в листях склали 0,29 мг/кг, яблуках – 0,037-0,042 мг/кг, етофенпроксу в яблуках – 0,24-0,14 мг/кг, ацетаміприду і новалурону в листі 0,59 мг/кг і 0,64 мг/кг, відповідно, в яблуках 0,071 мг/кг і 0,094 мг/кг, відповідно, спіродиклофену в яблуках – 0,16 мг/кг, біфентрину – 0,017 мг/кг, абамектину в листі – 0,32 мг/кг, яблуках – 0,016 мг/кг. В наступні терміни дослідження (3, 7, 14, 21 доба та ін.) вміст досліджуваних інсектицидів

Таблиця 4.1.1.

**Вміст досліджуваних діючих речовин в яблуках (листя/плоди//сік) ($M \pm m$, $n=12$)
(в умовах агропромислового сектору)**

Доба після останньої обробки	Вміст, мг/кг					
	Мілбенок	Мілбенок	Требон	Требон	Корморан	Корморан
	мілбемектин	мілбемектин	етофенпрокс	етофенпрокс	ацетаміприд	новалурон
День обробки	0,29±0,04/-	-	-	-	0,59±0,09/ -	0,64±0,11/-
3	0,14±0,01/-	-	-	-/0,24±0,04	-	-
7	-/0,037±0,006	-/0,042±0,007	-/0,14±0,01	-/0,15±0,01	-	-
14	-/0,016±0,002	-/0,012±0,002	-/0,016±0,003	-/0,012±0,002	-	-
21	-/<0,008	-/<0,008	-/0,011±0,001	-/<0,001	-/0,071±0,011	-/0,094±0,013
28	-/<0,008	-	-/н.в.	-/н.в.	-/0,027±0,005	-/<0,05*
45	-	-	-	-	-/<0,025*	-/<0,05*
84*	-	-	-	-/н.в. //н.в.	-	-
92*	-	-/н.в. //н.в.	-/н.в. //н.в.	-	-	-
94*	-	-	-	-	-/<0,025//<0,01	-/<0,05//<0,05
119*	-/н.в.//н.в.	-	-	-	-	-

Примітки: 1. M – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. n – кількість одночасних спостережень; 4. «*» - період збору врожаю, доба; 5. «-» - дослідження не проводили в зазначені терміни; 6. «<» - нижче межі кількісного визначення в яблуках: мілбемектину – 0,02 мг/кг, етофенпроксу – 0,01 мг/кг, ацетаміприду – 0,025 мг/кг, новалурону -0,05 мг/кг; яблучному соку: мілбемектину – 0,01 мг/кг, етофенпроксу – 0,01 мг/кг, ацетаміприду – 0,01 мг/кг, новалурону -0,05 мг/кг; 7. в контрольних пробах діючі речовини не виявлено (н.в.), при межі виявлення в яблуках: мілбемектину – 0,008 мг/кг, етофенпроксу – 0,003 мг/кг; яблучному соку: мілбемектину – 0,004 мг/кг, етофенпроксу – 0,003 мг/кг.

Таблиця 4.1.2.

**Вміст досліджуваних діючих речовин в яблуках (листя/плоди//сік) ($M \pm m$, n=12)
(в умовах агропромислового сектору)**

Д о б а п і с л я о с т а н н ь о ї о б р о б к и	Вміст, мг/кг					
	Лайфсул	Харвест Смарт	Протект	Блю Стар	Блокбастер	Скай
	сірка	1-метил-циклопропен	спіродиклофен	мідь	біфентрин	крезоксим-метил

Д е н ь о б р о б к и	-		0,16±0,01	1,9±0,3	-	0,12±0,02
1	-	-/н.в.	-	-	-	0,09±0,01
3	35,5±5,0	-/н.в.	0,10±0,01	-	-/0,017±0,002	0,07±0,01
7	-	-/н.в.	-	1,2±0,2	-/<0,015	0,054±0,008
1 4	31,6±3,0	-/н.в.	0,049±0,004	1,1±0,1	-	-
2 1	-	-/н.в.	-	<1,0	-	<0,05
2 8	29,0±3,0	-/н.в.	<0,02	<1,0	н.в.	-
4 0	-	-	<0,02	-	-	-
4 2 *	-	-	-	<1,0//<1,0	-	-
5 9 *	-	-	-	-	-	<0,05//<0,05

6 2 *	28,6±4,0//-	-	-	-	-	-
6 9 *	-	-	<0,02//<0,02	-	-	-
1 0 5 *	-	-/н.в.**	-	-	н.в. //<0,15	-

Примітки: 1. М – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. n – кількість одночасних спостережень; 4. «*» - період збору врожаю, доба; 5. «-» - дослідження не проводили в зазначені терміни; 6. «<» - нижче межі кількісного визначення в яблуках: сірки – 5,0 мг/кг, 1-метилциклопропену – 0,01 мг/кг, спіродиклофену – 0,02 мг/кг, міді – 1,0 мг/кг, біфентрину – 0,015 мг/кг, крезоксим-метилу – 0,05 мг/кг; яблучному соку: спіродиклофену – 0,02 мг/кг, міді – 1,0 мг/кг, біфентрину – 0,15 мг/кг, крезоксим-метилу – 0,05 мг/кг; 7. в контрольних пробах діючі речовини не виявлено (н.в.), при межі виявлення в яблуках: 1-метилциклопропену – 0,003 мг/кг, біфентрину – 0,005 мг/кг, фоновий вміст сірки в яблуках – 27,4±2,3 мг/кг, міді в яблуках – 1,8±0,1 мг/кг, яблучному соку – 2,1±0,1 мг/кг; 8. «**» – термін зберігання яблук.

Таблиця 4.1.3.

**Вміст досліджуваних діючих речовин в яблуках (листя/плоди//сік) ($M \pm m$, $n=12$)
(в умовах агропромислового сектору)**

Доба після останньої обробки	Вміст, мг/кг					
	Серкадіс Плюс	Серкадіс Плюс	Сарапе	Гліфоголд	Зумер	Зумер
	дифенокназол	флуксапіроксад	абамектин	гліфосат	гліфосат	оксифлуорфен
День обробки	-	-	-/0,32±0,04	-	-	-
3	-	-	0,11±0,03/0,016 ±0,002	-	-	-
7	-/0,12±0,02	-/0,19±0,02	-/0,009 ±0,00	-	-	-
14	-	-	-/ < 0,005	-	-	-
21	-/0,09±0,01	-/0,12±0,01	-	-	-	-
28	-	-	-/ < 0,005	-/ < 0,05	-	-
32	-/ < 0,05*	-/ < 0,05	-	-	-	-
56	-/ < 0,05*	-/ < 0,05	-	-/н.в.	-	-
60	-	-	-	-	-/ < 0,05	-/ < 0,04
67*	-	-	-/ < 0,005	-	-	-
85*	-	-	-	-	-/н.в.	-/ < 0,04
110*	-	-	-	-/н.в.	-	-
129*	-/ < 0,05// < 0,05	-/ < 0,05// < 0,05	-	-	-	-

Примітки: 1. M – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. n – кількість одночасних спостережень; 4. «*» - період збору врожаю, доба; 5. «-» - дослідження не проводили в зазначені терміни; 6. «<» - нижче межі кількісного визначення в яблуках: дифенокназолу – 0,05 мг/кг, флуксапіроксаду – 0,05 мг/кг, абамектину – 0,005 мг/кг, гліфосату – 0,05 мг/кг, оксифлуорфену – 0,04 мг/кг; яблучному соку: дифенокназолу – 0,05 мг/кг, флуксапіроксаду – 0,05 мг/кг; 7. в контрольних пробах діючі речовини не виявлено (н.в.), при межі виявлення в яблуках: гліфосату – 0,02 мг/кг.

Таблиця 4.1.4.

**Вміст досліджуваних діючих речовин в яблуках (листя/плоди//сік) ($M \pm m$, $n=12$)
(в умовах приватних підсобних господарств)**

Доба після останньої обробки	Вміст, мг/кг			
	Блю Стар	Турбо Престо	Турбо Престо	Блокбастер
	мідь	клотіанідин	лямбда-цигалотрин	біфентрин
3	-	0,36±0,05/-	0,16±0,02/-	-/0,019±0,002
7	-	-/0,038±0,005	-/<0,01	-/н.в.
14	-	-/0,027±0,004	-/<0,01	-
21	-/1,3±0,1	-	-	-
28	-/<1,0*	-/<0,025	-/<0,01	-/ н.в.
35	-	-/<0,025	-/<0,01	-
42*	-/<1,0//<1,0	-	-	-
56*	-	-/<0,025//<0,025	-/<0,01//<0,01	-
110*	-	-	-	-/н.в. //<0,15

Примітки: 1. M – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. n – кількість одночасних спостережень; 4. «*» - період збору врожаю, доба; 5. «-» - дослідження не проводили в зазначені терміни; 6. «<» - нижче межі кількісного визначення в яблуках: міді – 1,0 мг/кг, клотіанідину – 0,025 мг/кг, лямбда-цигалотрину – 0,01 мг/кг, біфентрину – 0,015 мг/кг; яблучному соку: міді – 1,0 мг/кг, клотіанідину – 0,025 мг/кг, лямбда-цигалотрину – 0,01 мг/кг, біфентрину – 0,15 мг/кг; 7. в контрольних пробах діючі речовини не виявлено (н.в.), при межі виявлення в яблуках: біфентрину – 0,005 мг/кг, фоновий вміст міді в яблуках – $1,8 \pm 0,1$ мг/кг, яблучному соку – $2,1 \pm 0,1$ мг/кг.

Таблиця 4.1.5.

**Вміст досліджуваних діючих речовин у винограді (листя/ягоди//сік) (M±m, n=12)
(в умовах агропромислового сектору)**

Доба після останньої обробки	Вміст, мг/кг				
	Мілбенок	Мілбенок	Протект	Блю Стар	Скай
	мілбемектин	мілбемектин	спіродиклофен	мідь	крезоксим-метил
0	0,45±0,08 /-	-	-/0,25±0,02	-/2,7±0,3	1,33±0,21/-
3	0,19±0,03/ -	-	-	-	0,57±0,09/-
7	0,051±0,008	-	-/0,19±0,01	-/2,3±0,2	-
14	-	-/0,044±0,005	-/0,07±0,01	-/1,8±0,2	-/0,19±0,03
21	0,018±0,002	-/0,021±0,003	-/0,031±0,005	-/1,4±0,1	-/0,08±0,01
28	-/<0,008	-/<0,008	-	-/<1,0	-/0,06±0,01
40	-	-	-/<0,02	-	-
51*	-	-	-	-/<1,0// <1,0	-
54*	-	-	-	-	-/<0,05// <0,05
63*	-	-	-/<0,02//<0,02	-	-
89*	-	-	-	-	-
104*	-	-/н.в.//н.в.	-	-	-
108*	-/н.в.//н.в.	-	-	-	-

Примітки: 1. M – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. n – кількість одночасних спостережень; 4. «*» - період збору врожаю, доба; 5. «-» - дослідження не проводили в зазначені терміни; 6. «<» - нижче межі кількісного визначення в винограді: мілбемектину - 0,02 мг/кг, спіродиклофену – 0,02 мг/кг, міді – 1,0 мг/кг, крезоксим-метилу – 0,05 мг/кг; виноградному соку: мілбемектину – 0,01 мг/кг, спіродиклофену – 0,02 мг/кг, міді – 1,0 мг/кг, крезоксим-метилу – 0,05 мг/кг; 7. В контрольних пробах діючі речовини не виявлено (н.в.), при межі виявлення в яблуках мілбемектину - 0,002 мг/кг, яблучному соку мілбемектину - 0,003 мг/кг, фоновий вміст міді в винограді – 1,5±0,1 мг/кг, виноградному соку – 1,7±0,1 мг/кг.

Таблиця 4.1.6.

Вміст досліджуваних діючих речовин у винограді (листя/ягоди//сік) ($M \pm m$, $n=12$) (в умовах агропромислового сектору)

Доба після останньої обробки	Вміст, мг/кг		
	Гліфоголд	Зумер	Зумер
	гліфосат	гліфосат	оксифлуорфен
71	-	-/ $<0,05$	-/ $<0,04$
85	-/ $<0,05$	-	-
102*	-	-/ $<0,05$ //-	-/ $<0,04$ //-
110*	-/н.в.//-	-	-

Примітки: 1. M – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. n – кількість одночасних спостережень; 4. «*» - період збору врожаю, доба; 5. «-» - дослідження не проводили в зазначені терміни; 6. «<» - нижче межі кількісного визначення в винограді: гліфосату – 0,05 мг/кг, оксифлуорфену – 0,04 мг/кг; 7. В контрольних пробах діючі речовини не виявлено, при межі виявлення – гліфосату – 0,01 мг/кг.

Таблиця 4.1.7.

Вміст міді у винограді (листя/ягоди//сік)($M \pm m$, $n=12$) (в умовах приватних господарств)

Доба після останньої обробки	Вміст міді, мг/кг
	Блю Стар, СП
21	-/ $<1,0$
28	-/ $<1,0$
51*	-/ $<1,0$ // $<1,0$

Примітки: 1. M – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. n – кількість одночасних спостережень; 4. «*» - період збору врожаю, доба; 5. «-» - дослідження не проводили в зазначені терміни; 6. «<» - нижче межі кількісного визначення в винограді: міді – 1,0 мг/кг; виноградному соку: міді – 1,0 мг/кг; 7. В контрольних вміст міді складав у винограді – $1,5 \pm 0,1$ мг/кг, виноградному соку – $1,7 \pm 0,1$ мг/кг.

знижувався і при зборі врожаю яблук не перевищували межу кількісного визначення відповідного аналітичного методу.

Натурні дослідження фунгіцидів Лайфсул, Блю Стар, Серкадіс Плюс, і Скай показали, що початкові концентрації сірки в плодах складали 35,5 мг/кг, міді – 1,9 мг/кг, дифенконазолу – 0,12 мг/кг, флуксапіроксаду – 0,19 мг/кг, крезоксим-метилу – 0,12 мг/кг. До 28 доби натурального експерименту залишкові кількості досліджуваних фунгіцидів не перевищували межу кількісного визначення аналітичного методу. Аналогічні результати отримано при застосуванні пестицидів Блю Стар, Турбо Престо і Блокбастер на яблуневих садах в умовах приватних підсобних господарств (рис. 4.1.1 а,б,в).

Досліджувані гербіциди не виявлено в плодах в усі терміни дослідження, що пояснюється способом застосування препаратів Гліфоголд, Зумер – обробка міжрядь (внесення в ґрунт) яблуневих садів.

На виноградниках проводили натурні випробування інсектицидів Мілбенек і Протект. Початкові концентрації діючих речовин досліджуваних інсектицидів складали для мілбемектину в ягодах винограду 0,044-0,051 мг/кг, листі 0,45 мг/кг, спіродиклофену – 0,25 мг/кг в ягодах. Через 28-40 діб спостережень аналізовані діючі речовини визначали в кількості нижче межі кількісного визначення аналітичного методу.

Початкові концентрації діючих речовин досліджуваних фунгіцидів Блю Стар і Скай для міді становили 2,7 мг/кг, крезоксим-метилу – 0,19 мг/кг в ягодах і 1,33 мг/кг крезоксим-метилу в листі винограду. В наступні терміни спостереження залишкові кількості досліджуваних сполук складали нижче межі кількісного визначення відповідного методу.

Залишки діючих речовин гліфосату і оксифлуорфену гербіцидів Гліфоголд, Зумер не виявлено в винограді в усі терміни дослідження, що пояснюється способом застосування препаратів (обробка міжрядь виноградників) – обробка ґрунту.

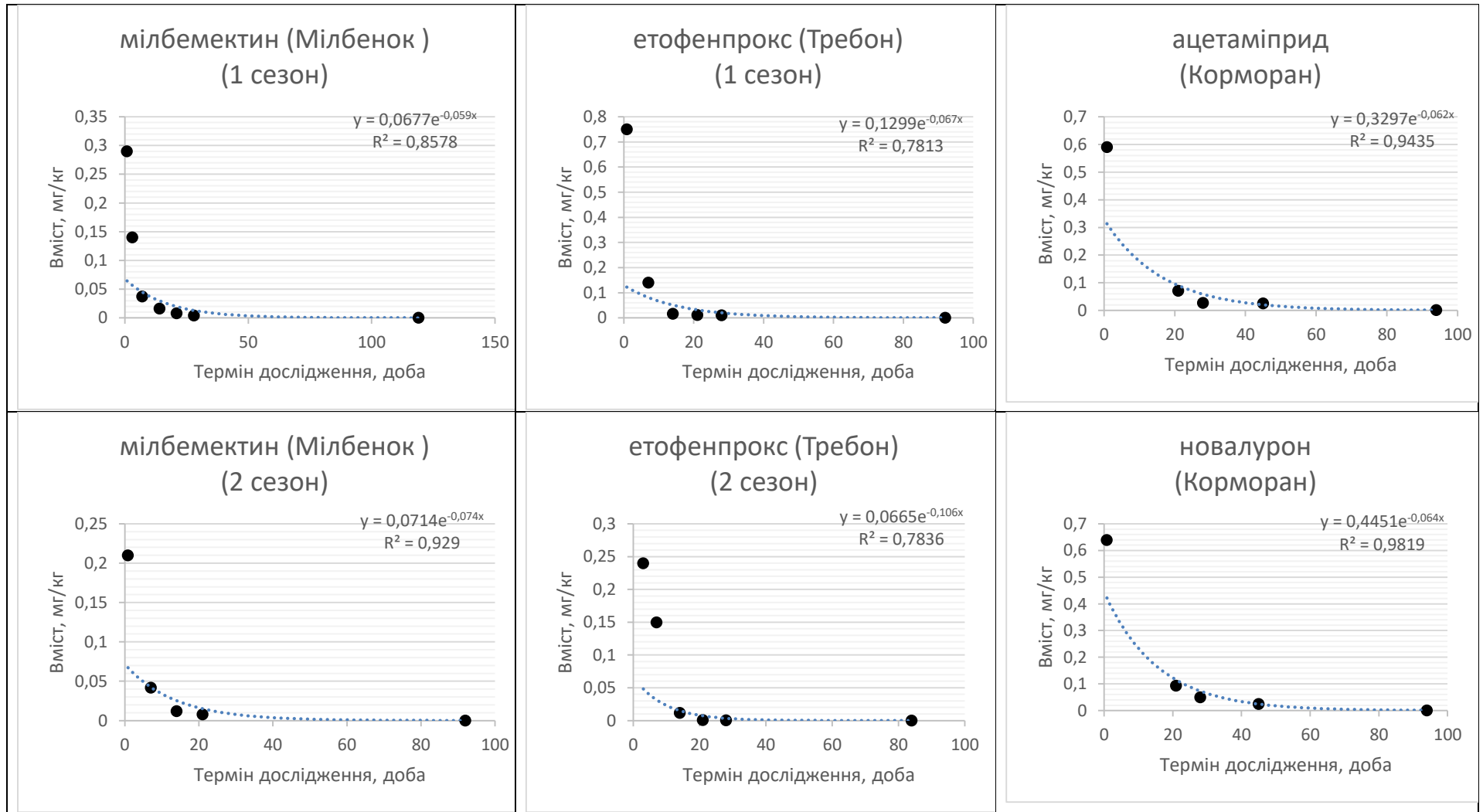


Рис. 4.1.1а. Динаміка вмісту діючих речовин досліджуваних пестицидів в яблуках при обробці яблуневого саду в умовах агропромислового комплексу

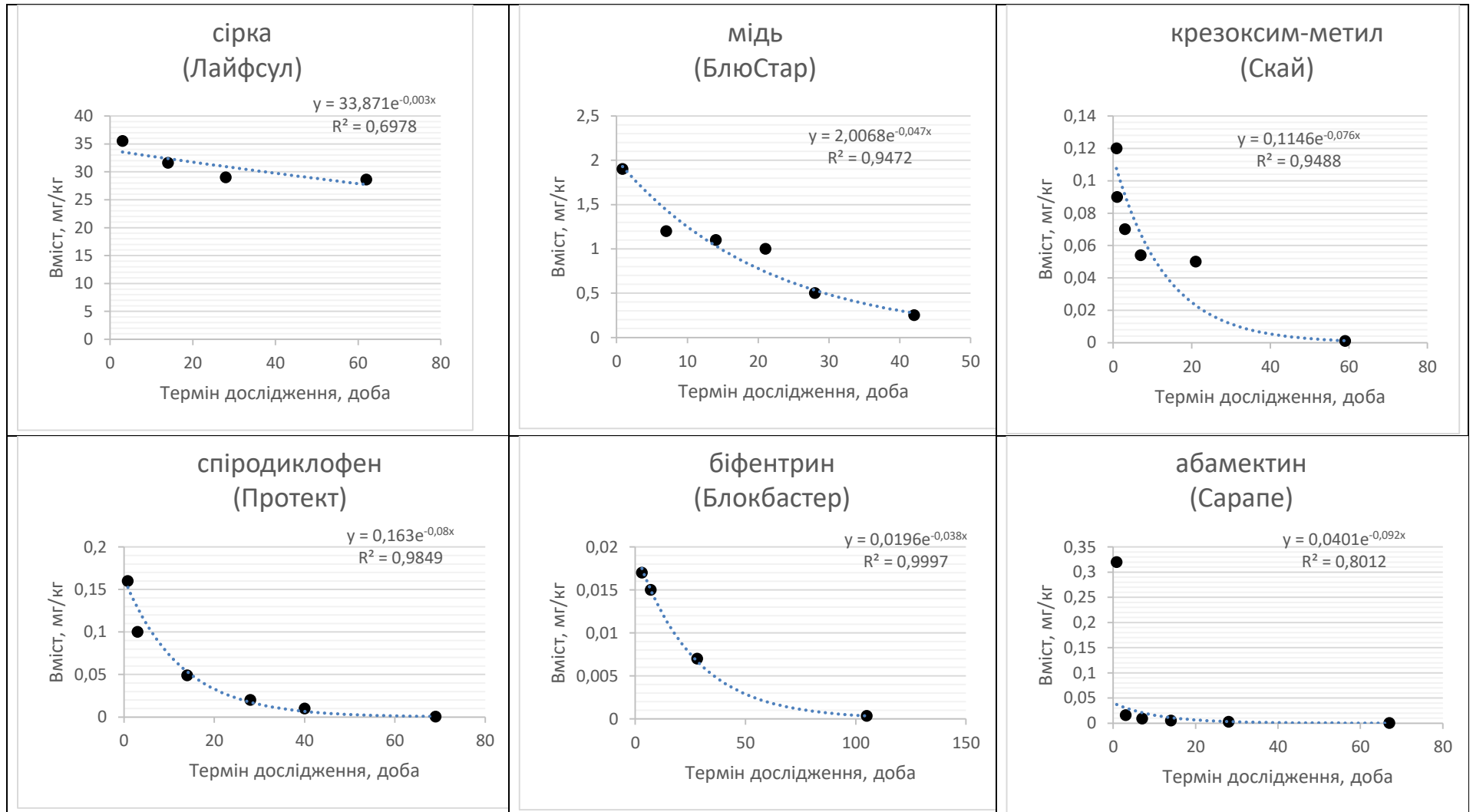


Рис. 4.1.1б. Динаміка вмісту діючих речовин досліджуваних пестицидів в яблуках при обробці яблуневого саду в умовах агропромислового комплексу

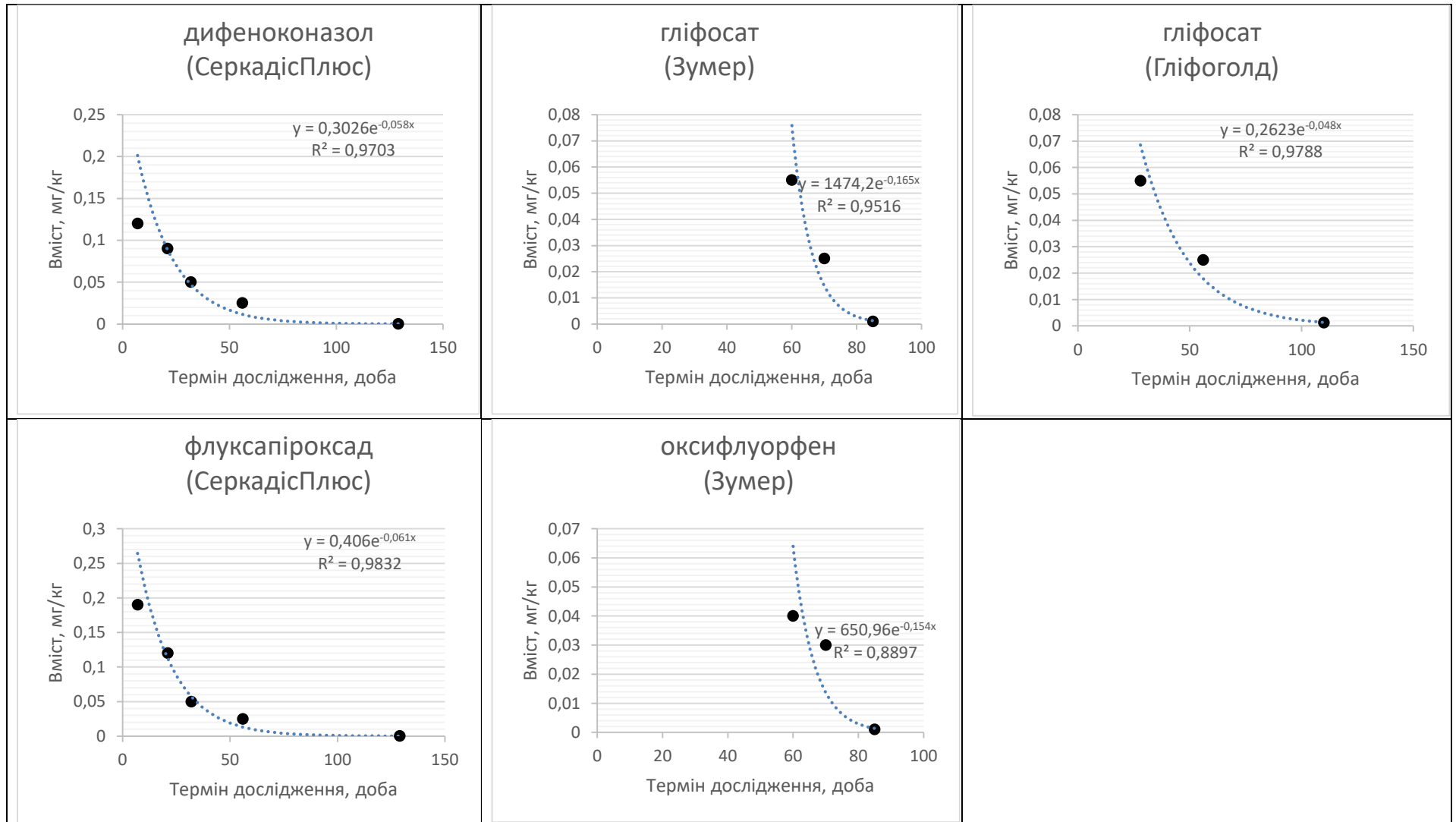


Рис. 4.1.1в. Динаміка вмісту діючих речовин досліджуваних пестицидів в яблуках при обробці яблуневого саду в умовах агропромислового комплексу

Математичний аналіз отриманих результатів динаміки вмісту досліджуваних діючих речовин в яблуках при застосування пестицидів в агропромисловому секторі дозволив встановити константи їх швидкості деградації (К, діб), періоду напівруйнації (T_{50}), руйнації на 95 % (T_{95}) в яблуках (таблиця 4.1.8).

Таблиця 4.1.8.

**Показники деградації досліджуваних пестицидів в яблуках
(в умовах агропромислового сектору) (n=3)**

Діюча речовина (препарат)	Кінетичне рівняння	К (доба ⁻¹)	T_{50} (доба)	T_{95} (доба)	R ²
Інсектициди					
Мілбемектин (Мілбенок)	$y = 0,0677e^{-0,059x}$ $y = 0,0714e^{-0,074x}$	0,059±0,002	11,8±0,6	51,3±2,5	0,86 0,93
Етофенпрокс (Требон)	$y = 0,1299e^{-0,067x}$ $y = 0,0665e^{-0,106x}$	0,086±0,009	8,4±0,9	36,7±3,7	0,78 0,78
Ацетаміприд (Корморан)	$y = 0,3297e^{-0,062x}$	0,062±0,001	11,2±0,2	48,7±0,9	0,94
Новалурон (Корморан)	$y = 0,4451e^{-0,064x}$	0,064±0,001	10,7±0,2	46,6±0,7	0,98
Спіродиклофен (Протект)	$y = 0,163e^{-0,08x}$	0,079±0,001	8,6±0,1	37,5±0,4	0,98
Біфентрин (Блокбастер)	$y = 0,0196e^{-0,038x}$	0,038±0,001	18,1±0,1	78,5±0,7	0,99
Абамектин (Сарапе)	$y = 0,0401e^{-0,092x}$	0,057±0,001	12,1±0,2	52,5±1,0	0,80
Фунгіциди					
Сірка (Лайфсул)	$y = 33,871e^{-0,003x}$	0,028±0,001	24,6±1,0	106,9±4,4	0,70
Мідь (БлюСтар)	$y = 2,0068e^{-0,047x}$	0,047±0,003	14,7±0,9	64,2±3,8	0,95
Крезоксим-метил (Скай)	$y = 0,1146e^{-0,076x}$	0,076±0,001	9,0±0,2	138,6±9,1	0,95
Дифеноконазол (Серкадіс Плюс)	$y = 0,3026e^{-0,058x}$	0,058±0,001	11,9±0,1	51,6±0,6	0,97
Флуксапіроксад (Серкадіс Плюс)	$y = 0,406e^{-0,061x}$	0,061±0,001	11,3±0,1	49,1±0,3	0,98
Гербіциди					
Гліфосат (Зумер)	$y = 1474,2e^{-0,165x}$	0,161±0,002	4,3±0,06	18,6±0,3	0,95
Оксифлуорфен (Зумер)	$y = 650,96e^{-0,154x}$	0,248±0,002	2,8±0,02	12,1±0,09	0,89
Гліфосат (Гліфоголд)	$y = 0,2623e^{-0,048x}$	0,077±0,001	8,9±0,1	38,9±0,3	0,98

Показники деградації досліджуваних пестицидів в яблуках в умовах вирощування садів в промисловому секторі (табл. 4.1.10) показали, що значення коефіцієнту детермінації (R^2) було в діапазоні від 0,70 до 0,99, що вказує на достовірну залежність між обраними змінними і дана експоненційна модель є коректною при моделюванні результатів динаміки вмісту досліджуваних пестицидів.

Математичне моделювання отриманих результатів динаміки вмісту досліджуваних пестицидів в яблуках показало, що періоди напівруйнації (T_{50}) більшості аналізованих інсектицидів були в діапазоні 8,4-12,1 доби, органічних фунгіцидів – 9,0-11,9 діб, гербіцидів – 2,8-8,9 діб, що вказує на помірну їх стійкість у вегетуючих сільськогосподарських культурах (III клас небезпечності відповідно ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34]). Інсектицид біфентрин та неорганічні фунгіциди (мідь і сірка) мали T_{50} 14,7-24,6 діб, що дозволило віднести аналізовані сполуки до стійких (II клас небезпечності).

Аналіз динаміки вмісту пестицидів в яблуках при їх застосуванні в умовах особистих приватних господарств показав поступове зниження залишкових кількостей діючих речовин (рис. 4.1.2).

Початкові концентрації клотіанідину в яблуках складали 0,36 мг/кг, лямбда-цигалотрину – 0,16 мг/кг, біфентрину 0,019 мг/кг, міді – 1,3 мг/кг. В наступні строки дослідження вміст досліджуваних діючих речовин поступово знижувався і при зборі врожаю був нижче межі кількісного визначення відповідного аналітичного методу.

При вирощуванні яблунь в умовах особистих приватних господарствах (табл. 4.1.9) встановлено, що розкладання досліджуваних пестицидів підкоряється експоненційній моделі. Коефіцієнт детермінації (R^2) знаходився в діапазоні від 0,78-0,99, що свідчить про достовірність обраної моделі.

Математичне моделювання швидкості руйнації досліджуваних пестицидів свідчить, що інсектициди клотіанідін та лямбда-цигалотрин мають T_{50} 7,6-7,9 діб, інсектицид біфентрин та неорганічний фунгіцид мідь – 14,6-22,9 діб. Отримані результати дозволили віднести аналізовані сполуки

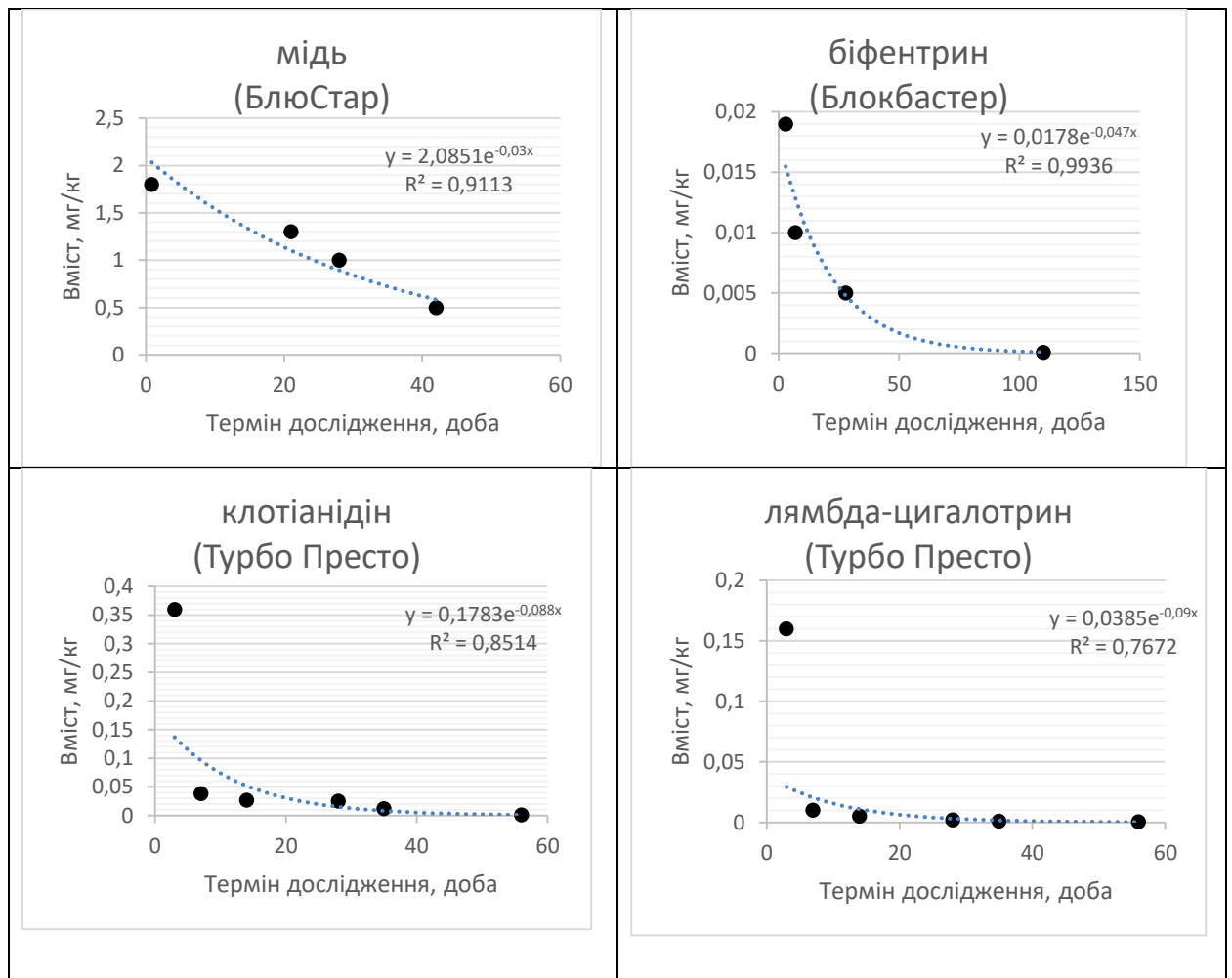


Рис. 4.1.2. Динаміка вмісту діючих речовин досліджуваних пестицидів в яблуках при обробці яблуневого саду в умовах особистих приватних господарств

Таблиця 4.1.9.

**Показники деградації досліджуваних пестицидів в яблуках
(в умовах особистих приватних господарств) (n=3)**

Діюча речовина (препарат)	Кінетичне рівняння	K (доба ⁻¹)	T ₅₀ (доба)	T ₉₅ (доба)	R ²
Інсектициди					
Клотіанідін (Турбо Престо)	$y = 0,1783e^{-0,088x}$	0,088±0,002	7,9±0,2	34,2±0,8	0,66
Лямбда-цигалотрин (Турбо Престо)	$y = 0,0385e^{-0,09x}$	0,090±0,001	7,6±0,1	33,2±0,3	0,64
Біфентрин (Блокбастер)	$y = 0,0178e^{-0,047x}$	0,047±0,001	14,6±0,1	63,7±0,4	0,90
Фунгіциди					
Мідь (БлюСтар)	$y = 2,0851e^{-0,03x}$	0,030±0,001	22,9±0,7	99,3±2,9	0,91

клотіанідін та лямбда-цигалотрин до III класу небезпечності (помірно стійкі сполуки у вегетуючих сільськогосподарських культурах), біфентрин і мідь – II клас небезпечності (стійкі сполуки у вегетуючих сільськогосподарських культурах) відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34].

Аналогічні дослідження проведено при застосуванні пестицидів на виноградниках. Концентрації аналізованих груп пестицидів в початкові строки дослідження становили для мілбемектину 0,45 мг/кг, спіродиклофену – 0,25 мг/кг, міді – 2,7 мг/кг, крезоксим-метилу – 1,33 мг/кг, гліфосату – <0,05 мг/кг, оксифлуорфену – <0,04 мг/кг при проведенні натурних експериментів в агропромисловому секторі (рис. 4.1.3), міді – 1,6 мг/кг в умовах особистих приватних господарств (рис. 4.1.4).

Виявлено, що в період вегетації виноградників, концентрації досліджуваних груп пестицидів знижувались. Як і у випадку аналізу динаміки пестицидів в яблуках, у винограді процес розкладання пестицидів підкорявся експоненційній залежності (коефіцієнт детермінації (R^2) = 0,92-0,99) (табл. 4.1.9).

Аналіз небезпечності досліджуваних груп пестицидів за показником стійкості у вегетуючих сільськогосподарських культурах (винограді) показав, що при застосуванні препаратів на основі міді його T_{50} в умовах агропромислового сектору складав 20,1 доби, в умовах особистих приватних господарствах – 16,6 діб. За цим критерієм речовина належить до стійких сполук (II клас небезпечності). T_{50} інсектицидів мілбемектину, спіродиклофену, фунгіциду крезоксим-метилу, гербіцидів гліфосату і оксифлуорфену складав в межах 7,0-10,3 доби, що вказує на помірну стійкість речовин у винограді (III клас небезпечності згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34]) (табл. 4.1.10).

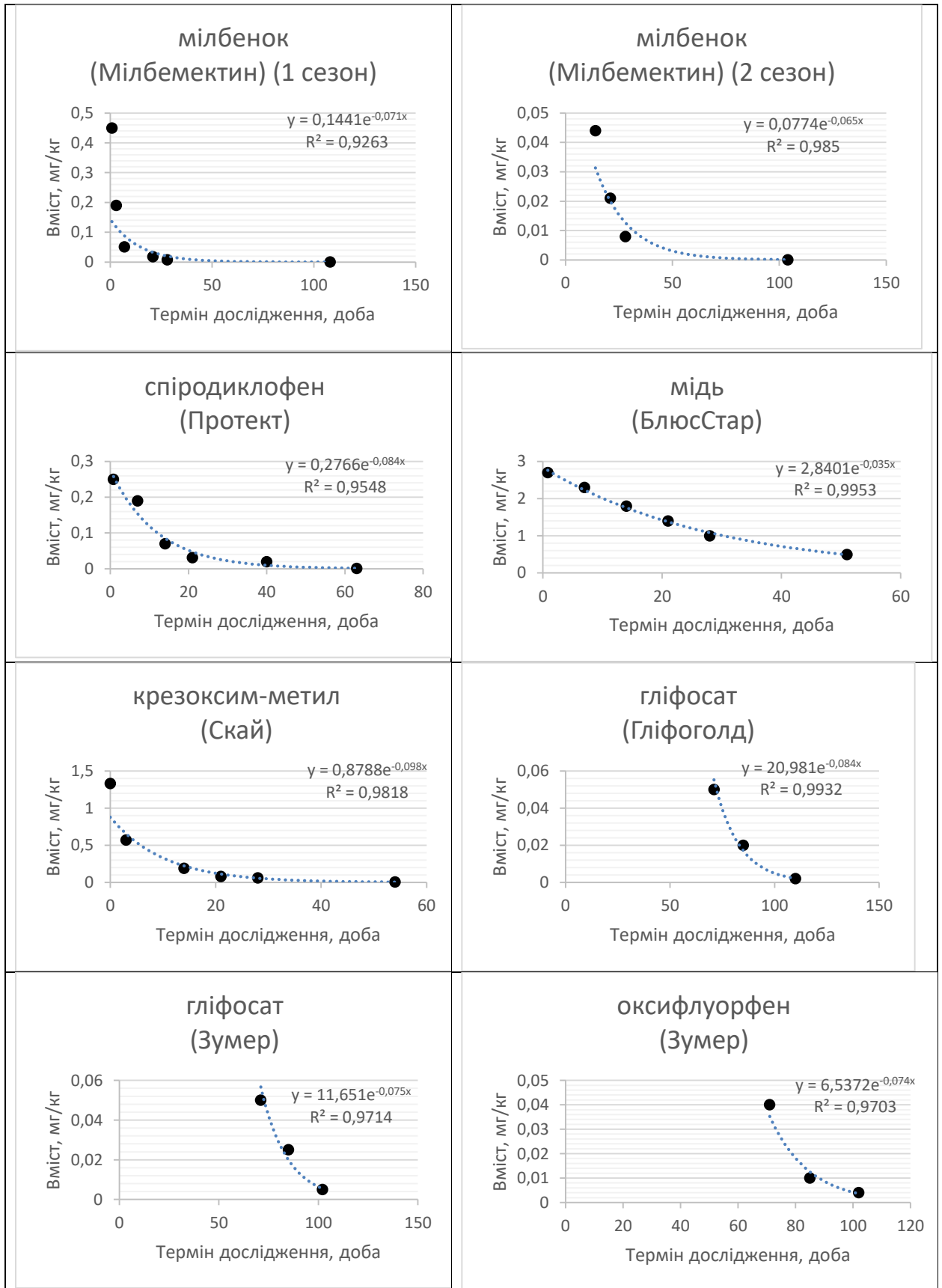


Рис. 4.1.3. Динаміка вмісту діючих речовин досліджуваних пестицидів в винограді при обробці виноградників в умовах агропромислового комплексу

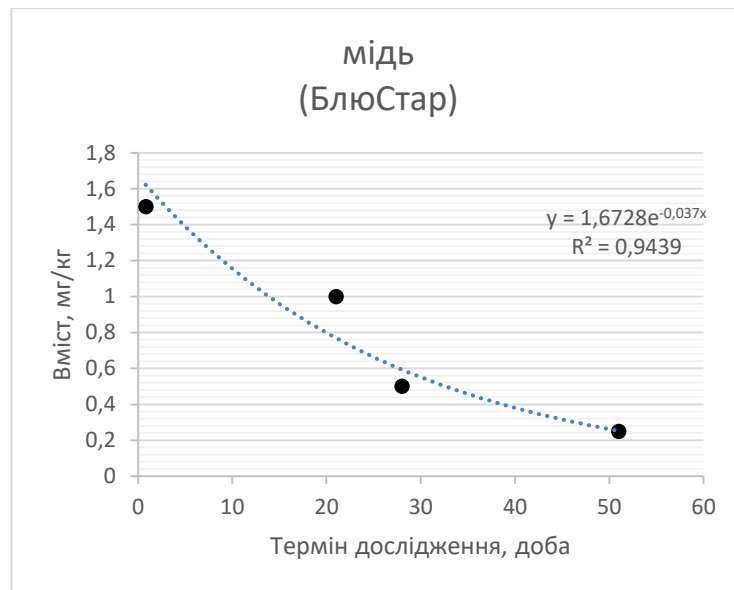


Рис. 4.1.4. Динаміка вмісту діючих речовин досліджуваних пестицидів в винограді при обробці виноградників в умовах особистих приватних господарств

Таблиця 4.1.10.

**Показники деградації досліджуваних пестицидів в винограді (n=3)
(в умовах агропромислового сектору та особистих підсобних господарств)**

Діюча речовина (препарат)	Кінетичне рівняння	K (доба ⁻¹)	T ₅₀ (доба)	T ₉₅ (доба)	R ²
Агропромисловий сектор					
Інсектициди					
Мілбемектин (Мілбенок)	$y = 0,1441e^{-0,071x}$ $y = 0,0774e^{-0,065x}$	0,068±0,001	10,3±0,6	44,6±1,0	0,92 0,98
Спіродиклофен (Протект)	$y = 0,2766e^{-0,084x}$	0,084±0,001	8,2±0,1	35,6±0,4	0,95
Фунгіциди					
Мідь (БлюСтар)	$y = 2,8401e^{-0,035x}$	0,035±0,003	20,1±0,8	87,4±3,7	0,99
Крезоксим-метил (Скай)	$y = 0,8788e^{-0,098x}$	0,098±0,002	7,0±0,1	30,6±0,5	0,98
Гербіциди					
Гліфосат (Зумер)	$y = 11,651e^{-0,075x}$	0,085±0,001	8,4±0,9	36,3±3,9	0,95
Оксифлуорфен (Зумер)	$y = 6,5372e^{-0,074x}$	0,082±0,008	8,5±0,8	37,1±3,3	0,97
Гліфосат (Гліфоголд)	$y = 20,981e^{-0,084x}$	0,077±0,008	9,3±1,2	40,4±4,9	0,99
Особисті підсобні господарства					
Мідь (БлюСтар)	$y = 1,6728e^{-0,037x}$	0,037±0,001	16,6±1,7	81,2±1,6	0,94

4.2 Обґрунтування максимально допустимих рівнів досліджуваних пестицидів в яблуках, винограді та соках

Для обґрунтування МДР нових і вже зареєстрованих д.р. пестицидів, був проведений попередній розрахунок безпечного рівня вмісту залишкових кількостей речовин в яблуках та винограді, виходячи із ДДД речовин і добового споживання продуктів, відповідно до [148] (таблиці 4.2.1, 4.2.2).

При величині ДДД мілбемектину (д.р. інсектициду Мілбенек), етофенпроксу (д.р. інсектициду Требон) 0,003 мг/кг маси тіла за добу допустиме добове надходження (ДДН) речовини для людини масою 60 кг складе 0,18 мг/добу; при величині ДДД ацетаміприду (д.р. інсектициду Корморан), новалурону (д.р. інсектициду Корморан), гліфосату (д.р. гербіцидів Зумер, Гліфоголд) 0,01 мг/кг ДДН складає 0,6 мг/ добу, при ДДД флуксапіроксаду (д.р. фунгіциду Серкадіс Плюс), біфентрину (д.р. інсектициду Блокбастер) 0,02 мг/кг маси тіла ДДН складає 1,2 мг/добу. Величина ДДД 1-метилциклопрену (д.р. регулятора росту рослин Харвест Сمارт – 0,0009 мг/кг і відповідно розрахована ДДН 0,054 мг/кг, при ДДД спіродиклофену (д.р. препарату Протект) 0,001 мг/кг ДДН – 0,06 мг/ добу, при ДДД дифенокназолу (д.р. фунгіциду Серкадіс Плюс) 0,02 мг/кг ДДН – 0,12 мг/ добу. ДДД абамектину (д.р. інсектициду Сарапе) – 0,0002 мг/кг, ДДН – 0,012 мг/ добу, ДДД крезоксим-метилу (д.р. препарату Скай) 0,1 мг/кг, ДДН – 6,0 мг/ добу, ДДД оксифлуорфену (д.р. гербіциду Зумер), лямбда-цигалотрину (д.р. препарату Турбо Престо) – 0,003 мг/кг ДДН – 0,18 мг/ добу, при ДДД клотіанідину (д.р. препарату Турбо Престо) 0,08 мг/кг ДДН – 4,8 мг/ добу (табл. 4.2.2).

Таблиця 4.2.1.

Розрахункове середньодобове надходження діючих речовин з пронормованими харчовими продуктами в організм людини

Продукт	Добова норма споживання, г/добу*	Залишки в добовій нормі, мг														
		мілбемектин	етофенпрокс	ацетаміпрід	новалурон	1-метил-циклопрен	спіро-диклофен	біфентрин	дифено-коназол	флукса-піроксад	абамектин	гліфосат	крезоксим-метил	окси-флуорфен	клотіанідин	лямбда-цигалотрин
Картопля	260	-	-	0,0065	0,0130	-	-	0,0130	0,0260	0,0260	-	0,0780	0,0026	-	0,0130	0,0026
Олія	20	-	-	0,004	0,0004	-	-	0,0040	0,0010	-	-	0,0060	0,0020	0,0020	0,0010	0,0080
Соя	5	-	-	0,0005	0,0001	-	0,0001	0,0005	0,0003	-	0,0001	0,0165	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001
Хлібо-продукти	314	-	-	0,0314	-	-	-	0,0314	0,0157	0,0628	-	0,0942	0,0157	-	0,0063	0,0031
Томати, огірки	69	-	-	0,0069	0,0035	-	0,0014	0,0035	0,0069	-	0,0007	0,0201	-	-	0,0069	0,0007
Фрукти, ягоди	164	-	-	0,0049	-	-	0,0033	-	0,0328	0,0082	0,0033	-	0,0082	0,0164	-	0,0016
Цукор	66	-	-	0,0033	-	-	-	0,0033	0,0066	-	-	0,0066	0,0033	-	0,0033	0,0007
Перець	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0007	-	-	-	-	-
Баклажан	36	-	-	-	-	-	0,0007	-	-	-	0,0007	-	-	-	-	-
Цибуля	25	-	-	-	0,0005	-	-	0,0013	0,0050	0,0025	-	-	-	0,0050	-	0,0025
Капуста	77	-	-	-	-	-	-	0,0039	0,0191	0,0154	-	-	-	-	-	0,0015
Морква	25	-	-	-	-	-	-	-	0,0050	0,0025	-	0,0075	-	-	-	-
Рис	7	-	-	-	-	-	-	-	0,0007	-	-	-	-	-	-	0,0007
Всього		-	-	0,0575	0,0175		0,0055	0,0609	0,1190	0,1174	0,0055	0,2289	0,0319	0,0237	0,0306	0,0215

Примітки: 1. «-» - не нормовано; 2. * - добова норма споживання продукту відповідно до [6].

Таблиця 4.2.2.

Можливе надходження пестицидів з повітрям, водою та нормованими харчовими продуктами в організм людини

Діюча речовина	ДДД, мг/кг	ДДН, мг/добу	ОБРВ атм.п., мг/м ³	МНАП, мг/добу	ГДК у воді, мг/дм ³	МНВ, мг/добу	% від ДДН з АП та В	МНХП, мг/добу	, мг/добу	% від ДДН з ХП
мілбемектин	0,03	1,8	-	-	-	-	-	0,000	0,000	0,00
етофенпрокс	0,003	0,18	-	-	-	-	-	0,000	0,000	0,00
ацетаміприд	0,010	0,60	0,003	0,06	0,020	0,060	10	0,0575	0,1775	9,6
новалурон	0,010	0,60	0,010	0,20	0,020	0,060	10	0,0175	0,2775	2,9
1-метилциклопрен	0,0009	0,054	нн	0,000	нн	0,000	0	0,000	0,000	0,00
спіродиклофен	0,001	0,06	0,0007	0,014	0,002	0,006	10	0,0055	0,0255	9,2
біфентрин	0,020	1,20	0,001	0,02	0,005	0,015	1,25	0,0609	0,0959	5,1
дифеноконазол	0,002	0,12	0,001	0,02	0,001	0,003	2,5	0,1231	0,1190	99,2
флуксапіроксад	0,020	1,20	0,010	0,20	0,004	0,012	1,0	0,1174	0,3294	9,8
абамектин	0,0002	0,012	0,0002	0,004	0,0003	0,0009	7,5	0,0055	0,0104	45,8
гліфосат	0,010	0,60	0,010	0,20	0,020	0,060	10	0,2289	0,4889	38,2
крезоксим-метил	0,100	6,00	0,050	1,00	0,300	0,900	15	0,0319	1,9319	0,5
оксифлуорфен	0,003	0,18	0,001	0,02	0,007	0,021	11,7	0,0237	0,0647	13,2
клотіанідин	0,080	4,80	0,020	0,40	0,004	0,012	0,25	0,0306	0,4426	0,6
лямбда-цигалотрин	0,003	0,18	0,001	0,02	0,010	0,030	16,7	0,0215	0,0715	11,9

Примітки: 1. ДДД – допустима добова доза, 2. ДДН – допустиме добове надходження, 3. ОБРВ – орієнтовно безпечні рівні впливу, 4. МНАП – можливе надходження пестициду з атмосферним повітрям (АП), 5. ГДК – гранично допустима концентрація, 6. МНВ – можливе надходження пестициду з водою (В), 7. МДР – максимально допустимий рівень, 8. МНХП – можливе надходження пестициду з пронормованими харчовими продуктами, 9. – сумарне надходження пестициду з повітрям, водою та пронормованими харчовими продуктами, 10. нн – не нормується.

Виходячи з принципу комплексного гігієнічного нормування і рекомендованих для д.р. медико-санітарних нормативів, можна вважати, що з повітрям і з водою в організм людини може надійти від 0,25% до 16,7 % від ДДД. Таким чином, з харчовим раціоном в організм людини може поступити 1,771 мг мілбемектину, 0,137 мг – етофенпроксу, 0,48 мг – ацетаміприду, 0,34 мг – новалурону, 0,054 мг – 1-метидциклопрену, 0,04 мг – спіродиклофену, 1,165 мг – біфентрину, 0,097 мг – дифеноконазолу, 0,988 мг – флуксапіроксаду, 0,0071 мг – абамектину, 0,34 мг – гліфосату, 4,1 мг – крезоксим-метилу, 0,139 мг – оксифлуорфену, 4,388 мг – клотіанідину, 0,13 мг – лямбда-цигалотрину.

Виходячи з питомої ваги харчових продуктів в раціоні людини та сфери застосування препаратів було розраховано можливе сумарне надходження залишкових кількостей пестицидів з усім комплексом продуктів, яке склало 0,0575 мг для ацетаміприду, 0,0175 мг – новалурону, 0,0055 мг – спіродиклофену, 0,0609 мг – біфентрину, 0,119 мг – дифеноконазолу, 0,1174 мг – флуксапіроксаду, 0,0055 мг – абамектину, 0,2289 мг – гліфосату, 0,0319 мг – крезоксим-метилу, 0,0237 мг – оксифлуорфену, 0,0306 мг – клотіанідину, 0,0215 мг – лямбда-цигалотрину (табл. 4.2.1).

В результаті виконаних натурних досліджень препарату Мілбенок і аналізу отриманих результатів по вмісту залишкових кількостей д.р. в яблуках та винограді були обґрунтовані величини МДР мілбемектину в яблуках (плоди) величину 0,02 мг/кг (межа кількісного визначення ВЕРХ – 0,02 мг/кг), яблуках (сік) – 0,01 мг/кг, винограді (ягоди) – 0,02 мг/кг (межа кількісного визначення ВЕРХ – 0,02 мг/кг), виноградному соку – 0,01 мг/кг (межа кількісного визначення ВЕРХ – 0,01 мг/кг).

Дослідження інсектициду Требон дозволило рекомендувати МДР етофенпроксу в яблуках на рівні 0,02 мг/кг (межа кількісного визначення ГТ ХМС – 0,01 мг/кг), яблуках (сік) – 0,01 мг/кг (межа кількісного визначення ГТ ХМС – 0,01 мг/кг). Обґрунтовано величини МДР ацетаміприду в яблуках – 0,05 мг/кг, яблучному соку – 0,01 мг/кг при дослідженні інсектициду

Корморан на яблуневих садах. МДР новалурону в яблуках та яблучному соку обґрунтували на рівні 0,1 мг/кг в результаті натурального експерименту інсектициду Корморан на яблунях.

Обґрунтовано МДР гліфосату в результаті виконання натурних експериментів гербіцидів Зумер, Гліфоголд на рівні 0,3 мг/кг в яблуках, 0,1 мг/кг – винограді, яблучному, виноградному соках – не потребує.

Проведення натурних досліджень фунгіциду Серкадіс Плюс дозволило обґрунтувати МДР флуксапіроксаду в яблуках (плоди) на рівні 0,05 мг/кг (межа кількісного визначення ВЕРХ – 0,05 мг/кг), яблуках (сік) – 0,05 мг/кг (межа кількісного визначення ВЕРХ – 0,05 мг/кг).

Натурні дослідження інсектициду Сарапе дозволили обґрунтувати МДР абамектину в яблуках – 0,02 мг/кг (межа кількісного визначення ВЕРХ 0,005 мг/кг), яблучному соку – не потребує.

МДР біфентрину в яблуках обґрунтована на рівні 0,2 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ – 0,05 мг/кг), яблучному соку – 0,15 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ – 0,015 мг/кг) в результаті виконання натурних досліджень інсектициду Блокбастер. Обґрунтована величина МДР 1-метилциклопрену в яблуках на рівні 0,01 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ – 0,01 мг/кг) при випробуваннях регулятора росту рослин Харвест Сمارт.

Експериментальні дослідження препарату Протект в натурних умовах дозволили рекомендувати МДР спіродиклофену в яблуках, яблучному соку, винограді, виноградному соку – 0,02 мг/кг (межа кількісного визначення ВЕРХ 0,02 мг/кг).

Рекомендовано величини МДР дифеноконазолу (в яблуках – 0,1 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ – 0,05 мг/кг), яблучному соку – 0,05 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ – 0,05 мг/кг) в результаті аналізу даних натурних експериментів фунгіциду Серкадіс Плюс.

В результаті виконання натурних досліджень препарату Скай було обґрунтовано величини МДР крезоксим-метилу в яблуках – 0,05 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ – 0,05 мг/кг); яблучному соку – 0,05 мг/кг (межа

кількісного визначення ГРХ – 0,05 мг/кг); винограді – 0,05 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ – 0,05 мг/кг); виноградному соку – 0,05 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ – 0,05 мг/кг). Дослідження гербіциду Зумер стали підставою рекомендувати наступні величини МДР оксифлуорфену в яблуках – 0,1 мг/кг, винограді – 0,04 мг/кг, яблучному, виноградному соках – не потребує.

Обґрунтовані МДР лямбда-цигалотрину в яблуках, яблучному соку на рівні 0,01 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ 0,01 мг/кг) та МДР клотіанідину в яблуках – 0,05 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ 0,025 мг/кг), яблучному соку – 0,025 мг/кг (межа кількісного визначення ГРХ 0,025 мг/кг) в результаті проведення натурного експерименту препарату Турбо Престо. З метою перевірки обґрунтованості рекомендованих медико-санітарних нормативів було проведено розрахунок можливого фактичного надходження досліджуваних д.р. в організм людини виходячи з запропонованих величин нормативів.

Водночас встановлено, що фактичне (сезонне) надходження досліджуваних д.р. в організм людини з яблуками та виноградом може скласти від 0,0033 мг до 0,0229 мг, що складає ~ 0,17-27,5 % від допустимого добового надходження д.р. Відповідно, обґрунтовані медико-санітарні нормативи (МДР в яблуках та винограді) дають можливість забезпечити безпечність споживання яблук, вирощених при застосуванні препаратів Мілбенок, Требон, Корморан, Протект, Блокбастер, Сарапе, Лайфсул, БлюСтар, Скай, Серкадіс Плюс, Зумер, Гліфоголд та винограду, вирощених при застосуванні препаратів Мілбенок, Протект, Блю Стар, Скай, Зумер, Гліфоголд (табл. 4.2.3).

Після застосування препарату Лайфсул вміст сірки в яблуках незначно перевищувало фоновий вміст в плодах ($27,4 \pm 2,3$ мг/кг). Необхідно зазначити, що рішенням Комісії з комплексного гігієнічного нормування та регламентації пестицидів і агрохімікатів від 19.12.2018 р., з урахуванням Постанови (ЄС) № 459/2010, де сірка була включена в Додаток IV Постанови Ради (ЄС) № 369/2005

Таблиця 4.2.3

Можливе середньодобове надходження діючих речовин з яблуками та виноградом в організм людини

Норматив	Діючі речовини														
	мілбемектин	етофенпрокс	ацетаміпрід	новалурон	1-метил-циклопрен	спіро-диклофен	біфентрин	дифено-коназол	флукса-піроксад	абамектин	гліфосат	крезоксим-метил	окси-флуорфен	клогіанідин	лямбда-цигалотрин
МДР, мг/кг в:															
Яблуках	0,02	0,02	0,05	0,1	0,01	0,02	0,2	0,1	0,05	0,02	0,3	0,05	0,1	0,05	0,01
Яблучному соку	0,01	0,01	0,01	0,1	нп	0,02	0,15	0,05	0,05	нп	нп	0,05	нп	0,025	0,01
Винограді	0,02	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	0,1	0,05	0,04	-	-
Виноградному соку	0,01	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	нп	0,05	нп	-	-
Середньодобове надходження діючих речовин з яблуками та виноградом, мг/добу:															
Фрукти, ягоди	0,0066	0,0033	0,0082	0,0164	0,0016	0,0066	0,0328	0,0164	0,0082	0,0033	0,0656	0,0164	0,0229	0,0082	0,0016
Допустиме добове надходження	1,8	0,18	0,6	0,6	0,054	0,06	1,2	0,12	1,2	0,012	0,6	6,0	0,18	4,8	0,18
% від допустимого добового надходження	0,37	1,83	1,37	2,73	2,96	11,0	2,73	13,67	0,68	27,50	10,9	0,27	12,8	0,17	0,89

Примітки: 1. нп – не потребує; 2. «-» - дослідження не проводили.

(перелік діючих речовин, для яких не потрібно MRL) [150, 188], було прийнято наступне: визначати вміст сірки в продовольчій сировині, в т.ч. зернових культурах і встановлювати медико-санітарний норматив сірки в продовольчій сировині, а також оцінювати ризик впливу сірки на споживачів не потрібно.

4.3 Обґрунтування медико-санітарних нормативів безпечного застосування досліджуваних пестицидів на яблунях та виноградниках

Аналіз результатів натурних досліджень щодо вмісту д.р. в плодах яблук після обробки яблуневого саду препаратами Мілбенек, Требон, дозволив рекомендувати строк очікування до збору врожаю яблук – 21 добу, Корморан, Блокбастер, Турбо Престо, Лайфсул, Скай, Серкадіс Плюс – 30 діб, Протект – 40 діб, Сарапе – 14 діб, БлюСтар – 20 діб, Зумер, Гліфоголд, Харвест Сمارт – не потребує.

Після застосування препарату Мілбенек для захисту виноградників, був рекомендований строк очікування до збирання винограду – 28 діб, Протект, Блю Стар – 30 діб, Скай – 50 діб, Зумер, Гліфоголд – не потребує.

Висновки до розділу 4

1. Доведено, що усі досліджувані інсектициди, фунгіциди, інсектициди руйнуються протягом одного вегетаційного періоду в яблуках і винограді, при зборі врожаю їх залишкові кількості не виявляли.

2. Математичне моделювання результатів натурних досліджень динаміки вмісту пестицидів в яблуках показав, що за параметрами стійкості у вегетуючих сільськогосподарських культурах більшість досліджуваних пестицидів належать до III класу небезпечності відповідно ДСанПіН 8.8.1.002-98, крім біфентрину, міді та сірки – II клас небезпечності.)

3. Встановлено, що за показником стійкості у вегетуючих сільськогосподарських культурах (винограді) мідь належить до стійких

сполук (II клас небезпечності), усі інші пестициди є помірно стійкими речовина у винограді (III клас небезпечності) згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98.

4. Обґрунтовано медико-санітарні нормативи: 42 МДР досліджуваних діючих речовин у яблуках, винограді та їх соках; 23 строки очікування до збирання врожаю яблук та винограду.

5. Встановлено, що фактичне (сезонне) надходження досліджуваних пестицидів в організм людини з яблуками та виноградом може скласти від 0,0033 мг до 0,0229 мг (~ 0,17-27,5 % від допустимого добового надходження) та доведено, що обґрунтовані медико-санітарні нормативи дають можливість забезпечити безпечність споживання яблук, вирощених при застосуванні препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Протект, Блокбастер, Сарапе, Лайфсул, Блю Стар, Скай, Серкадіс Плюс, Зумер, Гліфоголд та винограду, вирощеного при застосуванні препаратів Мілбенек, Протект, БлюСтар, Скай, Зумер, Гліфоголд.

Отримані результати опубліковано в [228] та висвітлено на [32].

РОЗДІЛ 5

НАУКОВЕ ОБГРУНТУВАННЯ МЕДИКО-САНІТАРНИХ НОРМАТИВІВ
МІЛБЕМЕКТИНУ, ЕТОФЕНПРОКСУ У ҐРУНТІ ТА ВОДІ ВОДОЙМ
ГОСПОДАРСЬКО-ПИТНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**5.1 Обґрунтування орієнтовно допустимих концентрацій нових діючих речовин мілбемектину, етофенпроксу в ґрунті**

Обґрунтування ОДК мілбемектину та етофенпроксу в ґрунті проводили у відповідності до [115, 163].

Дослідження вмісту мілбемектину в ґрунті проведені в аеробних умовах. Результати лабораторних досліджень свідчать про те, що за цих умов τ_{50} мілбемектину в ґрунті складає 21-82 доби, середнє геометричне 36,5 діб (середнє арифметичне: 43 доби). Швидкість деградації низька в анаеробних умовах, τ_{50} : 556 днів у ґрунтовій фазі. Фотоліз може бути важливим шляхом руйнування мілбемектину – τ_{50} становив 7,5 днів у зразках на світлі [246, 266, 281].

Сорбція мілбемектину в ґрунті може бути класифікована як висока і дуже висока з K_d : 12-138 (в середньому 61) і K_{oc} : 1370-4059 (в середньому 2817). $1/n$ коливався від 0,92 до 1,04 із середнім значенням 0,98. З поданих даних немає жодних ознак того, що певні фактори важливіші для сорбції, ніж інші. Коефіцієнти сорбції та десорбції мають однаковий порядок величин, що вказує на те, що сорбція є оборотною [246, 266, 281].

Дослідження вмісту етофенпроксу в ґрунті проведені в аеробних умовах. Результати дослідження в польових умовах показало, що метаболічний шлях етофенпроксу був подібним у всіх ґрунтах. Періоди напіврозпаду на чотирьох ґрунтах становили від 2,8 до 9,5 днів. Речовину можна класифікувати як нерухому для ґрунтів. Встановлено, що етофенпрокс адсорбується на всіх ґрунтах із середнім значенням K_{FOC} 28524 мл/г [200, 205, 216].

Дослідження поведінки мілбемектину та етофенпроксу в ґрунті в ґрунтово-кліматичних умовах України виконано у 2019-2020 рр. на базі навчально-науково-виробничого відділу Уманського національного університету садівництва, закладеного кафедрою плодівництва і виноградарства та на базі Інституту Агробіології (Хмельницький р.-н, Вінницька обл.) (табл. 5.1.1).

Результати визначення вмісту мілбемектину та етофенпроксу в пробах (середні результати 3-х визначень) приведені в таблиці 5.1.1.

Таблиця 5.1.1.

Вміст мілбемектину та етофенпроксу в ґрунті (n=3)

Доба після останньої обробки	Вміст, мг/кг	
	мілбемектин	етофенпрокс
№ ділянки:	Ділянка № 1	Ділянка № 1
День обробки	0,037±0,005	-
3	<0,02	<0,02
7	<0,02	<0,02
14	<0,008	н.в.
21	н.в.	н.в.
28	н.в.	н.в.
92 (врожай)	-	н.в.
119 (врожай)	н.в.	-
№ ділянки:	Ділянка № 9	Ділянка № 5
День обробки	0,029±0,005	<0,02
3	<0,02	н.в.
7	<0,008	н.в.
14	н.в.	н.в.
21	н.в.	н.в.
28	-	н.в.
84 (врожай)	-	
92 (врожай)	н.в.	-

Примітки: 1. «*» - нижче межі кількісного визначення мілбемектину – 0,02 мг/кг; етофенпроксу – 0,02 мг/кг; 2. н.в. – не виявлено, при межі виявлення мілбемектину – 0,008 мг/кг; етофенпроксу – 0,007 мг/кг; 3. в контрольних пробах мілбемектин, етофенпрокс не виявлено.

В результаті проведених натурних досліджень (таблиця 5.1.1), використовуючи метод математичного моделювання, було встановлено, що T_{50} мілбемектину та етофенпроксу в ґрунті в ґрунтово-кліматичних умовах України склали 21,4-23,2 та 8-6,1 доби, відповідно. Згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34] мілбемектин та етофенпрокс за стійкістю у ґрунті віднесено до помірно небезпечних сполук (III клас небезпечності) та до малонебезпечних сполук (IV клас небезпечності), відповідно.

Враховуючи вищевикладене, вважаємо за можливе обмежитись обґрунтуванням розрахункового нормативу (табл. 5.1.2).

Таблиця 5.1.2

Обґрунтування орієнтовно допустимих концентрацій мілбемектину та етофенпроксу в ґрунті

Діюча речовина	МДР, мг/кг	Обчислення ОДК	КЗ	ОДК, мг/кг
мілбемектин	в яблуках – 0,02	$1,23+0,48 \times \lg 0,02 = 0,41$	2	0,2
етофенпрокс	в яблуках – 0,02	$1,23+0,48 \times \lg 0,02 = 0,41$	2	0,2

Примітки: 1. МДР – максимально допустимий рівень; 2. ОДК – орієнтовно допустима концентрація; 3. КЗ – коефіцієнт запасу.

Виходячи із величини МДР мілбемектину та етофенпроксу в яблуках – 0,02 мг/кг, враховуючи особливості міграції мілбемектину та етофенпроксу по профілю ґрунту (коефіцієнт запасу 2) обґрунтована величина ОДК досліджуваних нових діючих речовин в ґрунті на рівні 0,2 мг/кг.

5.2 Обґрунтування гранично допустимі концентрації нових діючих речовин мілбемектину, етофенпроксу у воді водойм господарсько-питного призначення

5.2.1 Дослідження впливу мілбемектину та етофенпроксу на органолептичні властивості води

Первинно визначали споживчі якості води, а саме органолептичні властивості (запах, забарвлення, каламутність, прозорість, піноутворення та

ін). Визначали порогові концентрації мілбемектину та етофенпроксу, які впливали на зміну органолептичних властивостей води.

Визначення порогових концентрацій мілбемектину за органолептичним показником шкідливості проводилось з концентраціями діючої речовини у воді від 3,6 до 0,00022 мг/дм³, етофенпроксу – від 1,5 до 0,00293 мг/дм³. Під час дослідження розрахунки проводили за діючими речовинами, розчини досліджуваних д.р. готували на дехлорованій водопровідній воді, при цьому кожна наступна концентрація була у два рази менша, порівняно, з наступною. Результати даного дослідження наведені в таблиці 5.2.1.1.

Таблиця 5.2.1.1

Вплив мілбемектину і етофенпроксу на запах води (за 20°C та 60°)

Інтенсивність запаху, бал	Статистичні параметри					
	Температура, °C	\bar{x}	Sx	P	n	$\bar{x}-2Sx$
мілбемектин						
1	20	0,0506	0,0022	4,3249	64	0,0463
2		0,3634	0,0167	4,6021	62	0,3299
1	60	0,0032	0,0001	1,9800	90	0,0031
2		0,0404	0,0002	0,60	87	0,0399
етофенпрокс						
1	20	0,0688	0,0029	4,2611	90	0,063
2		0,526	0,003	0,5709	68	0,52
1	60	0,0137	0,0005	3,4588	48	0,0127
2		0,0787	0,0038	4,8677	70	0,071

Аналіз представлених в таблиці 5.2.1.1. даних, дозволив встановити порогові значення за виявленням впливу мілбемектину та етофенпроксу на запах води за різних температур.

У процесі дослідження було встановлено, що за наявності мілбемектину та етофенпроксу вода набувала специфічного ароматичного запаху.

Статистична обробка даних лабораторних досліджень, представлених в таблиці 5.2.1.1, показала, що нижня межа довірчого інтервалу концентрації мілбемектину та етофенпроксу, що надає воді з температурою 20°C запах інтенсивністю в 1 бал (поріг сприйняття), складає 0,0463 та 0,063 мг/дм³

($p < 0,05$), відповідно. При концентрації мілбементину та етофенпроксу у воді на рівні $0,3299 \text{ мг/дм}^3$ та $0,52 \text{ мг/дм}^3$, відповідно, було зафіксовано запах інтенсивністю в 2 бали (практичний поріг).

При дослідженні впливу мілбементину на запах під час нагрівання розчинів до 60°C інтенсивність запаху дещо підвищилась. Отримані результати знаходились на рівні $0,0031$ (1 бал) ($p < 0,05$) та $0,0399 \text{ мг/дм}^3$ (2 бали) по нижній довірчій межі. Також необхідно відмітити, що як порогова величина за впливом на запах води, під час її нагрівання до 60°C можна вважати величину $0,0031 \text{ мг/дм}^3$. Дослідження етофенпроксу показали, що під час нагрівання розчинів до 60°C інтенсивність запаху дещо підвищилась. Отримані результати знаходились на рівні $0,0127$ (1 бал) ($p < 0,05$) та $0,071 \text{ мг/дм}^3$ (2 бали) по нижній довірчій межі. Також необхідно відмітити, що як порогова величина за впливом на запах води, під час її нагрівання до 60°C можна вважати величину $0,0127 \text{ мг/дм}^3$.

Оцінюючи отримані нами результати, можна зробити висновок про достовірну залежність ($p < 0,05$) між вмістом мілбементину та етофенпроксу у воді та інтенсивністю їх запаху. І рекомендувати як порогову величину за впливом на запах води (в обох випадках за 60°C) концентрацію мілбементину на рівні $0,0031 \text{ мг/дм}^3$, етофенпроксу – $0,0127 \text{ мг/дм}^3$.

На наступному етапі досліджували стійкість досліджуваних д.р. за запахом. Лабораторні експерименти із визначення стабільності запаху мілбементину та етофенпроксу вивчали у воді закритих посудин.

До проб води додавали мілбементин у концентраціях, що визначали запах води інтенсивністю в 1 та 2 бали ($0,0031$ та $0,0399 \text{ мг/дм}^3$, відповідно), етофенпрокс у концентраціях, що визначали запах води інтенсивністю в 1 та 2 бали ($0,063$ та $0,52 \text{ мг/дм}^3$, відповідно). При дослідженні мілбементину запах інтенсивністю 1 бал більшістю одораторів до 30-ї доби досліджень не визначався, проте, запах інтенсивністю в 2 бали визначався протягом 20 діб, етофенпроксу – запах інтенсивністю 1 бал більшістю одораторів до 20-ї доби

досліджень не визначався, проте, запах інтенсивністю в 2 бали визначався протягом 5 діб.

Таким чином, результати дослідження дають змогу віднести мілбементин (за параметром стійкості запаху) до стабільних сполук, етофенпрокс – до помірно стабільних сполук.

Гідроліз ^{14}C -мілбементину А4 визначали при $50\text{ }^\circ\text{C}$ та при рН 5, 7 та 9. T_{50} при різних значеннях рН – відповідно 13, 318 та 241 добу. Фотоліз є важливим способом деградації мілбементину. У всій системі T_{50} : 82-89 днів, середнє геометричне 85 днів (середнє арифметичне 86 днів) [201].

Гідроліз етофенпроксу відбувався за температури 25°C з прогнозованими значеннями T_{50} та T_{90} 42,8 та 142 доби відповідно, розрахованими за рівнянням Арреніуса. Етофенпрокс швидко фотодегradував під імітованим сонячним світлом як в буферному розчині при рН 7, так і в природній воді ставка. Етофенпрокс деградував у загальних водних системах із показником T_{50} 1,07 та 1,45 доби для річкових та ставкових систем, відповідно, а значення T_{90} становили 37,1 та 36,5 днів для річкових та ставкових систем, відповідно. Встановлено, що зникнення з водної фази було швидшим, ніж у загальній системі, і враховуючи T_{50} загальної системи трохи більше 1 доби, передбачається, що T_{50} буде приблизно протягом 1 дня у водній фазі [272].

Аналіз отриманих даних свідчить, що за стійкістю у воді водоїм мілбементин та етофенпрокс належать до стійких сполук – I клас небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98.

На наступному етапі вивчено вплив хлорування на органолептичні властивості води, яка містить мілбементин або етофенпрокс.

У воду, яка містить концентрації мілбементину 0,0031 та 0,0399 мг/дм³, етофенпроксу – 0,063 та 0,52 мг/дм³, додавали розчин хлорного вапна (1 %) доти, доки концентрація залишкового активного хлору у розчинах не сягала рівня 0,3-0,5 мг/дм³.

Результати досліджень показали, що хлорування водних розчинів мілбементину та етофенпроксу не спричиняє появу сторонніх запахів та не впливає на інтенсивність та характер запаху води. Під час нагрівання води до 60°C збільшувалась інтенсивність запаху без змін його характеру.

Були проведені декілька серій лабораторних експериментів з різними вихідними концентраціями досліджуваних д.р.. З метою вивчення впливу мілбементину та етофенпроксу на забарвленість, каламутність, прозорість води та піноутворення. В експериментах використовували водні розчини із вмістом мілбементину в діапазоні від 3,6 до 0,00022 мг/дм³, етофенпроксу в діапазоні від 1,5 до 0,00293 мг/дм³

Було встановлено, що за стандартної забарвленості водопровідної води більше 20 градусів д.р. не впливали на її забарвленість в водному стовпчику висотою 10-20 см. Всі розчини у вказаних концентраціях мали високу прозорість >30 см. Забарвленість водних розчинів не перевищувала 20° у порівнянні із контрольною водопровідною водою. Отримані результати дають підстави встановити порогову концентрацію мілбементину у воді за перерахованими показниками >3,6 мг/дм³, порогову концентрацію етофенпроксу у воді - >1,5 мг/дм³.

Досвід досліджень з гігієнічного нормування свідчить про те, що деякі пестициди у порівняно невеликих концентраціях у водних розчинах викликають піноутворення, появу плівок на поверхні води, скаламученості. При встановленні порогової концентрації д.р. по піноутворенню проведені експерименти із концентраціями мілбементину у воді від 3,6 до 0,00022 мг/дм³, етофенпроксу – від 1,5 до 0,00293 мг/дм³

Результати проведених досліджень свідчать про те, що мілбементин у вказаних концентраціях (3,6-0,45 мг/дм³) викликає піноутворення як при 20°C, так і при 60°C, але не створює плівок та зависі при температурі води як при 20°C, так і при 60°C. Таким чином, порогова величина по вказаним показникам може бути рекомендована на рівні 0,225 мг/дм³. Етофенпрокс у вказаних концентраціях не викликає піноутворення, не створює плівок та зависі як при

20°C, так і при 60°C. Таким чином, порогова величина по вказаним показникам може бути рекомендована на рівні >1,5 мг/дм³.

Загальні результати з вивчення впливу мілбемектину та етофенпроксу на органолептичні властивості води представлені в таблиці 5.2.1.2.

Таблиця 5.2.1.2

Заключні дані з обґрунтування порогової концентрації мілбемектину та етофенпроксу за впливом на органолептичні властивості води

Органолептична ознака	Характер прояву	Концентрація, мг/дм ³	
		мілбемектин	етофенпрокс
Запах	поріг	0,0031	0,0127
Забарвленість	поріг	>3,6	>1,5
Прозорість	поріг	>3,6	>1,5
Каламутність	поріг	>3,6	>1,5
Піноутворення	поріг	0,225	>1,5
Органолептична ознака шкідливості	Запах за 60°C	0,0031≈0,003	0,0127 ≈ 0,01

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що як порогова за органолептичним показником шкідливості може бути рекомендована концентрація мілбемектину у воді на рівні 0,003 мг/дм³, етофенпроксу – 0,01 мг/дм³, лімітуючий критерій – вплив на запах води за температури 60°C.

5.2.2 Визначення впливу мілбемектину та етофенпроксу на загальносанітарний режим водойм

Наступний етап нормування досліджуваних д.р. був присвячений вивченню впливу мілбемектину та етофенпроксу на загально-санітарний режим водойм.

Досліджували інтенсивність процесу біохімічного споживання кисню (БСК), вплив на чисельність сапрофітної водної мікрофлори, динаміку мінералізації азотвмісних речовин (азоту амонійного, нітритів, нітратів), вміст розчиненого у воді кисню та зміна рН середовища при концентраціях у воді мілбемектину від 0,0003 до 0,03 мг/дм³, етофенпроксу від 0,0001 до 0,01 мг/дм³. Вищезазначені діапазони концентрацій д.р. були обрані на

підставі результатів визначення порогових концентрації мілбемектину та етофенпроксу у воді за органолептичною ознакою шкідливості.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що протягом всього періоду спостережень мілбемектин в концентраціях $0,0003 \text{ мг/дм}^3$ та $0,003 \text{ мг/дм}^3$ не чинив впливу на біохімічне споживання кисню (БСК) у воді. Відмінності досліджуваних проб від контрольних знаходились в межах (1-11 %) і порівняно із контрольними були недостовірними ($p > 0,05$; $t = 0,231 - 2,229$) (таблиця В.1). Проте, при вмісті мілбемектину у воді в концентрації $0,03 \text{ мг/дм}^3$ протягом всього періоду дослідження спостерігалось достовірне підвищення БСК ($p < 0,05$; $t > 10,0$), відмінності від контрольних величин складала від 55 до 184%.

Протягом всього періоду спостережень етофенпрокс в усіх досліджуваних концентраціях ($0,01$, $0,001$ та $0,0001 \text{ мг/дм}^3$) не чинив впливу на біохімічне споживання кисню (БСК) у воді. Відмінності досліджуваних проб від контрольних знаходились в межах (1-10 %) і порівняно із контрольними були недостовірними ($p > 0,05$; $t = 0,056 - 1,942$) (таблиця В.2).

Таким чином, пороговою величиною мілбемектину за впливом на процеси БСК можна визначити концентрацію на рівні $0,003 \text{ мг/дм}^3$, етофенпроксу – $0,01 \text{ мг/дм}^3$.

Паралельно виконували лабораторний експеримент з визначення чисельності водної мікрофлори. Контроль динаміки росту та розвитку сапрофітних бактерій визначали за мікробним числом (таблиця В.3, В.4, рис. 5.2.2).

Аналіз даних, наведених в таблиці В.3 показує, що мілбемектин в усіх досліджуваних концентраціях ($0,0003 - 0,03 \text{ мг/дм}^3$) не чинив впливу на ріст та відмирання сапрофітних мікроорганізмів, його присутність не мала достовірно



Контроль



мілбемектин (0,0003 мг/дм³)



Контроль



етофенпрокс (0,0001 мг/дм³)



мілбемектин (0,003 мг/дм³)



мілбемектин (0,03 мг/дм³)



етофенпрокс (0,001 мг/дм³)



етофенпрокс (0,01 мг/дм³)

Рис. 5.2.2. Вплив мілбемектину та етофенпроксу на сапрофітну мікрофлору водойм

значимого ефекту ($p > 0,05$; t-Ст'юдента в межах від 0,021 до 2,385). Етофенпрокс в усіх досліджуваних концентраціях (0,0001-0,01 мг/дм³) не чинив впливу на ріст та відмирання сапрофітних мікроорганізмів, його присутність не мала достовірно значимого ефекту ($p > 0,05$; t-Ст'юдента в межах від 0,004 до 1,062).

В концентрації 0,03 мг/дм³ мілбемектин не має достовірного впливу на ріст та відмирання сапрофітних мікроорганізмів ($p > 0,05$). Коефіцієнт Ст'юдента при вмісті мілбемектину у воді в концентрації 0,03 мг/дм³ не сягав статистично значимого рівня ($t < 3,18$). В концентрації 0,01 мг/дм³ етофенпрокс не має достовірного впливу на ріст та відмирання сапрофітних мікроорганізмів ($p > 0,05$). Коефіцієнт Ст'юдента при вмісті етофенпроксу у воді в концентрації 0,01 мг/дм³ не сягав статистично значимого рівня ($t < 3,2$).

Таким чином, як порогова величина за впливом мілбемектину на ріст та відмирання водної мікрофлори може бути обґрунтована концентрація 0,03 мг/дм³, етофенпроксу – 0,01 мг/дм³.

Аналіз результатів вивчення впливу мілбемектину на динаміку процесів нітритифікації у воді азотвмісних органічних сполук (таблиця В.5) дозволив встановити, що протягом всього періоду експерименту мілбемектин в концентраціях 0,0003 та 0,003 мг/дм³ не чинив значного впливу на вміст азоту аміаку. Відмінності досліджуваних проб від контрольних знаходились в межах (0-13 %) і порівняно із контрольними були недостовірними ($p > 0,05$; $t = 0,655-2,058$). За концентрації мілбемектину у воді на рівні 0,03 мг/дм³ на 7-30 добу було встановлено достовірне зниження вмісту азоту аміаку ($p < 0,05$; $t = 2,449-11,384$), відмінності від контрольних величин складали від 8 до 28 % (максимальне відхилення від контрольних значень припадало на 20 добу дослідження).

Вивчення впливу етофенпроксу на динаміку процесів нітритифікації у воді азотвмісних органічних сполук (таблиця В.6) дозволив встановити, що протягом всього періоду експерименту етофенпрокс в концентраціях 0,0001 та 0,001 мг/дм³ не чинив значного впливу на вміст азоту аміаку. Відмінності

досліджуваних проб від контрольних знаходились в межах (0-8 %) і порівняно із контрольними були недостовірними ($p > 0,05$; $t = 0,212-2,236$). За концентрації етофенпроксу у воді на рівні $0,01 \text{ мг/дм}^3$ на 10-20 доби було встановлено достовірне зниження вмісту азоту аміаку ($p < 0,05$; $t = 4,949-7,201$), відмінність від контрольних величин складала 15-17 % (максимальне відхилення від контрольних значень припадало на 20 добу дослідження).

Водночас, необхідно зазначити, що процес амоніфікації завершився до 30-ї доби дослідження. Отримані результати дають змогу обґрунтувати як порогову величину за впливом на динаміку вмісту азоту аміаку концентрацію мілбемектину у воді на рівні $0,003 \text{ мг/дм}^3$, етофенпроксу у воді на рівні $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Під час дослідження впливу мілбемектину на вміст азоту нітритів у воді модельних водойм (таблиця В.7) було встановлено, що протягом всього періоду експерименту мілбемектин в концентраціях $0,0003$ та $0,003 \text{ мг/дм}^3$ не чинив впливу на вміст азоту нітритів у воді. Відмінність досліджуваних проб від контрольних знаходилась в межах (0-10 %) і порівняно із контрольними були недостовірними ($p > 0,05$; $t = 0,125-2,376$). При вмісті мілбемектину у воді в концентрації $0,003 \text{ мг/дм}^3$ на 15-30 доби дослідження було встановлено зниження вмісту азоту нітритів ($p < 0,05$; $t = 3,043-3,456$), проте відмінності від контрольних величин складала 6-10%. За концентрації мілбемектину у воді на рівні $0,03 \text{ мг/дм}^3$ на 1 добу дослідження було встановлено достовірне зниження азоту нітритів на 12% ($p < 0,05$; $t = 3,703$); протягом періоду дослідження з 3 по 10 доби спостерігалось достовірне підвищення вмісту азоту нітритів на 19-54% ($p < 0,05$; $t = 7,967-10,705$); з 10 по 30 доби дослідження було встановлено зниження рівня вмісту азоту нітритів на 11-33% ($p < 0,05$; $t = 6,325-12,251$) (максимальне відхилення від контрольних значень припадало на 15 добу дослідження).

Під час дослідження впливу етофенпроксу на вміст азоту нітритів у воді модельних водойм (таблиця В.8) було встановлено, що протягом всього періоду експерименту етофенпрокс в концентраціях $0,0001$ та $0,001 \text{ мг/дм}^3$ не

чинив впливу на вміст азоту нітритів у воді. Відмінність досліджуваних проб від контрольних знаходилась в межах (0-7 %) і порівняно із контрольними була недостовірною ($p > 0,05$; $t = 0,136-1,954$). За концентрації етофенпроксу у воді на рівні $0,01 \text{ мг/дм}^3$ на 7-10 добу було встановлено достовірне зниження вмісту азоту нітритів ($p < 0,05$; $t = 4,266-7,344$), відмінності від контрольних величин складала від 15 до 16 % (максимальне відхилення від контрольних значень припадало на 7 добу дослідження).

З цього слідує, що пороговою концентрацією речовини за цим показником можна прийняти концентрацію мілбемектину на рівні $0,003 \text{ мг/дм}^3$, етофенпроксу на рівні $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Результати вивчення впливу мілбемектину на вміст азоту нітратів (таблиця В.9) показали, що мілбемектин в концентраціях $0,0003 \text{ мг/дм}^3$ та $0,003 \text{ мг/дм}^3$ не чинив суттєвого впливу на динаміку вмісту азоту нітратів. Відмінність результатів спостережень від контрольних величин складала 4-14 % ($p > 0,05$; $t = 0,051-2,433$). За концентрації мілбемектину у воді на рівні $0,03 \text{ мг/дм}^3$ протягом 10-15 доби дослідження було встановлено достовірне зниження азоту нітратів на 5-12% ($p < 0,05$; $t = 2,495-2,731$), проте в інші періоди експерименту (1-7 та 20-30 доби) рівень азоту нітратів достовірно не відрізнявся від контрольних значень і відрізнявся в межах 1-7% ($p > 0,05$; $t = 0,312-1,902$).

Результати вивчення впливу етофенпроксу на вміст азоту нітратів (таблиця В.10) показали, що етофенпрокс в концентраціях $0,0001$ та $0,001 \text{ мг/дм}^3$ не викликав змін у вмісті даної сполуки. Відмінність результатів спостережень від контрольних величин складала 1-5 % ($p > 0,05$; $t = 0,116-1,616$). За концентрації етофенпроксу у воді на рівні $0,01 \text{ мг/дм}^3$ на 15-30 доби було встановлено достовірне зниження вмісту азоту нітратів ($p < 0,05$; $t = 3,321-6,919$), відмінність від контрольних величин складала від 15 до 16 % (максимальне відхилення від контрольних значень припадало на 20 добу дослідження).

Необхідно відмітити, що процес мінералізації органічних речовин води в присутності мілбемектину мав закономірну послідовність стадій. Процес мінералізації завершився до 30-ї доби спостереження в присутності мілбемектину, до 35-ї доби спостереження – етофенпроксу. Як порогову величину за цим показником встановлено концентрацію мілбемектину $0,003 \text{ мг/дм}^3$, етофенпроксу – $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Контроль динаміки процесу нітрифікації в модельних водоймах в присутності мілбемектину та етофенпроксу проводили під час дослідженні активної реакції середовища (рН) і розчиненого в ній кисню (таблиці В.11-В.14).

В дослідах, проведених під час вивчення впливу мілбемектину на динаміку вмісту у воді розчиненого кисню, показано, що мілбемектин в концентраціях від $0,0003 \text{ мг/дм}^3$ до $0,03 \text{ мг/дм}^3$ і етофенпроксу в концентраціях від $0,0001 \text{ мг/дм}^3$ до $0,01 \text{ мг/дм}^3$ не мали негативного впливу протягом усього періоду досліджень. Відмінність в усіх досліджуваних пробах у порівнянні із контрольними величинами коливались в межах 0-7 % ($p > 0,05$; $t = 0,146-2,359$), 1-7 % ($p > 0,05$; $t = 0,113-2,306$), відповідно Пороговою концентрацією мілбемектину за впливом на розчинений кисень у воді можна прийняти величину, що перевищує $0,03 \text{ мг/дм}^3$, етофенпроксу – $0,01 \text{ мг/дм}^3$.

Як показали результати експериментальних досліджень, активна реакція води (рН) в усіх вивчених концентраціях мілбемектину та етофенпроксу не відрізнялися від контрольних величин. Відмінність досліджуваних проб від контрольних були недостовірними, а коливання становили 0-1 % протягом усього періоду досліджень в присутності мілбемектину та етофенпроксу ($p > 0,05$; $t = 0,000-2,376$), ($p > 0,05$; $t = 0,111-1,244$), відповідно. Порогова концентрація мілбемектину встановлена на рівні $0,03 \text{ мг/дм}^3$, етофенпроксу $0,01 \text{ мг/дм}^3$.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що як порогова за загально-санітарним показником шкідливості може бути призначена концентрація мілбемектину у воді на рівні $0,003 \text{ мг/дм}^3$

(лімітуючий показник – вплив на біохімічне споживання кисню, процеси амоніфікації та нітрифікації), етофенпроксу у воді на рівні 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – вплив на процеси мінералізації азотвмісних сполук).

5.2.3 Визначення порогової концентрації мілбемектину та етофенпроксу у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості

Відповідно до вимог комплексного гігієнічного нормування пестицидів в об'єктах навколишнього середовища були розраховані порогові концентрації мілбемектину та етофенпроксу у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості табл. 5.2.3.1.

Згідно з проведеними обчисленнями були встановлені порогові концентрації досліджуваних д.р. за санітарно-токсикологічною ознакою шкідливості на рівні 0,006 мг/дм³ (табл. 5.2.3.1).

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити порогові рівні мілбемектину за основними показниками шкідливості (таблиця 5.2.3.2).

Таблиця 5.2.3.1

Порогові концентрації мілбемектину та етофенпроксу у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості

Діюча речовина	Обчислення $MHK = \frac{ДДД \times A \times M}{N \times 100}$	Порогова концентрація за санітарно-токсикологічною ознакою шкідливості, мг/дм ³
мілбемектин	$0,003 \times 10 \times 60$	0,006
	100×3	
етофенпрокс	$0,003 \times 10 \times 60$	0,006
	100×3	

Примітки: 1. МНК – максимально недіюча концентрація мілбемектину у воді; 2. ДДД – допустима добова доза речовини для людини, мг/кг; 3. А – частка речовини, що надходить в організм з питною водою, у %; 4. М – маса тіла людини, кг; 5. N – норма водоспоживання людини протягом доби, дм³.

Таблиця 5.2.3.2.

Порогові концентрації мілбемектину та етофенпроксу за основними показниками шкідливості

Показник шкідливості	Характер прояву	Концентрація, мг/дм ³	
		мілбемектин	етофенпрокс
Органолептичний	Поріг	0,003	0,01
Загальносанітарний	Поріг	0,003	0,001
Санітарно-токсикологічний	Недіюча концентрація	0,006	0,006
Гранично допустима концентрація		0,003	0,001
Лімітуючий критерій		органолептичний, загальносанітарний	загальносанітарний

З огляду на вищенаведене, як ГДК у воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення для мілбемектину можна рекомендувати величину 0,003 мг/дм³ (лімітуючий показник – органолептичний та загальносанітарний), етофенпроксу – 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – загальносанітарний).

За такого значення рівня вмісту мілбемектину у воді, яка дорівнює його ГДК (0,003 мг/дм³) та середньодобовому споживанні води 3 дм³ ймовірно надходження речовини буде становити 0,009 мг/добу, що складає 5 % від допустимого добового надходження мілбемектину до організму людини (0,18 мг/доба), розрахованого на підставі визначеної величини ДДД, ймовірно надходження етофенпроксу буде становити 0,003 мг/добу (ГДК – 0,001 мг/дм³), що у свою чергу складає 1,7 % від допустимого добового надходження етофенпроксу до організму людини (0,18 мг/доба).

Розроблені методичні вказівки дозволяють контролювати обґрунтовані медико-санітарні нормативи нових д.р. у воді [109, 110].

Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що за критерієм стійкість у ґрунті відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 мілбемектин та етофенпрокс належать до помірно небезпечних сполук (III клас небезпечності) та обґрунтовані величини ОДК мілбемектину та етофенпроксу в ґрунті на рівні 0,2 мг/кг.

2. Визначено, що за стійкістю у воді водойм нові діючі речовини мілбемектин та етофенпрокс належать до стійких сполук – I класу небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98.

3. Обґрунтовано експериментальним шляхом ГДК мілбемектину у воді на рівні 0,003 мг/дм³ (лімітуючий показник – органолептичний та загальносанітарний). За такого значення ГДК надходження мілбемектину до організму людини разом із водою буде складати 0,009 мг/добу або 5 % від допустимого добового надходження.

4. Обґрунтована величина ГДК етофенпроксу у воді – 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – загальносанітарний). За такого значення ГДК надходження етофенпроксу до організму людини разом із водою буде складати 0,003 мг/добу або 1,7 % від ДДН.

Отримані результати опубліковано в [71] та висвітлено на [72, 68, 70].

РОЗДІЛ 6

ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА ТА РЕГЛАМЕНТАЦІЯ УМОВ ПРАЦІ
ПРАЦІВНИКІВ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ПЕСТИЦИДІВ НА ЯБЛУНЕВИХ
САДАХ ТА ВИНОГРАДНИКАХ**6.1 Прогнозування виникнення отруєнь при застосуванні досліджуваних пестицидів на яблуневих садах та виноградниках**

На першому етапі натурних досліджень умов праці було визначено ймовірність виникнення гострих отруєнь при застосуванні досліджуваних препаратів для захисту яблуневих садів та виноградників. Аналіз токсичних властивостей досліджуваних пестицидів показав, що у більшості випадків лімітуючим критерієм при встановленні класу небезпечності д.р. і пестицидних формуляцій була гостра інгаляційна токсичність (Розділ 3). Тому нами був використаний показник КМІО (коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння) (табл. 6.1.1) відповідно до чинних рекомендацій ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34] для прогнозування виникнення гострих отруєнь осіб, які будуть контактувати з пестицидами при приготуванні робочого розчину та виконанні обробок.

Аналіз фізико-хімічних властивостей досліджуваних д.р. різних груп та класів показав, що більшість пестицидів є низьколеткими.

Обчислення величин КМІО досліджуваних пестицидів показали, що для інсектицидів цей індекс становив $5,17 \times 10^{-13} - 1,46 \times 10^{-05}$; для фунгіцидів – $7,99 \times 10^{-12} - 2,65 \times 10^{-07}$; гербіцидів – $1,75 \times 10^{-07} - 3,05 \times 10^{-07}$; регулятору росту – $8,65 \times 10^{-14}$ (табл. 6.1.1).

Порівняння отриманих величини КМІО для д.р. показало, що найбільшу небезпеку виникнення гострих інгаляційних отруєнь можуть становити абамектин і біфентрин, які належать до I класу небезпечності за інгаляційною токсичністю і величина КМІО складала $2,80 \times 10^{-06} - 1,46 \times 10^{-05}$.

Таблиця 6.1.1.

Оцінка можливості інгаляційного отруєння пестицидами, при їх застосуванні для захисту яблуневих садів та виноградників

Група пестицидів	Діюча речовина	ТП, мм рт.ст.	ММ, г/моль	C_{20} , мг/м ³	ЛК ₅₀ , мг/м ³	КМІО
інсектициди	мілбемектин	$9,75 \times 10^{-08}$	535,7	$2,85 \times 10^{-03}$	1900	$1,50 \times 10^{-06}$
	етофенпрокс	$6,10 \times 10^{-09}$	376,49	$1,25 \times 10^{-04}$	5000	$2,51 \times 10^{-08}$
	новалурон	$1,20 \times 10^{-07}$	492,7	$3,23 \times 10^{-03}$	5150	$6,27 \times 10^{-07}$
	ацетаміприд	$1,30 \times 10^{-09}$	222,67	$1,58 \times 10^{-05}$	1060	$1,49 \times 10^{-08}$
	спіродиклофен	$2,25 \times 10^{-09}$	411,32	$5,05 \times 10^{-05}$	5030	$1,00 \times 10^{-08}$
	клотіанідин	$2,10 \times 10^{-13}$	249,7	$2,86 \times 10^{-09}$	5538	$5,17 \times 10^{-13}$
	лямбда-цигалотрин	$1,50 \times 10^{-09}$	449,9	$3,69 \times 10^{-05}$	60	$6,14 \times 10^{-07}$
	біфентрин	$1,34 \times 10^{-07}$	422,9	$3,08 \times 10^{-03}$	1100	$2,80 \times 10^{-06}$
	абамектин	$2,78 \times 10^{-08}$	866,6	$1,31 \times 10^{-03}$	90	$1,46 \times 10^{-05}$
фунгіциди	сірка	$7,35 \times 10^{-07}$	32,064	$1,29 \times 10^{-03}$	4850	$2,65 \times 10^{-07}$
	гідроокис міді	$7,50 \times 10^{-12}$	97,56	$4,00 \times 10^{-08}$	5000	$7,99 \times 10^{-12}$
	флуксапіроксад	$2,03 \times 10^{-11}$	381,31	$4,22 \times 10^{-07}$	5100	$8,27 \times 10^{-11}$
	дифеноконазол	$2,50 \times 10^{-10}$	406,3	$5,54 \times 10^{-06}$	2000	$2,77 \times 10^{-09}$
	крезоксим-метил	$1,73 \times 10^{-08}$	313,4	$2,95 \times 10^{-04}$	6100	$4,84 \times 10^{-08}$
гербіциди	гліфосат	$1,58 \times 10^{-08}$	228,2	$1,96 \times 10^{-04}$	644	$3,05 \times 10^{-07}$
	оксифлуорфен	$2,00 \times 10^{-07}$	361,7	$3,96 \times 10^{-03}$	22640	$1,75 \times 10^{-07}$
регулятор росту	1-метилциклопропен	$1,50 \times 10^{-13}$	54,09	$4,43 \times 10^{-10}$	5120	$8,65 \times 10^{-14}$

Примітки: 1. ТП – тиск пари при 25 °С, мм рт.ст.; 2. ММ – молекулярна маса ; 3. C_{20} – концентрація пестициду, якої максимально вдається досягти в повітрі (леткість) при температурі 20 °С, мг/м³; 4. ЛК₅₀ – середня смертельна концентрація пестициду в повітрі, мг/м³; 5. КМІО – коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння.

Оцінка отриманих результатів дозволила встановити клас небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34]. За критерієм КМІО досліджувані д.р. є малонебезпечними пестицидами (IV клас небезпечності).

6.2 Наукове обґрунтування орієнтовно безпечних рівнів впливу в повітрі робочої зони та в атмосферному повітрі нових діючих речовин – мілбемектину, етофенпроксу

Розрахунки проведені за рівнянням, запропонованим для пестицидів, що не відносяться до фосфор-, хлорорганічних сполук, карбаматів, тіо- і дитіокарбамати (рівняння 1-4). Ці рівняння базуються на розрахунку ОБРВ за величиною ЛД₅₀ при введенні мілбемектину в шлунок (X_1), ЛД₅₀ при нанесенні на шкіру (X_2) і коефіцієнті кумуляції (X_3). Для розрахунку величини ОБРВ етофенпроксу в повітрі робочої зони використані параметри його гострої токсичності при пероральному, дермальному і інгаляційному шляху надходження в організм, розрахункова Lim_{ch} . Обрано рівняння для пестицидів всіх груп, а також рівняння для органічних речовин, що володіють загальнотоксичною дією (табл. 6.2.1).

З огляду на наявні відомості про токсичність (II клас небезпечності по інгаляційній токсичності, III клас небезпечності за пероральною і IV клас за дермальною токсичністю, ДДД – 0,0003 мг / кг) і віддалені ефекти дії речовини (IV клас небезпечності за мутагенною і тератогенної активності, III клас по репродуктивній токсичності та ембріотоксичності, III клас по канцерогенності, можливий нейротоксичний та ендокриндизрапторний ефект), було введено додатковий коефіцієнт запасу 3, обґрунтована ОБРВ мілбемектину в повітрі робочої зони на рівні 0,1 мг/м³. Обґрунтована величина ОБРВ етофенпроксу в повітрі робочої зони на рівні 1,0 мг/м³.

При обґрунтуванні ОБРВ етофенпроксу і мілбемектину в атмосферному повітрі користувались рівняннями регресії (табл. 6.2.2.).

Таблиця 6.2.1

**Обґрунтування величин ОБРВ мілбементину та етофенпроксу в повітрі
робочої зони**

Рівняння регресії Обчислення	Величина ОБРВ, мг/м ³	
	мілбементин	етофенпрокс
$y = \exp(0,58 \ln x_1 - 4,51)$ $\exp(0,58 \ln 456 - 4,51)$	0,4	-
$y = \exp(0,47 \ln x_1 + 0,11 \ln x_2 - 4,66)$ $\exp(0,47 \ln 456 + 0,11 \ln 5000 - 4,66)$	0,4	-
$y = \exp(0,52 \ln x_1 + 0,1 x_3 - 4,91)$ $\exp(0,52 \ln 456 + 0,1 \cdot 5 - 4,91)$	0,3	-
$y = \exp(0,46 \ln x_1 + 0,06 \ln x_2 + 0,1 x_3 - 4,87)$ $y = \exp(0,46 \ln 456 + 0,06 \ln 5000 + 0,1 \cdot 5 - 4,87)$	0,4	-
$\lg \text{ОБРВ} = 0,58 \times \lg \text{ЛД}_{50\text{per os}} - 1,96$ $\lg \text{ОБРВ} = 0,58 \times \lg 2000 - 1,96 = (0,58 \times 3,3) - 1,96 =$ $1,91 - 1,96 = -0,05$	-	0,89
$\lg \text{ОБРВ} = 0,47 \times \lg \text{ЛД}_{50\text{per os}} + 0,11 \lg \text{ЛД}_{50\text{derm}} -$ $2,02$ $\text{ОБРВ} = 0,47 \times \lg 2000 + 0,11 \times \lg 2000 - 2,02 = (0,47$ $\times 3,3) + (0,11 \times 3,3) - 2,02 = 1,55 + 0,36 - 2,02 = -0,106$	-	0,78
ОБРВ = розрахунковий Lim_{ch} /коєф. запасу ОБРВ = $18,1^*/8^{**}$	-	>2,26
Середнє арифметичне значення ОБРВ	0,38	1,31
Середнє геометричне значення ОБРВ	0,37	1,19
Середнє гармонійне ОБРВ	0,37	1,05

Примітки: 1. * $\lg \text{Lim}_{\text{ch}} (\text{мг/м}^3) = 0,62 \times \lg \text{ЛК}_{50} (\text{мг/м}^3) - 1,08 = 0,62 \times \lg \text{ЛК}_{50} - 1,08 = (0,62 \times 3,8) - 1,08 = 2,34 - 1,08 = 1,26$; 2. ** При виборі коефіцієнту запасу виходили з відношення $\text{ЛК}_{50}/\text{Lim}_{\text{ch}}$ і КВЧ ($\text{ЛК}_{50}/\text{Lim}_{\text{ch}} = 5880/18,1 = 324,86$, що відповідає 4 балам, КВЧ = 2, що відповідає 2 балам. К.зап = $4 \times 2 = 8$).

Таблиця 6.2.2

Обґрунтування величин ОБРВ мілбементину та етофенпроксу в атмосферону повітрі

Рівняння регресії Обчислення	Величина ОБРВ, мг/м ³	
	¹ мілбементин	² етофенпрокс
lg ОБРВ = 0,58 lg ЛК ₅₀ (мг/л) – 1,6 ¹ lg ОБРВ = 0,58 lg 1,9 – 1,6 ² lg ОБРВ = 0,58 lg 5,88 – 1,6	0,24	0,45
ОБРВ = [0,110 + 0,0654√ГДКр.з. (мг/м ³)] ² ¹ ОБРВ = [0,110 + 0,0654√0,1] ² ² ОБРВ = [0,110 + 0,0654√1,0] ²	0,02	0,03
lg ОБРВ = –1,77 + 0,62 lg ГДКр.з. ¹ lg ОБРВ = –1,77 + 0,62 lg 0,1 ² lg ОБРВ = –1,77 + 0,62 lg 1,0	0,09	0,29
lg ОБРВ = –1,99 + 0,1 ГДКр.з. ¹ lg ОБРВ = –1,99 + 0,1×0,1 ² lg ОБРВ = –1,99 + 0,1×1,0	0,14	0,27
lg ОБРВ = –6,0 + 1,5 lg ЛД ₅₀ (мг/кг) ¹ lg ОБРВ = –6,0 + 1,5 lg 456 ² lg ОБРВ = –6,0 + 1,5 lg 2000	0,13	0,48
lg ОБРВ = –8,0 lg М.м. + 14,75 + К, де К = 3,0 ¹ lg ОБРВ = –8,0 lg 535,7 + 14,75 + 3 ² lg ОБРВ = –8,0 lg 323.31 + 14,75 + 3	0,02	0,14
lg ОБРВ = –0,7 + 1,7 lg ЛК ₅₀ (мг/л) – 0,8 lg ЛД ₅₀ ¹ lg ОБРВ = –0,7 + 1,7 lg 1,9 – 0,8 lg 456 ² lg ОБРВ = –0,7 + 1,7 lg 5,88 – 0,8 lg 2000	0,07	0,25
lg ОБРВ = 0,93 lg ЛД ₅₀ – 4,36 ¹ lg ОБРВ = 0,93 lg 456 – 4,36 ² lg ОБРВ = 0,93 lg 2000 – 4,36	0,15	0,41
lg ОБРВ = –1,88 + 0,02 lg ЛК ₅₀ (мг/л) ¹ lg ОБРВ = –1,88 + 0,02 lg 1,9 ² lg ОБРВ = –1,88 + 0,02 lg 5,88	0,15	0,27
lg ОБРВ = –1,74 + 0,625 lg ЛД ₅₀ (г/кг) ¹ lg ОБРВ = –1,74 + 0,625 lg 0,456 ² lg ОБРВ = –1,74 + 0,625 lg 2,000	0,14	0,34
Середнє арифметичне значення ОБРВ	0,115	0,29
Середнє геометричне значення ОБРВ	0,092	0,25

Середнє гармонійне ОБРВ	0,063	0,16
-------------------------	-------	------

З огляду на наявні відомості про токсичність мілбемектину (II клас небезпечності по інгаляційній токсичності, III клас небезпечності по пероральній і IV клас по дермальній токсичності, ДДД – 0,0003 мг/кг) і віддалені ефекти дії речовини (IV клас небезпечності за мутагенною і тератогенною активністю, III клас по репродуктивній токсичності та ембріотоксичності, III клас по канцерогенності, можливий нейротоксичний та ендокриндизрапторний ефект), комплексний підхід до гігієнічного нормування пестицидів в атмосферному повітрі, воді водойм і харчових продуктах (з повітрям має надійти не більше 10% від ДДН (0,18 мг/добу)), а також ДДД – 0,003 мг/кг вважаємо за доцільне при обґрунтуванні ОБРВ мілбемектину в атмосферному повітрі виходити з величини 0,001 мг/м³. При цьому значення міжсередовищного градієнту складе 100.

При такій величині ОБРВ надходження мілбемектину з атмосферним повітрям в організм людини складе 11% від допустимого добового надходження (ДДН).

З огляду на наявні відомості про токсичність етофенпроксу (IV клас небезпечності за пероральною і дермальною токсичністю, III клас небезпечності за інгаляційною токсичністю, ДДД – 0,003 мг/кг) і віддалені ефекти дії речовини (IV клас небезпечності за мутагенною активністю, III клас по репродуктивній і тератогенній токсичності та ембріотоксичності, III клас по канцерогенності, маловірогідність нейротоксичного ефекту), комплексний підхід до гігієнічного нормування пестицидів в атмосферному повітрі, воді водойм і харчових продуктах (з повітрям має надійти не більше 10% від ДДН (0,018 мг/добу)), а також ДДД – 0,003 мг/кг вважаємо за доцільне при обґрунтуванні ОБРВ етофенпроксу в атмосферному повітрі виходити з величини 0,0001 мг/м³. При цьому значення міжсередовищного градієнту складе 1000.

При такій величині ОБРВ надходження етофенпроксу з атмосферним повітрям в організм людини складе 16,7% від допустимого добового надходження. Відповідно до стандартизованих значень, наведених в «Керівництві з оцінки впливу на операторів, працівників, жителів і сторонніх осіб при оцінці ризику для засобів захисту рослин» [215], добовий об'єм дихання людини для різних вікових груп становить від 10,7 м³ до 13,8 м³ (в середньому 12,25 м³), і таким чином (0,018 мг/день : 12,25 м /день) безпечна концентрація етофенпроксу в атмосферному повітрі може бути запропонована на рівні 0,0015 мг/м³.

6.3 Дослідження умов праці під час застосування пестицидів на яблуневих садах та виноградниках та їх регламентація

Результати власних вимірів метеорологічних умов в період обробки яблуневих садів та виноградників представлені в таблиці 6.3.1. Результати визначення вмісту мілбемектину в пробах повітря та ґрунту представлені в таблиці 6.3.2-6.3.7.

В повітрі робочої зони заправника і тракториста, повітрі над обробленою ділянкою і в зоні можливого зносу після застосування препаратів Мілбенок, Требон і Корморан шляхом вентиляторного обприскування досліджуваних культур вміст мілбемектину (препарат Мілбенок), етофенпроксу (препарат Требон) і ацетаміприду, новалурону (препарат Корморан) був нижче межі кількісного визначення методу. Не виявлено перевищення медико-санітарних нормативів в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі (ОБРВ мілбемектину в повітрі робочої зони – 0,1 мг/м³; етофенпроксу – 1,0 мг/м³; ацетаміприду – 0,2 мг/м³, новалурону – 1,0 мг/м³; ОБРВ мілбемектину в атмосферному повітрі – 0,001 мг/м³; етофенпроксу – 0,0001 мг/м³; ацетаміприду – 0,003 мг/м³, новалурону – 0,01 мг/м³) (табл. 6.3.2).

Згідно з результатами натурного експерименту, представленими в таблиці 6.3.2, виходить, що в ґрунті через 3 і 7 діб після вентиляторної обробки препаратами Мілбенок, Требон і Корморан вміст мілбемектину,

етофенпроксу, ацетаміприду, новалурону не перевищував медико-санітарний норматив (ОДК мілбемектину в ґрунті – 0,2 мг/кг, етофенпроксу – 0,2 мг/кг, ацетаміприду – 0,1 мг/кг, новалурону – 0,1 мг/кг). При цьому, в повітрі робочої зони над ділянкою і в зоні можливого зносу препарату через 3 і 7 діб після обприскування концентрації мілбемектину не перевищували медико-санітарні нормативи (ОБРВ мілбемектину в атмосферному повітрі – 0,001 мг/м³, етофенпроксу – 0,0001 мг/м³, ацетаміприду – 0,003 мг/м³, новалурону – 0,01 мг/м³).

Таблиця 6.3.1.

Метеорологічні умови під час проведення робіт (n=3)

Препарат	Температура повітря в момент обробки, °С	Атмосферний тиск, мм рт.ст.	Відносна вологість, %	Швидкість руху повітря, м/с
Вентиляторне обприскування				
Мілбенок	20±1	745±13	45±3	1,3±0,2
Требон	15±0,5	745±10	65±1	1±0,1
Корморан	20±1	745±12	60±2	0,7±0,2
Лайфсул	22±2	750±10	65±4	1,3±0,4
Харвест Смарт	20±1	745±5	93±6	0,1±0,01
Протект	22±1	751±8	43±2	2,0±0,1
Блю Стар	19±0,6	748±3	60±1	0,15±0,4
Блокбастер	25±1	740±7	70±3	1,5±0,5
Серкадіс Плюс	22±1	740±10	50±1	1,4±0,3
Скай	24±0,3	735±4	60±5	1,8±0,1
Штангове обприскування (міжряддя)				
Гліфоголд	20±0,4	750±15	75±1	1,0±0,3
Зумер	20±1	750±10	60±1	2,5±0,1
Ранцеве обприскування				
Блю Стар	19±0,2	748±6	60±1	1,5±0,5
Турбо Престо	24±0,6	735±5	60±2	1,4±0,3
Сарапе	18±1	750±12	72±4	1,0±0,1

Примітка: результати власних вимірів на місті проведення досліджень.

Таблиця 6.3.2

Вміст мілбемектину, етофенпроксу, ацетаміприду і новалурону в пробах (вентиляторна обробка) (n=3)

Проба	Вміст мг/м ³ , мг/кг			
	Мілбенек	Требон	Корморан	
	мілбемектин	етофенпрокс	ацетаміприд	новалурон
День обробки				
Повітря зони дихання заправника (біля горловини баку)	н.в.	н.в.	<0,05*	<0,5*
Повітря зони дихання тракториста (в кабіні трактора)	н.в.	н.в.	<0,05*	<0,5*
Повітря робочої зони над ділянкою (в центрі) після обробки через 1 годину	н.в.	н.в.	<0,05*	<0,5*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	н.в.	н.в.	<0,0016*	<0,008*
Ґрунт обробленої ділянки (через 1 годину після обробки)	0,029±0,005	<0,02	0,032±0,006	<0,05*
3 доба після обробки				
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	н.в.	н.в.	<0,05*	<0,5*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	н.в.	н.в.	<0,0016*	<0,008*
Ґрунт обробленої ділянки	<0,02	н.в.	0,043±0,01	<0,05*
7 доба після обробки				
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	н.в.	н.в.	<0,05*	<0,5*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	н.в.	н.в.	<0,0016*	<0,008*
Ґрунт обробленої ділянки	<0,008	н.в.	0,028±0,004	<0,05*

Примітки: 1. «*» - нижче межі кількісного визначення в повітрі робочої зони: мілбемектину – 0,01 мг/м³, етофенпроксу – 0,01 мг/м³, ацетаміприду – 0,05 мг/м³, новалурону – 0,5 мг/м³, атмосферному повітрі: мілбемектину – 0,00016 мг/м³, етофенпроксу – 0,0001 мг/м³, ацетаміприду – 0,0016 мг/м³, новалурону – 0,008 мг/м³, ґрунті: мілбемектину – 0,02 мг/кг, етофенпроксу – 0,02 мг/кг, ацетаміприду – 0,02 мг/кг, новалурону – 0,05 мг/кг; 2. «н.в.» - нижче межі виявлення в повітрі робочої зони мілбемектину – 0,004 мг/м³, етофенпроксу – 0,003 мг/м³; атмосферному повітрі мілбемектину – 0,00006 мг/м³, етофенпроксу – 0,00003 мг/м³, ґрунті: мілбемектину – 0,008 мг/кг, етофенпроксу – 0,007 мг/кг.

Згідно з даними наведеними в табл. 6.3.3 виходить, що застосування для вентиляторної обробки яблуневих садів та виноградників препаратів Лайфсул, Протект, Блю Стар, Блокбастер не супроводжувалось надходженням д.р. сірки, спіродиклофену, міді, біфентрину в повітря робочої зони працівників під час приготування робочого розчину та під час безпосереднього виконання обробки. Не спостерігалось перевищення медико-санітарних нормативів в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі в день обробки, через 3 і 7 діб після обробки (ГДК сірки в повітрі робочої зони – 6,0 мг/м³; міді – 0,5 мг/м³, ОБРВ спіродиклофену – 0,2 мг/м³, біфентрину – 0,01 мг/м³, ОБРВ в атмосферному повітрі: сірки – 0,07 мг/м³, спіродиклофену – 0,0007 мг/м³, міді – 0,03 мг/м³ (максимально разова), 0,005 мг/м³ (середньодобова), біфентрину – 0,001 мг/м³).

Представлені в таблиці 6.3.3., свідчать, що в ґрунті через 1 годину, 3 і 7 діб після обробки вміст спіродиклофену, міді, біфентрину не перевищував затверджені медико-санітарні нормативів в ґрунті (ОДК в ґрунті спіродиклофену – 0,4 мг/кг, ГДК міді в ґрунті – 3,0 мг/кг). Водночас, в повітрі робочої зони над ділянкою і в зоні можливого зносу препарату через 3 і 7 діб після обробки концентрації спіродиклофену, міді, не перевищували медико-санітарні нормативи (ОБРВ спіродиклофену в атмосферному повітрі – 0,0007 мг/м³, міді – 0,03 мг/м³ (максимально разова), 0,005 мг/м³ (середньодобова), біфентрину – 0,001 мг/м³).

Із представлених в таблиці 6.3.4. результатів, в повітрі робочої зони заправника і тракториста, в повітрі в зоні проведення обробки і можливого зносу препарату вміст дифенконазолу у флуксапіроксаду (препарат Серкадіс Плюс), абамектину (препарат Сарапе), крезоксим-метилу (препарат Скай) був нижче межі кількісного визначення методу і не перевищував встановлені медико-санітарні нормативи (ОБРВ в повітрі робочої зони: дифенконазолу – 0,2 мг/м³, флуксапіроксаду – 0,7 мг/м³; абамектину – 0,04 мг/м³, крезоксим-метилу – 1,0 мг/м³; атмосферному повітрі: дифенконазолу – 0,001 мг/м³,

флуксапіроксаду – 0,01 мг/м³, абабектину – 0,0002 мг/м³, крезоксим-метилу – 0,05 мг/м³).

Як видно з представлених в табл. 6.3.4. даних виходить, що через 3 і 7 діб після обприскування препаратами Серкадіс Плюс, Сарапе та Скай, вміст дифенконазолу, флуксапіроксаду, абабектину та крезоксим-метилу не перевищував встановлених для цих діючих речовин медико-санітарних нормативів (ОДК в ґрунті дифенконазолу – 0,3 мг/кг, флуксапіроксаду – 0,3 мг/кг, абабектину – 0,3 мг/кг, крезоксим-метилу – 0,1 мг/кг). В той же час, в повітрі робочої зони на обробленою ділянкою і в зоні можливого зносу досліджуваних препаратів через 3 і 7 діб після обприскування концентрації досліджуваних д.р. не перевищували медико-санітарні нормативи (ОБРВ в атмосферному повітрі: дифенконазолу – 0,001 мг/м³, флуксапіроксаду – 0,01 мг/м³, абабектину – 0,0002 мг/м³, крезоксим-метилу – 0,05 мг/м³).

Виконання обробок гербіцидами міжрядь садів та виноградників препаратами Гліфоголд, Зумер не супроводжувалось надходженнями гліфосату і оксифлуорфену в повітря робочої зони. Вміст д.р. в повітрі обробленої ділянки був нижче межі кількісного визначення методу та не перевищував медико-санітарні нормативи (ГДК гліфосату в повітрі робочої зони – 1,0 мг/м³, оксифлуорфену – 0,1 мг/м³). При цьому в повітрі можливого зносу препаратів досліджувані д.р. не виявлено (табл. 6.3.5.).

Дослідження проб ґрунту показало, що вміст гліфосату та оксифлуорфену після обробок препаратами Гліфоголд та Зумер не перевищував встановлені медико-санітарні нормативи (ГДК гліфосату в ґрунті – 0,5 мг/кг, оксифлуорфену – 0,1 мг/кг).

Приведені дані свідчать про відсутність небезпеки забруднення досліджуваними д.р. об'єктів навколишнього середовища.

Таблиця 6.3.3

Вміст сірки, спіродиклофену, міді, біфентрину в пробах (вентиляторна обробка)) (n=3)

Проба	Вміст мг/м ³ , мг/кг			
	Лайфсул	Протект	Блю Стар	Блокбастер
	сірка	спіродиклофен	мідь	біфентрин
День обробки				
Повітря зони дихання заправника (біля горловини баку)	<1,0*	<0,01*	<0,004*	<0,001*
Повітря зони дихання тракториста (в кабіні трактора)	<1,0*	<0,01*	<0,004*	<0,001*
Повітря робочої зони над ділянкою (в центрі) після обробки через 1 годину	<1,0*	<0,01*	<0,004*	<0,001*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,05*	<0,00056*	<0,001*	<0,001*
Ґрунт обробленої ділянки (через 1 годину після обробки)	-	0,029±0,001	4,5±0,8	0,05±0,01
3 доба після обробки				
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	<1,0*	<0,01*	<0,004*	<0,001*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,05*	<0,00056*	<0,001*	<0,001*
Ґрунт обробленої ділянки	-	<0,02*	4,1±0,5	<0,05*
7 доба після обробки				
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	<1,0*	<0,01*	<0,004*	<0,001*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,05*	<0,00056*	<0,001*	<0,001*
Ґрунт обробленої ділянки	-	<0,02*	3,9±0,5	<0,05*

Примітки: 1. «*» - нижче межі кількісного визначення в повітрі робочої зони: сірки – 1,0 мг/м³; спіродиклофену – 0,01 мг/м³; міді – 0,004 мг/м³; біфентрину – 0,001 мг/м³, атмосферному повітрі: сірки – 0,05 мг/м³, спіродиклофену – 0,00056 мг/м³, міді – 0,001 мг/м³, біфентрину – 0,001 мг/м³, ґрунті: спіродиклофену — 0,02 мг/кг, міді – 0,1 мг/кг, біфентрину – 0,05 мг/кг; 2. в контрольних пробах вміст міді в ґрунті – 2,7-3,0 мг/кг.

Таблиця 6.3.4.

Вміст дифенконазолу, флуксапіроксаду, абабектину і крезоксим-метилу в пробах (вентиляторна обробка) (n=3)

Проба	Вміст, мг/м ³ , мг/кг			
	Серкадіс Плюс		Сарапе	Скай
	дифенконазол	флуксапіроксад	абабектин	крезоксим-метил
День обробки				
Повітря зони дихання заправника (біля горловини баку)	<0,1*	<0,25*	<0,01*	<0,5*
Повітря зони дихання тракториста (в кабіні трактора)	<0,1*	<0,25*	<0,01*	<0,5*
Повітря робочої зони над ділянкою (в центрі) після обробки через 1 годину	<0,1*	<0,25*	<0,01*	<0,5*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,0008*	<0,008*	<0,00016*	<0,025*
Ґрунт обробленої ділянки (через 1 годину після обробки)	-	-	<0,01*	0,065±0,010
3 доба після обробки				
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	<0,1*	<0,25*	<0,01*	<0,5*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,0008*	<0,008*	<0,00016*	<0,025*
Ґрунт обробленої ділянки	0,045±0,009	<0,1*	<0,01*	0,052±0,009
7 доба після обробки				
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	<0,1*	<0,25*	<0,01*	<0,5*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,0008*	<0,008*	<0,00016*	<0,025*
Ґрунт обробленої ділянки	0,040±0,005	<0,1*	<0,01*	<0,05*

Примітки: 1. «*» - нижче межі кількісного визначення в повітрі робочої зони: дифенконазолу – 0,1 мг/м³, флуксапіроксаду – 0,25 мг/м³; абабектину – 0,01 мг/м³, крезоксим-метилу – 0,5 мг/м³; атмосферному повітрі: дифенконазолу – 0,0008 мг/м³, флуксапіроксаду – 0,008 мг/м³, абабектину – 0,00016 мг/м³, крезоксим-метилу – 0,025 мг/м³, ґрунті: дифенконазолу – 0,02 мг/кг, флуксапіроксаду – 0,1 мг/кг, абабектину – 0,01 мг/кг, крезоксим-метилу – 0,05 мг/кг.

Таблиця 6.3.5.

Вміст гліфосату та оксифлуорфену в пробах (штангова обробка міжрядь) (n=3)

Проба	Вміст, мг/м ³ , мг/кг		
	Гліфоголд	Зумер	
	гліфосат	гліфосат	оксифлуорфен
День обробки			
Повітря зони дихання заправника (біля горловини баку)	< 0,25*	<0,25*	<0,06*
Повітря зони дихання тракториста (в кабіні трактора)	н.в.*	<0,25*	<0,06*
Повітря робочої зони над ділянкою (в центрі) після обробки через 1 годину	н.в.*	<0,25*	<0,06*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	н.в.*	<0,01*	<0,0008*
Ґрунт обробленої ділянки (через 1 годину після обробки)	2,1 ± 0,05	0,18±0,04	0,03±0,005
3 доба після обробки			
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	н.в.*	<0,25*	<0,06*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	н.в.*	<0,01*	<0,0008*
Ґрунт обробленої ділянки	1,15 ± 0,04	0,16±0,03	0,03±0,004
7 доба після обробки			
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	н.в.*	<0,25*	<0,06*
Повітря на відстані 500 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	н.в.*	<0,01*	<0,0008*
Ґрунт обробленої ділянки	0,5 ± 0,03	0,12±0,03	0,02±0,003
14 доба після обробки			
Ґрунт обробленої ділянки	-	0,1±0,02	0,01±0,003

Примітки: 1. «*» - нижче межі кількісного визначення в повітрі робочої зони: гліфосату – 0,25 мг/м³; оксифлуорфену – 0,06 мг/м³; в атмосферному повітрі: гліфосату – 0,01 мг/м³; оксифлуорфену – 0,0008 мг/м³; ґрунті: гліфосату – 0,05 мг/кг; оксифлуорфену – 0,002 мг/кг; 2. в пробах, відібраних до виконання робіт, діючі речовини не виявлено.

Після ранцевого обприскування препаратами Блю Стар і Турбо Престо вміст міді, клотіанідину, лямбда-цигалотрину в повітрі над обробленою ділянкою, в зоні можливого зносу препаратів був нижче встановлених медико-санітарних нормативів (ГДК міді в повітрі робочої зони – 0,5 мг/м³; атмосферному повітрі – 0,03 мг/м³ (максимально разова), 0,005 мг/м³ (середньодобова), ОБРВ в повітрі робочої зони: клотіанідину – 1,5 мг/м³, лямбда-цигалотрину – 0,1 мг/м³; ОБРВ в атмосферному повітрі: клотіанідину – 0,02 мг/м³, лямбда-цигалотрину – 0,001 мг/м³).

З даних, поданих у таблиці 6.3.6., випливає, що у ґрунті через 3 та 7 діб після обробки препаратом Блю Стар вміст міді перевищував медико-санітарний норматив (ГДК у ґрунті – 3,0 мг/кг). При цьому в повітрі робочої зони над ділянкою через 1 годину і 3 і 7 діб після обприскування концентрації міді не перевищували медико-санітарні нормативи. Враховуючи вміст міді у ґрунті через 3 та 7 діб після обприскування, величину ГДК ґрунтового пилу в повітрі робочої зони (6 мг/м³) та передбачуване її перевищення у 10 разів, концентрація міді, сорбована на пилових частках через 3 та 7 діб становитиме 0,00026 мг/м³ та 0,00024 мг/м³, відповідно і не перевищуватиме ОБРВ в атмосферному повітрі – 0,03 мг/м³ (максимально разова), 0,005 мг/м³ (середньодобова).

Результати вивчення вмісту 1-метилциклопропену після обробки яблук при зберіганні препаратом Харвест Сمارт показали, що у всі терміни дослідження д.р. не виявлена в повітрі робочої зони і її вміст не перевищував ОБРВ в повітрі робочої зони – 50 мг/м³ (табл. 6.3.7.).

Отримані результати свідчать про те, що повітряне середовище, після застосування препарату Харвест Смарт в складських приміщеннях, в достатньому ступені безпечно для працівників через 1 годину після завершення експозиції та провітрювання приміщення.

При внесенні препарату і виконанні робіт після завершення експозиції подразнюючої дії на шкіру і слизові оболонки очей працівників не виявлено. Скарг на погіршення самопочуття після роботи не було.

Таблиця 6.3.6.

Вміст міді, клотіанідину та лямбда-цигалотрину в пробах (ранцеве обприскування) (n=3)

Проба	Вміст, мг/м ³ , мг/кг			
	Блю Стар	Турбо Престо		Блокбастер
	мідь	клотіанідин	лямбда-цигалотрин	біфентрин
День обробки				
Повітря зони дихання оператора (біля горловини баку)	<0,25*	<0,1*	<0,05*	<0,001*
Повітря зони дихання оператора (під час обприскування)	<0,25*	<0,1*	<0,05*	<0,001*
Повітря робочої зони над ділянкою (в центрі) після обробки через 1 годину	<0,25*	<0,1*	<0,05*	<0,001*
Повітря на відстані 3 м, 10 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,001*	<0,01*	<0,001*	<0,001*
Ґрунт обробленої ділянки (через 1 годину після обробки)	4,9±0,7	0,045±0,008	<0,05*	0,054±0,011
3 доба після обробки				
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	<0,25*	<0,1*	<0,05*	<0,001*
Повітря на відстані 3 м, 10 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,001*	<0,01*	<0,001*	<0,001*
Ґрунт обробленої ділянки	4,4±0,7	0,029±0,005	<0,05*	<0,05*
7 доба після обробки				
Повітря робочої зони над обробленою ділянкою (в центрі)	<0,25*	<0,1*	<0,05*	<0,001*
Повітря на відстані 3 м, 10 м від краю ділянки (з підвітряного боку)	<0,001*	<0,01*	<0,001*	<0,001*
Ґрунт обробленої ділянки	4,0±0,5	0,024±0,005	<0,05*	<0,05*

Примітки: 1. «*» - нижче межі кількісного визначення в повітрі робочої зони: міді – 0,004 мг/м³; клотіанідину – 0,1 мг/м³, лямбда-цигалотрину – 0,05 мг/м³; біфентрину – 0,001 мг/м³; атмосферному повітрі: міді – 0,001 мг/м³, клотіанідину – 0,01 мг/м³, лямбда-цигалотрину – 0,001 мг/м³; біфентрину – 0,001 мг/м³; ґрунті: міді – 0,1 мг/кг, клотіанідину – 0,02 мг/кг, лямбда-цигалотрину – 0,05 мг/кг, біфентрину – 0,05 мг/кг; 2. в контрольних пробах вміст міді в ґрунті – 2,7-3,0 мг/кг.

Таблиця 6.3.7.

Вміст 1-метилциклопропену в повітрі) (n=3)

Проба	Доба дослідження	Вміст 1-метилциклопропену, мг/м ³
Повітря робочої зони в камері після завершення експозиції і провітрювання (через 30 хвилин)	День обробки	н.в.
Повітря робочої зони в камері	1	н.в.
Повітря робочої зони в камері	3	н.в.
Повітря робочої зони в камері	7	н.в.
Повітря робочої зони в камері	14	н.в.
Повітря робочої зони в камері	28	н.в.
Повітря робочої зони в камері	57	н.в.
Повітря робочої зони в камері	88	н.в.
Повітря робочої зони в камері	118	н.в.
Повітря робочої зони в камері	149	н.в.
Повітря робочої зони в камері	180	н.в.
Повітря робочої зони в камері	211	н.в.

Примітки: 1. н.в. – не виявлено, при межі виявлення 1-метилциклопропену – 2,0 мг/м³; 2. в пробах, відібраних до виконання робіт, 1-метилциклопропен не виявлено.

Результати вивчення вмісту досліджуваних д.р. в змивах з відкритих поверхонь шкіри і в нашивках зі спецодягу працівників наведено в таблицях 6.3.8-6.3.12.

Як видно з даних представлених в таблиці 6.3.8, в ході проведених досліджень не виявлено забруднення мілбемектином, етофенпроксом, ацетаміпридом, новалуроном відкритих шкірних покривів заправника і тракториста, які здійснювали обробку яблуневого саду, виноградників препаратами Мілбенек, Требон, Корморан. Проте, на рукавичках і на нашивках на спецодязі заправника виявлено вміст мілбемектину, етофенпроксу в кількості 0,001 мг, 0,0123 мг, відповідно.

Таблиця 6.3.8.

Вміст мілбемектину, етофенпроксу, ацетаміприду і новалурону в змивах з поверхні шкірних покривів і в нашивках на спецодязі працівників (вентиляторна обробка)

Об'єкт дослідження	Вміст							
	мг/дм ² поверхні				мг на всій поверхні			
	Мілбенок	Требон	Корморан		Мілбенок	Требон	Корморан	
	мілбемектин	етофенпрокс	ацетаміприд	новалурон	мілбемектин	етофенпрокс	ацетаміприд	новалурон
Змиви з поверхні**:								
Заправник:								
- обличчя і шия	—	—	—	—	<0,00005*	<0,00005*	<0,001*	<0,002*
- рукавички	—	—	—	—	0,001	0,0039	<0,001*	<0,002*
- кисті рук	—	—	—	—	<0,00005*	<0,00005*	<0,001*	<0,002*
Тракторист:								
- обличчя і шия	—	—	—	—	<0,00005*	<0,00005*	<0,001*	<0,002*
- кисті рук	—	—	—	—	<0,00005*	<0,00005*	<0,001*	<0,002*
Нашивки на спецодязі в ділянці:								
Заправник:								
- передпліччя,	<0,00005*	0,0038	<0,001*	<0,002*	—	—	—	—
- грудей	<0,00005*	0,0025	<0,001*	<0,002*	—	—	—	—
- спини,	<0,00005*	0,0008	<0,001*	<0,002*	—	—	—	—
- стегна	<0,00005*	0,0013	<0,001*	<0,002*	—	—	—	—
Тракторист:								
- передпліччя,	<0,00005*	<0,00005*	<0,001*	<0,002*	—	—	—	—
- грудей	<0,00005*	<0,00005*	<0,001*	<0,002*	—	—	—	—
- спини,	<0,00005*	<0,00005*	<0,001*	<0,002*	—	—	—	—
- стегна	<0,00005*	<0,00005*	<0,001*	<0,002*	—	—	—	—

Примітки: 1. «*» – нижче межі визначення в пробі (змиви, нашивки) мілбемектину, етофенпроксу – 0,00005 мг, ацетаміприду – 0,001 мг, новалурону – 0,002 мг; 2. ** – змиви відібрані зі всієї поверхні відкритих шкірних покривів працівників. Площа поверхні, дм²: обличчя – 6,5; шия – 2,6; кисті рук – 8,2.

Таблиця 6.3.9.

Вміст сірки, спіродиклофену, міді, біфентрину в змивах з поверхні шкірних покривів і в нашивках на спецодязі працівників (вентиляторна обробка)

Об'єкт дослідження	Вміст							
	мг/дм ² поверхні				мг на всій поверхні			
	Лайфсул	Протект	Блю Стар	Блокбастер	Лайфсул	Протект	Блю Стар	Блокбастер
	сірка	спіродиклофен	мідь	біфентрин	сірка	спіродиклофен	мідь	біфентрин
Змиви з поверхні**:								
Заправник:								
- обличчя і шия	–	–	–	–	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*
- рукавички	–	–	–	–	0,015	0,003	0,0045	<0,001*
- кисті рук	–	–	–	–	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*
Тракторист:								
- обличчя і шия	–	–	–	–	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*
- кисті рук	–	–	–	–	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*
Нашивки на спецодязі в ділянці:								
Заправник:								
- передпліччя,	<0,002*	0,002	<0,002*	<0,001*	–	–	–	–
- грудей	0,0047	<0,001*	<0,002*	<0,001*	–	–	–	–
- спини,	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	–	–	–	–
- стегна	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	–	–	–	–
Тракторист:								
- передпліччя,	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	–	–	–	–
- грудей	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	–	–	–	–
- спини,	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	–	–	–	–
- стегна	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	–	–	–	–

Примітки: 1. «*» – нижче межі визначення в пробі (змиви, нашивки) сірки, міді – 0,002 мг, спіродиклофену, біфентрину – 0,001 мг; 2. ** – змиви відібрані зі всієї поверхні відкритих шкірних покривів працівників. Площа поверхні, дм²: обличчя – 6,5; шия – 2,6; кисті рук – 8,2.

Таблиця 6.3.10.

Вміст дифенконазолу, флуксапіроксаду, абамектину і крезоксим-метилу в змивах з поверхні шкірних покривів і в нашивках на спецодязі працівників (вентиляторна обробка)

Об'єкт дослідження	Вміст							
	мг/дм ² поверхні				мг на всій поверхні			
	Серкадіс Плюс		Сарапе	Скай	Серкадіс Плюс		Сарапе	Скай
	дифено-коназол	флуксапіроксад	абамектин	крезоксим-метил	дифено-коназол	флуксапіроксад	абамектин	крезоксим-метил
Змиви з поверхні**:								
Заправник:								
- обличчя і шия	—	—	—	—	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*
- рукавички	—	—	—	—	<0,002*	<0,002*	0,0044	<0,001*
- кисті рук	—	—	—	—	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*
Тракторист:								
- обличчя і шия	—	—	—	—	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*
- кисті рук	—	—	—	—	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*
Нашивки на спецодязі в ділянці:								
Заправник:								
- передпліччя,	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- грудей	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- спини,	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- стегна	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
Тракторист:								
- передпліччя,	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- грудей	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- спини,	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- стегна	<0,002*	<0,002*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—

Примітки: 1. «*» – нижче межі визначення в пробі (змиви, нашивки) дифенконазол, флуксапіроксад, абамектин – 0,002 мг, крезоксим-метил – 0,001 мг; 2. ** – змиви відібрані зі всієї поверхні відкритих шкірних покривів працівників. Площа поверхні, дм²: обличчя – 6,5; шия – 2,6; кисті рук – 8,2.

Таблиця 6.3.11.

Вміст гліфосату та оксифлуорфену в змивах з поверхні шкірних покривів і в нашивках на спецодязі працівників (штангова обробка міжрядь)

Об'єкт дослідження	Вміст					
	мг/дм ² поверхні			мг на всій поверхні		
	Гліфоголд	Зумер		Гліфоголд	Зумер	
	гліфосат	гліфосат	оксифлуорфен	гліфосат	гліфосат	оксифлуорфен
Змиви з поверхні**:						
Заправник:						
- обличчя і шия	—	—	—	<0,002*	<0,002*	<0,002*
- рукавички	—	—	—	0,005	0,006	0,003
- кисті рук	—	—	—	<0,002*	<0,002*	<0,002*
Тракторист:						
- обличчя і шия	—	—	—	<0,002*	<0,002*	<0,002*
- кисті рук	—	—	—	<0,002*	<0,002*	<0,002*
Нашивки на спецодязі в ділянці:						
Заправник:						
- передпліччя,	<0,002*	<0,002*	<0,002*	—	—	—
- грудей	<0,002*	<0,002*	<0,002*	—	—	—
- спини,	<0,002*	<0,002*	<0,002*	—	—	—
- стегна	<0,002*	<0,002*	<0,002*	—	—	—
Тракторист:						
- передпліччя,	<0,002*	<0,002*	<0,002*	—	—	—
- грудей	<0,002*	<0,002*	<0,002*	—	—	—
- спини,	<0,002*	<0,002*	<0,002*	—	—	—
- стегна	<0,002*	<0,002*	<0,002*	—	—	—

Примітки: 1. «*» – нижче межі визначення в пробі (змиви, нашивки) гліфосату – 0,002 мг, оксифлуорфену – 0,002 мг;
 2. ** – змиви відібрані зі всієї поверхні відкритих шкірних покривів працівників. Площа поверхні, дм²: обличчя – 6,5; шия – 2,6; кисті рук – 8,2.

Таблиця 6.3.12.

Вміст міді, клотіанідину та лямбда-цигалотрину в змивах з поверхні шкірних покривів і в нашивках на спецодязі працівників (ранцеве обприскування)

Об'єкт дослідження	Вміст							
	мг/дм ² поверхні				мг на всій поверхні			
	Блю Стар	Турбо Престо		Блокбастер	Блю Стар	Турбо Престо		Блокбастер
	мідь	клотіанідин	лямбда-цигалотрин	біфентрин	мідь	клотіанідин	лямбда-цигалотрин	біфентрин
Змиви з поверхні**:								
Заправник:								
- обличчя і шия	—	—	—	—	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*
- рукавички	—	—	—	—	0,007	<0,001*	<0,002*	<0,001*
- кисті рук	—	—	—	—	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*
Тракторист:								
- обличчя і шия	—	—	—	—	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*
- кисті рук	—	—	—	—	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*
Нашивки на спецодязі в ділянці:								
Заправник:								
- передпліччя,	0,003	<0,001*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- грудей	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- спини,	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- стегна	0,0035	<0,001*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
Тракторист:								
- передпліччя,	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- грудей	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- спини,	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—
- стегна	<0,002*	<0,001*	<0,002*	<0,001*	—	—	—	—

Примітки: 1. «*» – нижче межі визначення в пробі (змиви, нашивки) міді, лямбда-цигалотрину – 0,002 мг, клотіанідину, біфентрину – 0,001 мг; 2. ** – змиви відібрані зі всієї поверхні відкритих шкірних покривів працівників. Площа поверхні, дм²: обличчя – 6,5; шия – 2,6; кисті рук – 8,2.

Виходячи із даних представлених в таблиці 6.3.9., в ході проведених натурних досліджень препаратів Лайфсул, Протект, БлюСтар, Блокбастер не виявлено забруднення сіркою, спіродиклофеном, міддю, біфентрином відкритих ділянок шкіри заправника і тракториста, які виконували обробку садів та виноградників. Слід відмітити, що було виявлено забруднення поверхні рукавичок і спецодягу заправника сіркою в кількості 0,0197 мг, спіродиклофеном – 0,005 мг, міддю – 0,0045 мг.

Згідно з даними наведеними в табл. 6.3.10. виявлено, що після застосування препаратів Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай не спостерігалось забруднення відкритих шкірних покривів осіб, задіяних при їх використанні. Було виявлено забруднення рукавичок заправника абамектином в кількості 0,0044 мг.

Після штангової обробки міжрядь садів та виноградників гербіцидами Гліфоголд та Зумер також не було виявлено забруднення відкритих ділянок шкіри персоналу (табл. 6.3.11.). Діючі речовини були виявлені на поверхні гумових рукавичок заправників, які були задіяні при приготуванні робочих розчинів вищезазначених препаратів перед обробкою. Виявлено гліфосат в кількості 0,005-0,006 мг і оксифлуорфен – 0,003 мг на поверхні рукавичок.

При дослідженні умов праці під час ранцевої обробки садів та виноградників препаратами Блю Стар, Турбо Престо не було забруднення д.р. пестицидів відкритих ділянок шкіри. Зареєстровано лише забруднення гумових рукавичок і спецодягу операторів міддю в кількості 0,01 мг.

Не дивлячись на це у працівників, які працювали з препаратами Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Протект, БлюСтар, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай для вентиляторної обробки садів та виноградників, Гліфоголд та Зумер – для штангової обробки міжрядь, Блю Стар, Турбо Престо – для ранцевої обробки не було виявлено погіршення самопочуття після закінчення робіт, а також не спостерігали подразнення слизових оболонок очей та шкіри персоналу (операторів, заправників та трактористів).

Дані, що наведено в таблицях 6.3.8-6.3.12, свідчать про те, що використання засобів індивідуального захисту надійно захищають працівників від впливу препаратів.

6.4 Оцінка потенційного ризику для персоналу, задіяного при застосуванні пестицидів для захисту яблуневих садів та виноградників

Оцінку потенційного ризику небезпечного впливу пестицидів на осіб, які виконували виробничі операції по приготуванню робочих розчинів та обробці яблуневих садів та виноградників виконували за даними порівняння експозиційних і допустимих доз при інгаляційному і перкутанному впливі (табл. 6.4.1, 6.4.2).

Порівняльний аналіз величин перкутанного, інгаляційного ризику у заправників і трактористів показав, що немає достовірних відмінностей за t -критерієм Стюдента ($p > 0,05$). Аналогічні результати отримали при аналізі частки перкутанного ризику, яка достовірно не відрізняється у заправників та трактористів ($p > 0,05$).

При застосуванні фунгіцидів в умовах агропромислового сектору перкутанний ризик для заправників і трактористів склав $0,057 \pm 0,032$, інгаляційний – $0,021 \pm 0,008$. При застосуванні інсектицидів величини ризику при перкутанному впливі становив $0,334 \pm 0,176$, інгаляційному – $0,017 \pm 0,004$ гербіцидів – перкутанному впливі $0,148 \pm 0,053$, інгаляційному – $0,070 \pm 0,018$. При застосуванні регулятора росту Харвест Сمارт, ймовірний лише інгаляційний вплив (величина потенційного ризику при інгаляційному надходженні – $0,013$).

Комплексний вплив (перкутанний і інгаляційний) досліджуваних інсектицидів становив $0,351 \pm 0,177$, фунгіцидів – $0,078 \pm 0,039$, гербіцидів – $0,218 \pm 0,068$, що не перевищує допустимий рівень. Частка перкутанного ризику для працівників при застосуванні інсектицидів становила $56,73 \pm 8,65$ %, фунгіцидів – $61,61 \pm 9,51$ %, гербіцидів – $63,67 \pm 4,82$ %.

Таблиця 6.4.1.

Величини потенційного ризику небезпечного впливу на працівників сільськогосподарської галузі пестицидів при їх застосування для захисту яблуневих садів та виноградників (в умовах агропромислового сектору)

Діюча речовина (препарат)	Працівник	КН		ІН		Частка перкутанного ризику, %
		перкутанний	інгальційний	комплексний	комбінований	
Інсектициди						
Мілбемектин (Мілбенок)	заправник	0,0004	0,0063	0,0066	-	6,49
	тракторист	0,0003	0,0125	0,0128	-	2,69
Етофенпрокс (Требон)	заправник	0,1170	0,0006	0,1176	-	99,47
	тракторист	0,0026	0,0013	0,0038	-	67,52
Ацетаміприд (Корморан)	заправник	0,0209	0,0156	0,0365	-	57,21
	тракторист	0,0208	0,0313	0,0520	-	39,96
Новалурон (Корморан)	заправник	0,0313	0,0312	0,0626	0,0991	50,07
	тракторист	0,0312	0,0625	0,0937	0,1257	33,28
Сірка (Лайфсул)	заправник	0,0055	0,0104	0,0159	-	34,43
	тракторист	0,0031	0,0208	0,0239	-	13,01
Спіродиклофен (Протект)	заправник	0,4738	0,0031	0,4769	-	99,34
	тракторист	0,4114	0,0063	0,4177	-	98,50
Біфентрин (Блокбастер)	заправник	0,0104	0,0063	0,0167	-	62,57
	тракторист	0,0103	0,0125	0,0229	-	45,39
Абамектин (Сарапе)	заправник	2,1257	0,0156	2,1413	-	99,27
	тракторист	2,0786	0,0313	2,1098	-	98,52
Фунгіциди						
Мідь (БлюСтар)	заправник	0,0064	0,0005	0,0069	-	92,73
	тракторист	0,0062	0,0010	0,0072	-	86,18
Крезоксим-метил (Скай)	заправник	0,0016	0,0016	0,0031	-	50,07
	тракторист	0,0015	0,0031	0,0047	-	33,28
Дифеноконазол (Серкадіс Плюс)	заправник	0,2057	0,0312	0,2369	-	86,81
	тракторист	0,2057	0,0625	0,2682	-	76,69
Флуксапіроксад (Серкадіс Плюс)	заправник	0,0157	0,0223	0,0379	0,2749	41,25
	тракторист	0,0156	0,0446	0,0602	0,3284	25,88
Гербіциди						
Гліфосат (Гліфоголд)	заправник	0,0652	0,0319	0,0971	-	67,18
	тракторист	0,0636	0,0638	0,1273	-	49,94
Гліфосат (Зумер)	заправник	0,0656	0,0319	0,0974	-	67,29
	тракторист	0,0636	0,0637	0,1274	-	49,94
Оксифлуорфен (Зумер)	заправник	0,3142	0,0765	0,3906	0,4881	80,42
	тракторист	0,3141	0,1530	0,4672	0,5945	67,25
Регулятор росту рослин						
1-МЦП (Харвест Смарт)	оператор	0,0000	0,0127	0,0127	-	-

В умовах приватних особистих господарств перкутанний ризик небезпечного впливу інсектицидів становив $0,0242 \pm 0,0233$, фунгіциду – $0,0047$, інгаляційного впливу інсектицидів – $0,0019 \pm 0,0016$, фунгіциду – $0,00001$.

Комплексний вплив інсектицидів склав $0,018 \pm 0,01$, фунгіциду – $0,0047$, і відповідно, не перевищували допустиму величину.

Частка перкутанного ризику у операторів, задіяних при застосуванні досліджуваних інсектицидів та фунгіцидів для обробки в умовах приватних господарств складала $71,9 \pm 13,9$ % і $99,64$ %, відповідно.

Таблиця 6.4.2.

Величини потенційного ризику небезпечного впливу на працівників сільськогосподарської галузі пестицидів при їх застосування для захисту яблуневих садів та виноградників (в умовах особистих приватних господарств)

Діюча речовина (препарат)	Працівник	КН		ІН		Частка перкутанного ризику, %
		перкутанний	інгаляційний	комплексний	комбінований	
Інсектициди						
Клотіанідін (Турбо Престо)	оператор	0,0009	0,0003	0,0012	-	77,08
Лямбда-цигалотрин (Турбо Престо)	оператор	0,0474	0,0035	0,0509	0,0520	93,08
Біфентрин (Блокбастер)	оператор	0,0002	0,0002	0,0004	-	45,52
Фунгіциди						
Мідь (БлюСтар)	оператор	0,0047	0,00001	0,0047	-	99,64

В цілому, отримані результати свідчать про те, що індекс небезпечності (ризик) осіб, задіяних при застосуванні досліджуваних інсектицидів, фунгіцидів та гербіцидів для захисту яблуневих садів і виноградників в агропромисловому секторів та приватних господарствах не перевищував допустиму величину (нижче 1).

6.5 Обґрунтування медико-санітарних нормативів безпечного застосування препаратів для захисту яблуневих садів та виноградників

На підставі виконаних натурних досліджень було виконано аналіз динаміки вмісту досліджуваних д.р. у ґрунті (рис. 6.5.1).

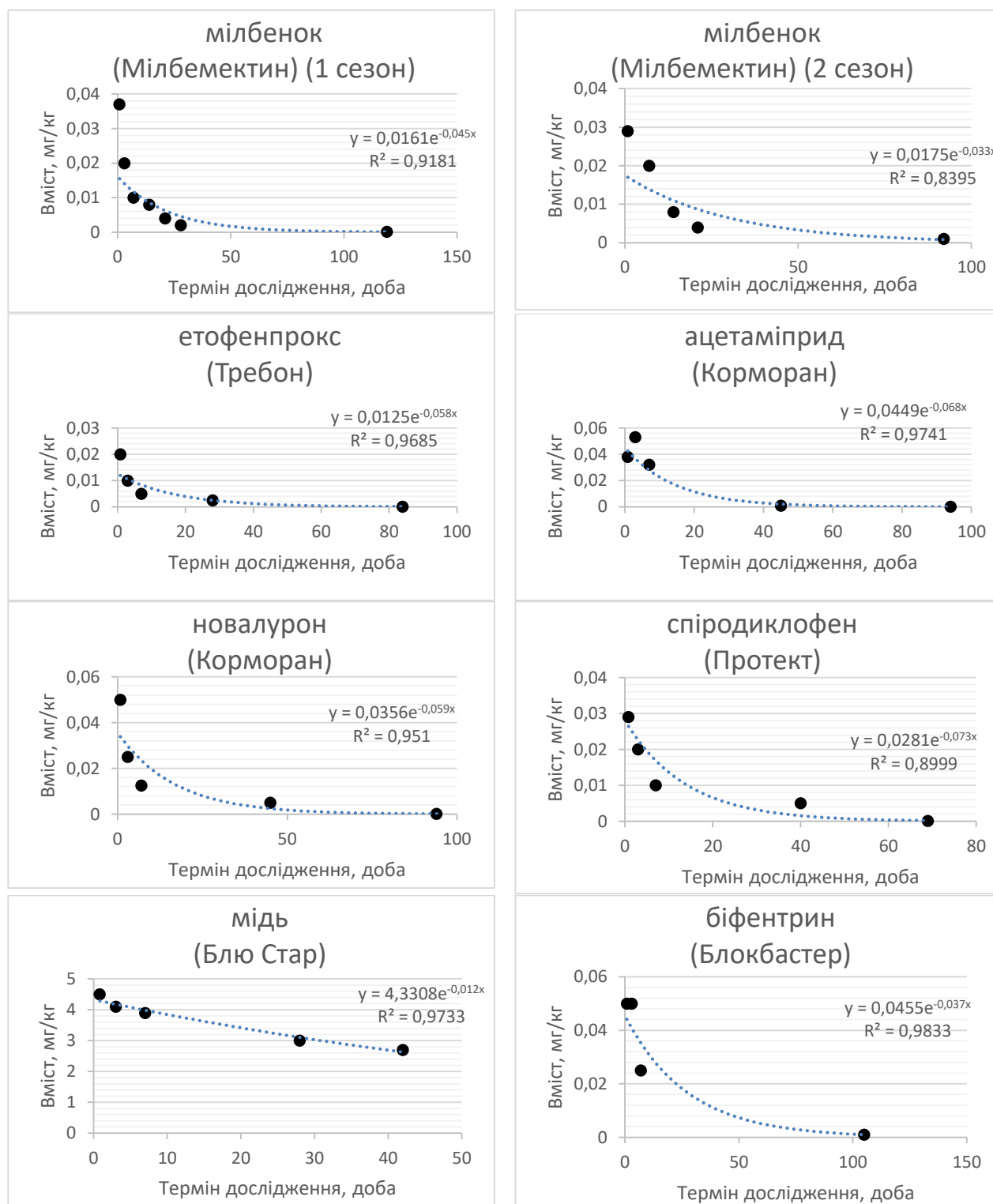


Рис. 6.5.1 (а) – Динаміка вмісту досліджуваних пестицидів у ґрунті, при їх застосуванні на яблунях та виноградниках в умовах АПС і ОПГ

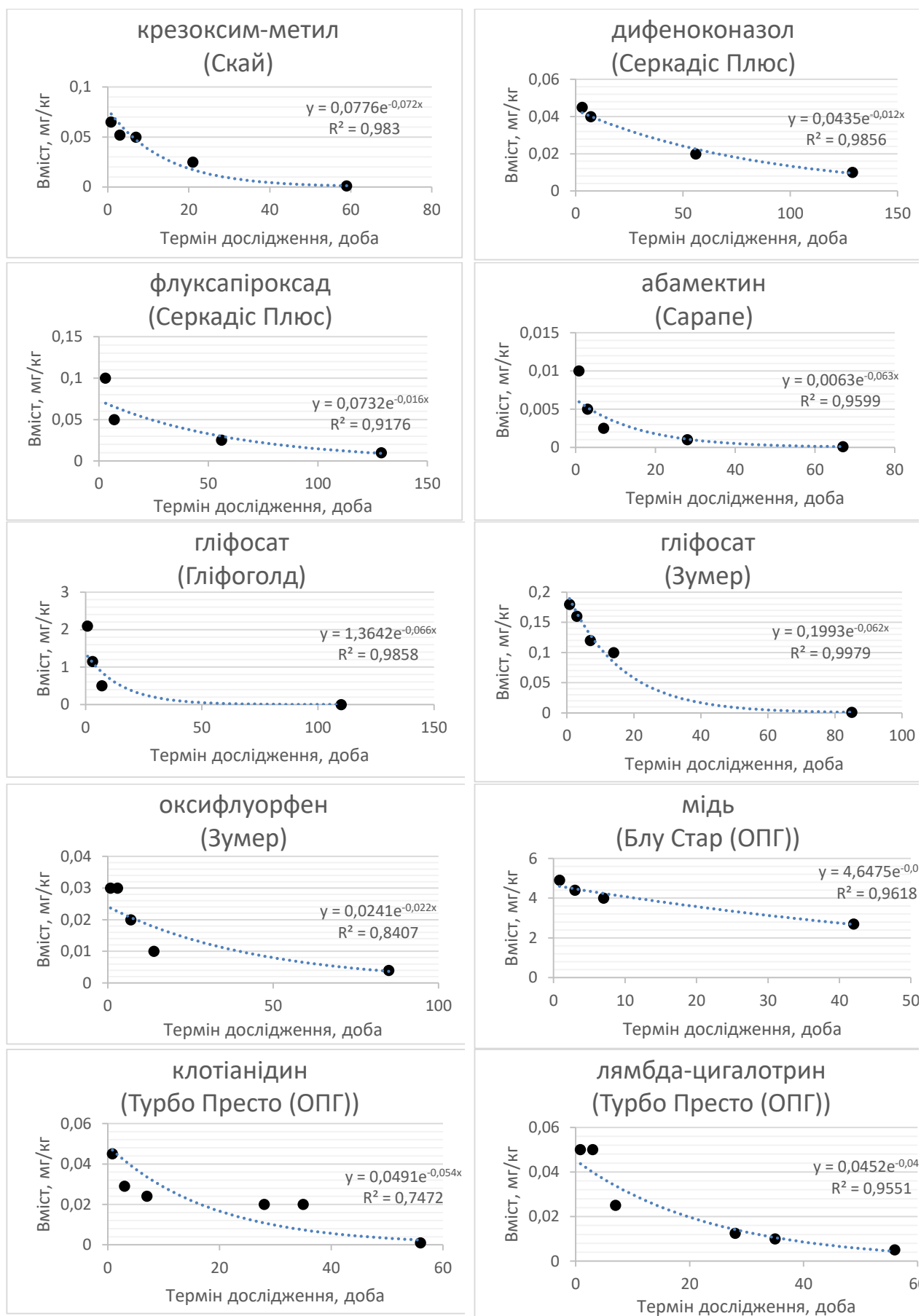


Рис. 6.5.1 (б) – Динаміка вмісту досліджуваних пестицидів у ґрунті, при їх застосуванні на яблунях та виноградниках в умовах АПС і ОПГ

У всіх випадках вміст залишкових кількостей досліджуваних д.р. на момент збору врожаю яблук і винограду був нижче медико-санітарних нормативів.

Математичне моделювання поведінки д.р. у ґрунті (табл. 6.5.1, 6.5.2), з урахуванням вмісту їх залишкових кількостей у ґрунті, дозволили встановити параметри стійкості досліджуваних пестицидів та встановити класи їх небезпечності за цим критерієм відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34].

Таблиця 6.5.1.

**Показники деградації досліджуваних пестицидів в ґрунті
(в умовах агропромислового сектору) (n=3)**

Діюча речовина (препарат)	Кінетичне рівняння	К (доба ⁻¹)	T ₅₀ (доба)	T ₉₅ (доба)	R ²
Інсектициди					
Мілбемектин (Мілбенок)	$y = 0,0161e^{-0,045x}$ $y = 0,0175e^{-0,033x}$	0,071±0,005	9,8±0,6	46,6±2,7	0,92 0,84
Етофенпрокс (Требон)	$y = 0,0125e^{-0,058x}$	0,038±0,011	20,7±4,4	90,1±19,3	0,97
Ацетаміприд (Корморан)	$y = 0,0449e^{-0,068x}$	0,061±0,006	11,7±1,4	50,7±6,1	0,97
Новалурон (Корморан)	$y = 0,0356e^{-0,059x}$	0,019±0,001	35,7±1,2	155,5±5,4	0,95
Спіродиклофен (Протект)	$y = 0,0281e^{-0,073x}$	0,073±0,001	9,5±0,02	41,3±0,08	0,90
Біфентрин (Блокбастер)	$y = 0,0455e^{-0,037x}$	0,037±0,001	18,9±0,2	82,3±0,9	0,98
Абамектин (Сарапе)	$y = 0,0063e^{-0,063x}$	0,062±0,001	11,2±0,1	48,5±0,4	0,96
Фунгіциди					
Мідь (БлюСтар)	$y = 4,3308e^{-0,012x}$	0,012±0,002	65,4±15,2	284,3±65,9	0,97
Крезоксим-метил (Скай)	$y = 0,0776e^{-0,072x}$	0,072±0,001	9,7±0,2	42,0±0,8	0,98
Дифеноконазол (Серкадіс Плюс)	$y = 0,0435e^{-0,012x}$	0,012±0,001	59,6±4,2	259,0±18,3	0,99
Флуксапіроксад (Серкадіс Плюс)	$y = 0,0732e^{-0,016x}$	0,013±0,002	57,7±10,1	251,6±43,9	0,92
Гербіциди					
Гліфосат (Зумер Гліфоголд)	$y = 1,3642e^{-0,066x}$ $y = 0,1993e^{-0,062x}$	0,050±0,005	14,6±1,6	63,6±7,1	0,99 0,99
Оксифлуорфен (Зумер)	$y = 0,0241e^{-0,022x}$	0,021±0,001	32,8±1,1	142,6±4,7	0,84

Таблиця 6.5.2.

**Показники деградації досліджуваних пестицидів в ґрунті
(в умовах особистих приватних господарств) (n=3)**

Діюча речовина (препарат)	Кінетичне рівняння	К (доба ⁻¹)	T ₅₀ (доба)	T ₉₅ (доба)	R ²
Інсектициди					
Клотіанідін (Турбо Престо)	$y = 0,0491e^{-0,054x}$	0,011±0,003	71,9±18,1	312,7±78,7	0,74
Лямбда-цигалотрин (Турбо Престо)	$y = 0,0452e^{-0,041x}$	0,040±0,001	17,3±0,3	75,1,2±1,5	0,96
Біфентрин (Блокбастер)	$y = 0,0465e^{-0,035x}$	0,035±0,001	19,77±0,2	85,71±1,0	0,86
Фунгіциди					
Мідь (БлюСтар)	$y = 4,6475e^{-0,013x}$	0,013±0,002	56,5±9,9	245,5±43,4	0,96

Математичне моделювання поведінки досліджуваних пестицидів, при їх застосуванні для захисту яблуневих садів та виноградників, показали, що процеси деградації пестицидів підкоряються експоненційній залежності і мають достовірну залежність. Значення R² (коефіцієнту детермінації) в діапазоні від 0,74 до 0,99, що вказує на достовірну залежність між обраними перемінними і обрана експоненційна модель є обраною коректно при моделюванні результатів динаміки вмісту досліджуваних пестицидів.

За критерієм стабільність у ґрунті (T₅₀) мілбемектин, спіродиклофен було віднесено до IV класу небезпечності (малонебезпечні), новалурон, мідь, дифеноконазол, флуксапіроксад, клотіанідін та оксифлуорфен – до II класу небезпечності (небезпечні), усі інші д.р. – до III класу небезпечності (помірно небезпечні) відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34].

Отримані дані щодо поведінки досліджуваних пестицидів в ґрунті та повітрі, а також впливу д.р. препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Протект, Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай на працівників під час обробки яблуневих садів та виноградників (при вентиляторній обробці), препаратів Гліфоголд та Зумер (при штанговій обробці міжрядь) дозволяють рекомендувати в якості строків виходу працівників на оброблені площі для

виконання механізованих робіт – 3 доби, ручних робіт – 7 діб; препарату Блю Стар під час вентиляторної і ранцевої обробки – строки виходу працівників на оброблені площі для виконання механізованих робіт – 1 доба, ручних робіт – 3 доби.

Після застосування препаратів Блокбастер, Турбо Престо рекомендовано в якості строків виходу працівників на оброблені площі для виконання механізованих робіт – 4 доби, ручних робіт – 10 діб.

При застосуванні препарату Харвест Сمارт в складських приміщеннях повітряне середовище в достатній мірі безпечно через 1 годину, після завершення експозиції та провітрювання приміщення. Рекомендовано після застосування препарату Харвест Смарт допуск людей в складські приміщення можливий через 24 години після завершення експозиції і провітрювання приміщення.

Висновки до розділу 6

1. Обґрунтовано величини орієнтовно безпечних рівні впливу (ОБРВ) мілбемектину в повітрі робочої зони на рівні $0,1 \text{ мг/м}^3$, етофенпроксу - $1,0 \text{ мг/м}^3$; величини ОБРВ в атмосферному повітрі мілбемектину - $0,001 \text{ мг/м}^3$, етофенпроксу – $0,002 \text{ мг/м}^3$. Надходження мілбемектину з атмосферним повітрям в організм людини складе 11% від допустимого добового надходження (ДДН), етофенпроксу – 0,7 % ДДН.

2. Досліджено виробничі умови під час приготування робочих розчинів та використання для обприскування яблуневих садів і виноградників препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Протект, Блю Стар, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай (вентиляторна обробка), Гліфоголд, Зумер (штангова обробка міжрядь), Блю Стар, Турбо Престо (ранцева обробка), Харвест Смарт (обробка при зберіганні яблук в складських приміщеннях) та встановлено, що в реальних умовах проведення обробок не спостерігається перевищення медико-санітарних нормативів в ґрунті, повітрі

робочої зони і атмосферному повітрі поблизу обробленої ділянки і не відбувається погіршення умов праці.

3. Встановлено, що індекс небезпечності (ризик) осіб, задіяних при застосуванні досліджуваних інсектицидів, фунгіцидів та гербіцидів для захисту яблуневих садів і виноградників в агропромисловому секторі та приватних господарствах не перевищував допустиму величину (нижче 1).

4. Доведено, що за критерієм небезпечності – стабільність у ґрунті (T_{50}) спіродиклофен, мілбемектин було віднесено до IV класу небезпечності (малонебезпечні), новалурон, мідь, дифенконазол, флуксапіроксад, клотіанідін та оксифлуорфен – до II класу небезпечності (небезпечні), інші д.р. (етофенпрокс, ацетаміпрід, біфентрин, абабектин, гліфосат, лямбда-цигалотрин) – до III класу небезпечності (помірно небезпечні) відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98.

5. Обґрунтовано 46 медико-санітарних нормативів безпечного застосування досліджуваних пестицидів (строки виходу на оброблені ділянки для виконання ручних / механізованих робіт): для препаратів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Протект, Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай, Гліфоголд, Зумер – 3/7 діб, БлюСтар – 1/3 доби, Блокбастер, Турбо Престо – 4/10 діб.

Отримані результати опубліковано в [67, 71] та висвітлено на [31, 33, 68, 69, 70, 73].

РОЗДІЛ 7

ОЦІНКА РИЗИКУ ДЛЯ НАСЕЛЕННЯ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ
ПЕСТИЦИДІВ НА ЯБЛУНЯХ ТА ВИНОГРАДНИКАХ**7.1 Оцінка ризику для населення при споживанні контамінованої
води поверхневих і підземних джерел**

Одним із шляхів попередження негативного впливу пестицидів є оцінка ризику для населення шляхом аналізу результатів натурних досліджень, їх фізико-хімічних і токсикологічних властивостей.

Результати натурних досліджень вмісту д.р. у ґрунті та математичне моделювання їх поведінки у ґрунті в ґрунтово-кліматичних умовах України дозволили на наступному етапі визначити ризик для населення при споживанні води поверхневих та підземних джерел за моделями розробленими фахівцями ІГЕ НМУ [9, 29, 30, 285].

Згідно рекомендацій ЄС був розрахований критерій SCI-GROW (скринінг концентрації пестицидів в ґрунтових водах), який в подальшому був використаний для оцінки ризику для населення (табл. 7.1.1-7.1.2) [29, 285].

Оцінку ризику для населення при споживанні води після застосування препарату на основі сірки (Лайфсул) не проводили, оскільки дана речовина є природним компонентом навколишнього середовища і не нормується. Також не виконували оцінку ризику для населення після застосування препарату на основі 1-МЦП (Харвест Сمارт) враховуючи специфіку технології його застосування. Даний препарат використовується в складських приміщеннях і обробка здійснюється в закритому контурі, що виключає його надходження в повітря, ґрунту, а відповідно і у воді та не потребує оцінки ризику з позиції водної безпеки.

Величини SCI-GROW при застосуванні інсектицидів в агропромисловому секторі складала $4,60 \times 10^{-04}$ - $5,29 \times 10^{-03}$, фунгіцидів – $3,90 \times 10^{-03}$ - $4,29 \times 10^{-01}$, гербіцидів – $6,60 \times 10^{-04}$ - $8,14 \times 10^{-01}$ (табл. 7.1.1).

Таблиця 7.1.1.

Результати визначення скринінг концентрацій пестицидів в ґрунтових водах (SCI-GROW) і оцінки ризику несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення при споживанні ґрунтових вод (P) (агропромисловий сектор)

Діюча речовина (препарат)	SCI-GROW, мкг/л	ММДНВ, мкг/добу	ДДНВ мкг/добу	P
Інсектициди				
Мілбемектин (Мілбенок)	$4,46 \times 10^{-04}$	$4,01 \times 10^{-05}$	360	$1,21 \times 10^{-07}$
Етофенпрокс (Требон)	$2,58 \times 10^{-03}$	$3,34 \times 10^{-03}$	36	$9,27 \times 10^{-05}$
Ацетаміприд (Корморан)	$5,29 \times 10^{-03}$	$2,03 \times 10^{-03}$	120	$1,69 \times 10^{-05}$
Новалурон (Корморан)	$9,53 \times 10^{-04}$	$4,57 \times 10^{-04}$	120	$3,81 \times 10^{-06}$
Спіродиклофен (Протект)	$1,73 \times 10^{-03}$	$1,49 \times 10^{-03}$	12	$1,25 \times 10^{-04}$
Біфентрин (Блокбастер)	$6,00 \times 10^{-04}$	$1,80 \times 10^{-04}$	240	$7,50 \times 10^{-07}$
Абамектин (Сарапе)	$5,67 \times 10^{-04}$	$1,38 \times 10^{-04}$	2,4	$5,74 \times 10^{-05}$
Фунгіциди				
Мідь (БлюСтар)	$4,29 \times 10^{-01}$	$0,79 \times 10^{-01}$	600	$1,32 \times 10^{-02}$
Крезоксим-метил (Скай)	$7,13 \times 10^{-03}$	$6,42 \times 10^{-03}$	1200	$5,35 \times 10^{-06}$
Дифенконазол (Серкадіс Плюс)	$3,90 \times 10^{-03}$	$2,63 \times 10^{-03}$	24	$1,10 \times 10^{-04}$
Флуксапіроксад (Серкадіс Плюс)	$3,01 \times 10^{-02}$	$3,05 \times 10^{-02}$	240	$1,27 \times 10^{-04}$
Гербициди				
Гліфосат (Гліфоголд)	$7,07 \times 10^{-02}$	$8,14 \times 10^{-01}$	120	$6,79 \times 10^{-03}$
Гліфосат (Зумер)	$2,65 \times 10^{-02}$	$1,53 \times 10^{-01}$	120	$1,27 \times 10^{-03}$
Оксифлуорфен (Зумер)	$6,60 \times 10^{-04}$	$2,97 \times 10^{-04}$	36	$8,25 \times 10^{-06}$

При застосуванні інсектицидів в умовах особистих підсобних господарств величини SCI-GROW складали $4,80 \times 10^{-04}$ - $1,18 \times 10^{-01}$, фунгіциду - $6,44 \times 10^{-01}$ (табл. 7.1.2.).

Таблиця 7.1.2.

Результати визначення скринінг концентрацій пестицидів в ґрунтових водах (SCI-GROW) і оцінки ризику несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення при споживанні ґрунтових вод (P) (особисті підсобні господарства)

Діюча речовина (препарат)	SCI-GROW, мкг/л	ММДНВ, мкг/добу	ДДНВ мкг/добу	P
Інсектициди				
Клотіанідін (Турбо Престо)	$1,18 \times 10^{-01}$	$5,66 \times 10^{-02}$	600	$9,44 \times 10^{-05}$
Лямбда-цигалотрин (Турбо Престо)	$4,80 \times 10^{-04}$	$1,15 \times 10^{-04}$	600	$1,92 \times 10^{-07}$
Біфентрин (Блокбастер)	$6,00 \times 10^{-04}$	$1,80 \times 10^{-04}$	240	$7,50 \times 10^{-07}$
Фунгіциди				
Мідь (БлюСтар)	$6,44 \times 10^{-01}$	$1,79 \times 10^{+01}$	600	$2,98 \times 10^{-02}$

Оцінка ризику несприятливого впливу досліджуваних пестицидів на здоров'я населення при їх споживанні ґрунтових вод (P) виконана шляхом співставлення максимально можливого добового надходження пестициду з водою (ММДНВ) та допустимого добового надходження пестициду з водою (ДДНВ).

Величини ризику для досліджуваних інсектицидів, при їх використанні для захисту яблуневих садів та виноградників в агропромисловому комплексі склали $1,21 \times 10^{-07}$ - $1,25 \times 10^{-04}$, фунгіцидів – $5,35 \times 10^{-06}$ - $1,32 \times 10^{-02}$, гербіцидів – $8,25 \times 10^{-06}$ - $6,79 \times 10^{-03}$. В умовах особистих підсобних господарств величини ризику для інсектицидів склали – $1,92 \times 10^{-07}$ - $9,44 \times 10^{-05}$, фунгіциду – $2,98 \times 10^{-02}$.

Аналіз отриманих результатів, отриманих після виконання натурних досліджень пестицидів в умовах агропромислового комплексу та особистих

підсобних господарств в яблуневих садах та виноградниках, показав, що величини ризику (P) склали менше 1, а отже ризик був допустимим.

Відомо, що серед основних антропогенних забруднювачів води водою є пестициди, які можуть становити потенційний ризик для здоров'я населення, що споживає контаміновану воду [78, 239].

Враховуючи той факт, що для питних потреб можуть бути використані як підземні, так і поверхневі джерела води було здійснено оцінку ризику для населення при споживанні контамінованих ґрунтових та поверхневих вод досліджуваними пестицидами згідно рекомендацій [9, 30].

Оцінку ризику визначали за індексом потенційного забруднення ґрунтових та поверхневих вод ($LEACH_{mod}$), який дозволяє оцінити ймовірність забруднення ґрунтових і поверхневих вод, в які можуть вимиватись пестициди з поверхневим стоком. Показник $LEACH_{mod}$ враховує розчинність речовини у воді, T_{50} пестициду в ґрунті та K_{oc} .

Для оцінки ризику крім показника $LEACH_{mod}$, враховували T_{50} у воді та ДДД досліджуваних д.р. Кожний критерій оцінювали та переводили в бали, після чого розраховували ІПНВ (інтегральний показник небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду), що дозволило визначити клас небезпечності (табл. 7.1.3-7.1.4).

Проведені розрахунки показали (табл. 7.1.3.), що фунгіциди на основі мілбемектину, новалурону, інектициди на основі крезоксим-метилу є малонебезпечними (4 клас), фунгіциди етофенпроксу, спіродиклофену, біфентрину, абамектину, фунгіцидів на основі міді, флуксапіроксаду, гербіцидів – гліфосату, оксифлуорфену – є помірно небезпечними (3 клас).

Таблиця 7.1.3.

Оцінка небезпечності пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, при їх надходженні в підземні та поверхневі води (агропромисловий комплекс)

Діюча речовина (Препарат)	LEACH	Бали	T ₅₀ водна фаза, діб	Бали	ДДД, мг/кг	Бали	Σ ІПНВ	Клас небезпечності				
								4	3	2	1Б	1А
								мало- небезпечні 3-4 бали	помірно небезпечні 5-6 балів	небезпечні 7-8 балів	високо небезпечні 9-10 балів	надзвичайно небезпечні 11-12 балів
Інсектициди												
Мілбемектин (Мілбенок)	5,74×10 ⁻⁰⁵	1	2	1	0,03	1	3					
Етофенпрокс (Требон)	2,62×10 ⁻⁰⁵	1	5,7	2	0,003	3	6					
Ацетаміприд (Корморан)	1,73×10 ⁺⁰²	4	4,7	1	0,01	2	7					
Новалурон (Корморан)	1,12×10 ⁻⁰⁵	1	0,95	1	0,01	2	4					
Спіродиклофен (Протект)	1,53×10 ⁻⁰⁵	1	0,7	1	0,001	4	6					
Біфентрин (Блокбастер)	7,99×10 ⁻⁰⁸	1	8,0	2	0,02	2	5					
Абамектин (Сарапе)	3,38×10 ⁻⁰⁵	1	2,4	1	0,0002	4	6					

Продовження табл. 7.1.3.

Діюча речовина (Препарат)	LEACH	Бали	T ₅₀ , діб	Бали	ДДД, мг/кг	Бали	Σ ПНВ	Клас небезпечності				
								4	3	2	1Б	1А
								мало- небезпечні	помірно небезпечні	небезпечні	високо небезпечні	надзвичайно небезпечні
								3-4 бали	5-6 балів	7-8 балів	9-10 балів	11-12 балів
Фунгіциди												
Мідь (БлюСтар)	7,78×10 ⁻⁰²	2	30,0	3	0,05	1	6					
Крезоксим-метил (Скай)	6,30×10 ⁻⁰²	2	0,85	1	0,1	1	4					
Дифеноконазол (Серкадіс Плюс)	2,54×10 ⁻⁰¹	3	2,8	1	0,002	4	8					
Флуксапіроксад (Серкадіс Плюс)	2,73×10 ⁻⁰¹	3	4,4	1	0,02	2	6					
Гербіциди												
Гліфосат (Гліфоголд)	1,03×10 ⁺⁰³	1	9,9	2	0,01	2	5					
Гліфосат (Зумер)	1,03×10 ⁺⁰³	1	9,9	2	0,01	2	5					
Оксифлуорфен (Зумер)	5,03×10 ⁻⁰⁴	1	5,0	1	0,003	3	5					

Примітки: 1. LEACH – індекс потенційного забруднення ґрунтових та поверхневих вод; 2. T₅₀ – період напівруйнування пестициду у воді (водна фаза); 3. ДДД – допустима добова доза; 4. ПНВ – інтегральний показник небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду.

Таблиця 7.1.4.

Оцінка небезпечності пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, при їх надходженні в підземні та поверхневі води (особисті підсобні господарства)

Діюча речовина (препарат)	LEACH	Бали	T ₅₀ водна фаза, діб	Бали	ДДД, мг/кг	Бали	Σ ІПНВ	Клас небезпечності				
								4	3	2	1Б	1А
								мало- небезпечні	помірно небезпечні	небезпечні	високо небезпечні	надзвичайно небезпечні
								3-4 бали	5-6 балів	7-8 балів	9-10 балів	11-12 балів
Інсектициди												
Клотіанідін (Турбо Престо)	1,91×10 ⁺⁰²	4	40,3	4	0,08	1	9					
Лямбда- цигалотрин (Турбо Престо)	3,05×10 ⁻⁰⁷	1	0,24	1	0,003	3	5					
Біфентрин (Блокбастер)	8,36×10 ⁻⁰⁸	1	8,0	2	0,02	2	5					
Фунгіциди												
Мідь (БлюСтар)	6,72×10 ⁻⁰²	2	30,0	3	0,05	1	6					

Примітки: 1. LEACH – індекс потенційного забруднення ґрунтових та поверхневих вод; 2. T₅₀ – період напівруйнування пестициду у воді (водна фаза); 3. ДДД – допустима добова доза; 4. ІПНВ – інтегральний показник небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду.

До небезпечних пестицидів належать інсектициди на основі ацетаміприду, фунгіцидів на основі дифеноконазолу (2 клас небезпечності) при їх застосування в агропромисловому секторі для захисту яблуневих садів та виноградників.

Оцінка небезпечності пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, при їх надходженні в підземні та поверхневі води, при їх застосуванні в особистих підсобних господарствах (табл. 7.1.4.) показала, що інсектициди на основі лямбда-цигалотрину, біфентрину та фунгіциду на основі міді належать до помірно небезпечних (3 клас) , інсектициду на основі клотіанідину – високо небезпечних (1Б клас).

7.2 Оцінка ризику для населення при споживання яблук та винограду, вирощених при застосування досліджуваних пестицидів

Оцінка ризику для населення була проведена також з позиції харчової безпеки. Оцінка ризику виконана згідно рекомендацій фахівців ІНЕ НМУ імені О.О. Богомольця [6, 179]. Використані декілька моделей, які передбачають співставлення можливого надходження пестициду із харчовими продуктами (яблука, виноград) (МДНПП) з допустимим надходженням з харчовими продуктами (ДДНП), відповідно до вимог комплексного гігієнічного нормування (табл. 7.2.1.-7.2.2).

Інтегральну оцінку потенційної небезпеки впливу д.р. пестицидів на організм людини при вживанні контамінованої сільськогосподарської продукції (яблук та винограду) здійснено з урахуванням допустимої добової дози, середньодобового споживання продукту та періоду напівруйнування у вегетуючих сільськогосподарських рослинах (табл. 7.2.3-7.2.4). Оцінювали інтегральний показник небезпечності досліджуваних пестицидів при потраплянні в організм людини з яблуками та виноградом згідно класу небезпечності за сумою балів.

Таблиця 7.2.1.

Оцінки ризику несприятливого впливу пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, на здоров'я людини при споживанні сільськогосподарської продукції, вирощеної при їх застосуванні (агропромисловий сектор)

Препарат	Діюча речовина	культура	ДДД	МДР АПС	Добове споживання продукту	Σ			
						МДНПП	МДНПП	ДДН	ДДНП
Інсектициди									
Мілбемектин (Мілбенок)	яблука	0,03	0,02	164,4	0,003				
		виноград	0,03	0,02	164,4	0,003	0,007	1,8	1,26
Етофенпрокс (Требон)	яблука	0,003	0,02	164,4	0,003		0,18	0,126	2,61E-02
Ацетаміприд (Корморан)	яблука	0,01	0,05	164,4	0,008		0,6	0,42	1,96E-02
Новалурон (Корморан)	яблука	0,01	0,1	164,4	0,016		0,6	0,42	3,91E-02
Спіродиклофен (Протект)	яблука	0,001	0,02	164,4	0,003				
		виноград	0,001	0,02	164,4	0,003	0,007	0,06	0,042
Біфентрин (Блокбастер)	яблука	0,02	0,2	164,4	0,033		1,2	0,84	3,91E-02
Абамектин (Сарапе)									
Фунгіциди									
Мідь (Блюстар)		яблука	0,05	5	164,4	0,822			
		виноград	0,05	5	164,4	0,822	1,644	3	2,1
Крезоксим-метил (Скай)	яблука	0,1	0,05	164,4	0,008				
		виноград	0,1	0,05	164,4	0,008	0,016	6	4,2
Дифеноконазол (СеркадісПлюс)	яблука	0,002	0,1	164,4	0,016		0,12	0,084	1,96E-01
Флуксапіроксад (СеркадісПлюс)	яблука	0,02	0,05	164,4	0,008		1,2	0,84	9,79E-03
Гербіциди									
Гліфосат (Гліфоголд, Зумер)	яблука	0,01	0,3	164,4	0,049				

Оксифлуорфен (Зумер)	яблука	виноград	0,01	0,1	165,4	0,017	0,066	0,6	0,42
			0,003	0,1	164,4	0,016			
		виноград	0,003	0,04	165,4	0,007	0,023	0,18	0,126
регулятор росту рослин 1-метилциклопрен	яблука		0,0009	0,01	164,4	0,002	0,054	0,0378	4,35E-02
ОПГ									
Інсектициди									
Клотіанідін (Турбо Престо)	яблука		0,08	0,05	164,4	0,008	4,8	3,36	2,45E-03
Лямбда-цигалотрин (Турбо Престо)	яблука		0,003	0,01	164,4	0,002	0,18	0,126	1,30E-02
Біфентрин (Блокбастер)	яблука		0,02	0,2	164,4	0,033	1,2	0,84	3,91E-02
Фунгіциди									
Мідь (Блюстар)		яблука	0,05	5	164,4	0,822			
		виноград	0,05	5	164,4	0,822	1,644	3	2,1

Примітки: 1. ДДН – допустиме добове надходження діючої речовини; 2. МДР – максимально допустимий рівень; 3. ДДНПП – допустиме добове надходження пестициду з продуктами; 4. МДНПП – можливе добове надходження пестициду з продуктами; 5. ДДН – допустиме добове надходження; 6. ДДНПП – допустиме добове надходження пестициду з продуктами; 7. Р – величини ризику.

Таблиця 7.2.2.

Оцінки ризику несприятливого впливу пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, на здоров'я людини при споживанні сільськогосподарської продукції, вирощеної при їх застосуванні (особисті підсобні господарства)

Діюча речовина (Препарат)	Культура	ДДД, мг/кг	МДР, мг/кг	Добове споживання продукту, г/добу [6]	МДНПП, мг/кг	Σ МДНПП, мг/кг	ДДН, мг/кг	ДДНП, мг/кг	Р
Інсектициди									
Клотіанідін (Турбо Престо)	яблука	0,08	0,05	164,4	0,008	-	4,8	3,36	$2,45 \times 10^{-03}$
Лямбда-цигалотрин (Турбо Престо)	яблука	0,003	0,01		0,002	-	0,18	0,126	$1,30 \times 10^{-02}$
Біфентрин (Блокбастер)	яблука	0,02	0,2		0,033	-	1,2	0,84	$3,91 \times 10^{-02}$
Фунгіциди									
Мідь (БлюСтар)	яблука	0,05	5,0	164,4	0,822	1,644	3,0	2,1	$7,83 \times 10^{-01}$
	виноград	0,05	5,0		0,822				

Примітки: 1. ДДН – допустиме добове надходження діючої речовини; 2. МДР – максимально допустимий рівень; 3. ДДНПП – допустиме добове надходження пестициду з продуктами; 4. МДНПП – можливе добове надходження пестициду з продуктами; 5. ДДН – допустиме добове надходження; 6. ДДНПП – допустиме добове надходження пестициду з продуктами; 7. Р – величини ризику.

З урахуванням принципів комплексного гігієнічного нормування, з харчовими продуктами в організм людини може надійти 70 % від допустимого добового надходження пестициду. Беручи до уваги даний принцип, було розраховано допустимого добового надходження пестициду з продуктами ДДНПП, яке склало для інсектицидів 0,0084 мг/добу до 1,26 мг/добу, фунгіцидів – 0,084-4,2 мг/добу, гербіцидів – 0,126-0,42 мг/добу, 1-МЦП – 0,0378 мг/добу.

Можливе добове надходження інсектицидів з продуктами (МДНПП) становили 0,003-0,016 мг/добу, фунгіцидів – 0,008-1,644 мг/добу, гербіцидів – 0,007-0,066 мг/добу, регулятора росту рослин – 0,002 мг/добу.

Величину ризику (Р) визначали шляхом співвідношення МДНПП з ДДНПП. Оцінка ризику несприятливого впливу пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників в агропромисловому секторі показала, що для інсектицидів величина Р була в діапазоні від $5,22 \times 10^{-03}$ до $3,91 \times 10^{-01}$, фунгіцидів – $3,91 \times 10^{-03}$ - $7,83 \times 10^{-01}$, гербіцидів – $1,57 \times 10^{-01}$ - $1,83 \times 10^{-01}$, регулятору росту рослин – $4,35 \times 10^{-02}$. При застосуванні інсектицидів в особистих підсобних господарствах – $2,45 \times 10^{-03}$ - $3,91 \times 10^{-02}$, фунгіцидів – $7,83 \times 10^{-01}$ (табл. 7.2.1-7.2.2). Отримані результати свідчать про те, що величини ризику при споживанні яблук і винограду, вирощених при застосуванні досліджуваних пестицидів є в межах допустимих (менше 1).

На наступному етапі використовували методику оцінки інтегрального показника небезпечності при вживанні продуктів (ІПНВП). Даний показник враховують добове споживання продукту, стійкість пестицидів у вегетуючих сільськогосподарських культурах, а також величину ДДД.

Виконані нами обчислення показали, що досліджувані інсектициди належать до 3-4 класу небезпечності (мало- або помірно небезпечні), фунгіциди – також належать до 3-4 класу небезпечності (мало- або помірно небезпечні), гербіциди та регулятор росту рослин – до 3 класу небезпечності (помірно небезпечні) після застосування досліджуваних пестицидних формуляцій в промислових умовах (табл. 7.2.3).

Таблиця 7.2.3.

Оцінки ризику несприятливого впливу пестицидів на здоров'я людини при яблук і винограду, вирощених при їх застосуванні (агропромисловий сектор)

а на	Культура	DT 50 ягоди (середнє)	Бали	ДДД	Бали	Середнє споживання продукту, г/добу	Бали	Сума балів			Клас небезпеки 4 надзвичайно небезпечні білше 11 балів	Клас неб
								малонебезпечні 3-5 балів	помірно небезпечні 6-8 балів	небезпечні 9-11 балів		
	11,8 виноград	2 10,3	0,03 2	1 0,03	164,4 1	2 164,4	5 2		5			
	8,4	2	0,003	3	164,4	2	7					
	11,2	2	0,01	2	164,4	2	6					
	10,7	2	0,01	2	164,4	2	6					
	8,6 виноград	2 8,2	0,001 2	4 0,001	164,4 4	2 164,4	8 2	8				
	18,1	3	0,02	2	164,4	2	7					
	12,1	2	0,0002		164,4	2	4					

	яблука	14,7	3	0,05	1	164,4	2	6		
	виноград	20,1	3	0,05	1	164,4	2	6		
га	9	2	0,1	1	164,4	2	5			
	виноград	7	2	0,1	1	164,4	2	5		
га	11,9	2	0,002	4	164,4	2	8			
га	11,3	2	0,02	2	164,4	2	6			
га	8,9	2	0,01	2	164,4	2	6			
	виноград	9,3	2	0,01	2	164,4	2	6		
га	2,8	1	0,003	3	164,4	2	6			
	виноград	8,5	2	0,003	3	164,4	2	7		
га	1	1	0,0009	4	164,4	2	7			
га	7,9	2	0,08	1	164,4	2	5			
га	7,6	2	0,003	3	164,4	2	7			
га	14,6	3	0,02	2	164,4	2	7			

яблука	22,9	3	0,05	1	164,4	2	6		
виноград	16,6	3	0,05	1	164,4	2	6		

Примітки: 1. T_{50} – період напівруйнації пестициду вегетуючих культурах; 2. ДДД – допустима добова доза, мг/кг;
3. ПНВП – інтегральний показник небезпечності при вживанні продуктів.

Таблиця 7.2.4.

Оцінки ризику несприятливого впливу пестицидів на здоров'я людини при яблук і винограду, вирощених при їх застосуванні (особисті підсобні господарства)

Діюча речовина (Препарат)	Культура	T ₅₀ , діб	Бали	ДДД, мг/кг	Бали	Добове споживання продукту, г/добу [6]	Бали	ІПНВП	Клас небезпечності			
									4	3	2	1
									мало- небезпечні	помірно небезпечні	небезпечні	надзвичайно небезпечні
									3-5 балів	6-8 балів	9-11 балів	>11 балів
Інсектициди												
Клотіанідін (Турбо Престо)	яблука	7,9	2	0,08	1	164,4	2	5				
Лямбда- цигалотрин (Турбо Престо)	яблука	7,6	2	0,003	3	164,4	2	7				
Біфентрин (Блокбастер)	яблука	14,6	3	0,02	2	164,4	2	7				
Фунгіциди												
Мідь (БлюСтар)	яблука	22,9	3	0,05	1	164,4	2	6				
	виноград	16,6	3	0,05	1	164,4	2	6				

Примітки: 1. T₅₀ – період напівруйнації пестициду вегетуючих культур; 2. ДДД – допустима добова доза, мг/кг;
3. ІПНВП – інтегральний показник небезпечності при вживанні продуктів.

Після застосування досліджуваних пестицидів в особистих підсобних господарствах досліджувані інсектициди також належать до 3-4 класу небезпечності (мало- або помірно небезпечні), фунгіцид – до 3 класу небезпечності (помірно небезпечні) (табл. 7.2.4).

Висновки до розділу 7

1. Встановлено, що величини ризику для населення небезпечного впливу досліджуваних інсектицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників в агропромисловому комплексі, при споживанні ґрунтових вод складали $1,21 \times 10^{-07}$ - $1,25 \times 10^{-04}$, фунгіцидів – $5,35 \times 10^{-06}$ - $1,32 \times 10^{-02}$, гербіцидів – $8,25 \times 10^{-06}$ - $6,79 \times 10^{-03}$. В умовах особистих підсобних господарств величини ризику для інсектицидів складали – $1,92 \times 10^{-07}$ - $9,44 \times 10^{-05}$, фунгіциду – $2,98 \times 10^{-02}$ та були допустимими (менше 1).

2. Проведено оцінку небезпечності пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, при їх надходженні в підземні та поверхневі води, та встановлено, що більшість досліджуваних пестицидів належать до мало та помірно небезпечних (4-3 клас), за винятком ацетаміприду, дифенокназолу, які є небезпечними (2 клас) та клотіанідину – високо небезпечний (1Б клас).

3. Встановлено, що величини ризику несприятливого впливу пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, на здоров'я людини при споживанні сільськогосподарської продукції (яблук та винограду), вирощеної при їх застосуванні є допустимими (менше 1).

4. Доведено, що за інтегральним показником небезпечності при вживанні продуктів (ПНВП) усі досліджувані пестициди належать до 3-4 класу небезпечності (мало- або помірно небезпечні).

Отримані результати опубліковано в [71, 70, 228] та висвітлено на [32, 70]

РОЗДІЛ 8

АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Фрукти і ягоди є основними складовими раціонального харчування, є джерелом поживних нутрієнтів, які мають протизапальні та антиоксидантні властивості (поліфеноли, антоціани, лікопін, ресвератрол, бета-каротин, кверцетин, нарингін, нобілетин, та ін.) [21, 259]. Зазначені речовини мають позитивно впливають на здоров'я та самопочуття людини, покращують як фізичне, так і психічне здоров'я, а також допомагають у профілактиці різних неінфекційних захворювань (серцево-судинні захворювання, неврологічні захворювання, ожиріння, цукровий діабет, остеоартрит, рак та ін.) [259, 323]. Аналіз вмісту нутрієнтів у винограді показав наявність мінеральних речовин (Fe, P, Zn і K), жирних кислот (лінолева, олеїнова та пальмітинова кислоти) у вижимках винограду [247].

Вцілому у світі існує проблема забруднення харчових продуктів токсичними хімічними речовинами внаслідок природного та антропогенного впливу. Найбільш поширеними забруднювачами є пестициди та інші хімічні речовини, такі як поліхлоровані біфеніли (ПХБ), важкі метали [238, 220]. Можливе забруднення харчових продуктів, повітря, води та ґрунту внаслідок використання агрохімікатів у сільськогосподарській галузі, викидів промисловими об'єктами. Важливо запроваджувати контроль застосування пестицидів і антибіотиків у харчовій промисловості [238].

Пестициди можуть використовуватись для захисту сільськогосподарських культур, також у населених містах для захисту зелених насаджень, уздовж доріг і також в приватних господарствах [324]. Згідно з даними аналізу було виявлено загалом 33 пестициди. Оцінка ризику показала, що найвищий індекс небезпеки (ІН) для одного пестициду становив 0,12, індекс небезпеки для дітей був вищим, ніж для дорослих із загальним індексом небезпеки менше 1. Досліджувані рівні пестицидів не мали значного впливу на здоров'я людей [324].

Доведено, що пестициди негативно впливають на живі організми, в т.ч. і на здоров'я людини. Виконано дослідження впливу пестицидів (бета-ГХГ, гептахлору, альдрину, ендрину, ДДТ, поліхлорованих біфенілів та ін.) на птахів та встановлено, що їх присутність у навколишньому середовищі є потужним фактором стресу, що формує стан здоров'я птахів. Також відомі негативні впливи на медоносних бджіл, дощових хробаків тощо [288, 223]. Фахівці підкреслюють, що одним з шляхів вирішення проблеми є збільшення органічного сільського господарства в Європі для зменшення екотоксикологічного навантаження [223].

Велика кількість хімічних забруднювачів у продуктах вказує на серйозну проблему безпеки харчових продуктів, яка підвищує ризики для здоров'я населення, ймовірність виникнення хронічних захворювань, в т.ч. раку [220, 323].

Аналіз офіційних даних Державної служби статистики України [46, 47, 48, 49, 50] показав, що станом на 2022 рік на площі 12913,5 тис. га території України були застосовані пестициди, що становить 21,4 % від загальної площі країни. За період з 2018-2022 рр. на 89-91 % посівних площ були застосовані пестициди під урожай сільськогосподарських культур, 43-69 % – під багаторічні культури (плодові та ягідні, горіхи, виноград, хміль та інші багаторічні культури) (рис. 8.1).

Аналіз структури обсягів застосування різних груп пестицидів на сільськогосподарських культурах свідчить, що станом на 2022 рік на першому місці за обсягами застосування були гербіциди – 71,6 %, другому місці – фунгіциди – 20 %, третьому – інсектициди – 5,8 % регуляторів росту рослин 2,5 % від загальної кількості застосованих ХЗЗР. Аналіз структури обсягів застосування різних груп пестицидів на багаторічних культурах (плодові та ягідні, горіхи, виноград, хміль та інші багаторічні культури) свідчить, що станом на 2022 рік на першому місці за обсягами застосування були фунгіциди

– 77 % (20,7 тон), другому місці – гербіциди – 15,5 % (41,7 тон), третьому – інсектициди - 6,5 % (17,5 тон) (рис. 8.2).

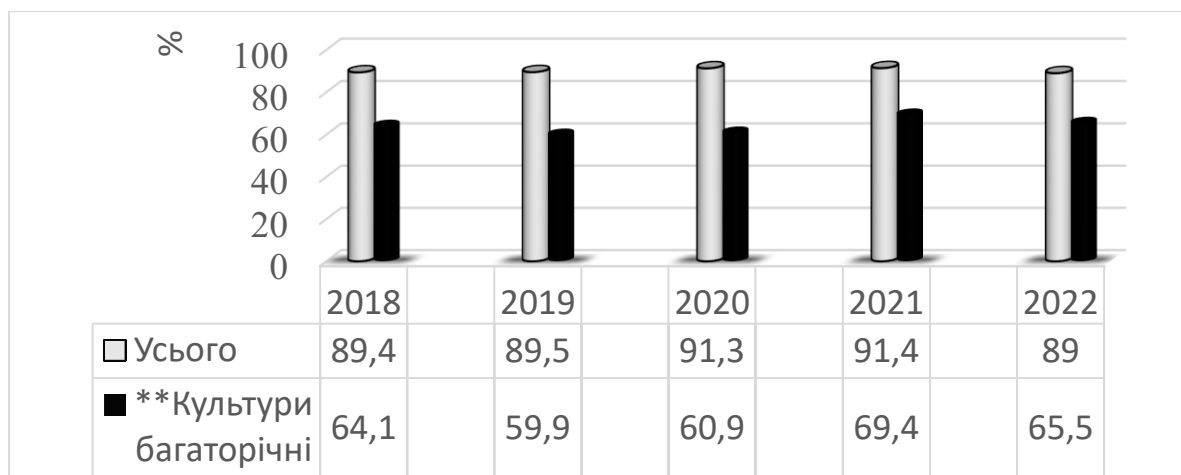


Рис. 8.1 – Динаміка використання площ під урожай сільськогосподарських культур, в т.ч. багаторічних культур, на яких були застосовані пестициди 2018-2022 рр. [46, 47, 48, 49, 50]

Також нами проведено аналіз структури кожної групи пестицидів за хімічними класами, що найбільш поширені до застосування для захисту сільськогосподарських культур. Серед гербіцидів за обсягами застосування переважали аміди, аніліди (46,8 %), фосфорорганічні та хлорорганічні сполуки (ФОС, ХОС) (23,7 %), триазини та триазолони (16,3 %) від їх загальної кількості. В структурі обсягів застосування інсектицидів пріоритетними хімічними класами були неонікотиноїди (41,6 %), ФОС (35,2 %), піретроїди (18,3 %) від загальної кількості; фунгіцидів класу триазоли, оксазоли, коназоли (36,6 %), карбамати (28,7 %), стробілурини (10,7 %), аміди, аніліди (8,8 %), неорганічні сполуки (8,6 %).

Зважаючи на широкий асортимент і значні обсяги застосування пестицидів для захисту плодкових і ягідних культур було обрано для аналізу нові пестицидні формуляції різних груп (гербіциди, інсектициди, фунгіциди, регулятори росту рослин) та хімічних класів, рекомендованих для захисту яблунь та виноградників на всіх етапах їх вирощування та зберігання.

Етапи та обсяг дослідження наведено на рис. 8.3.

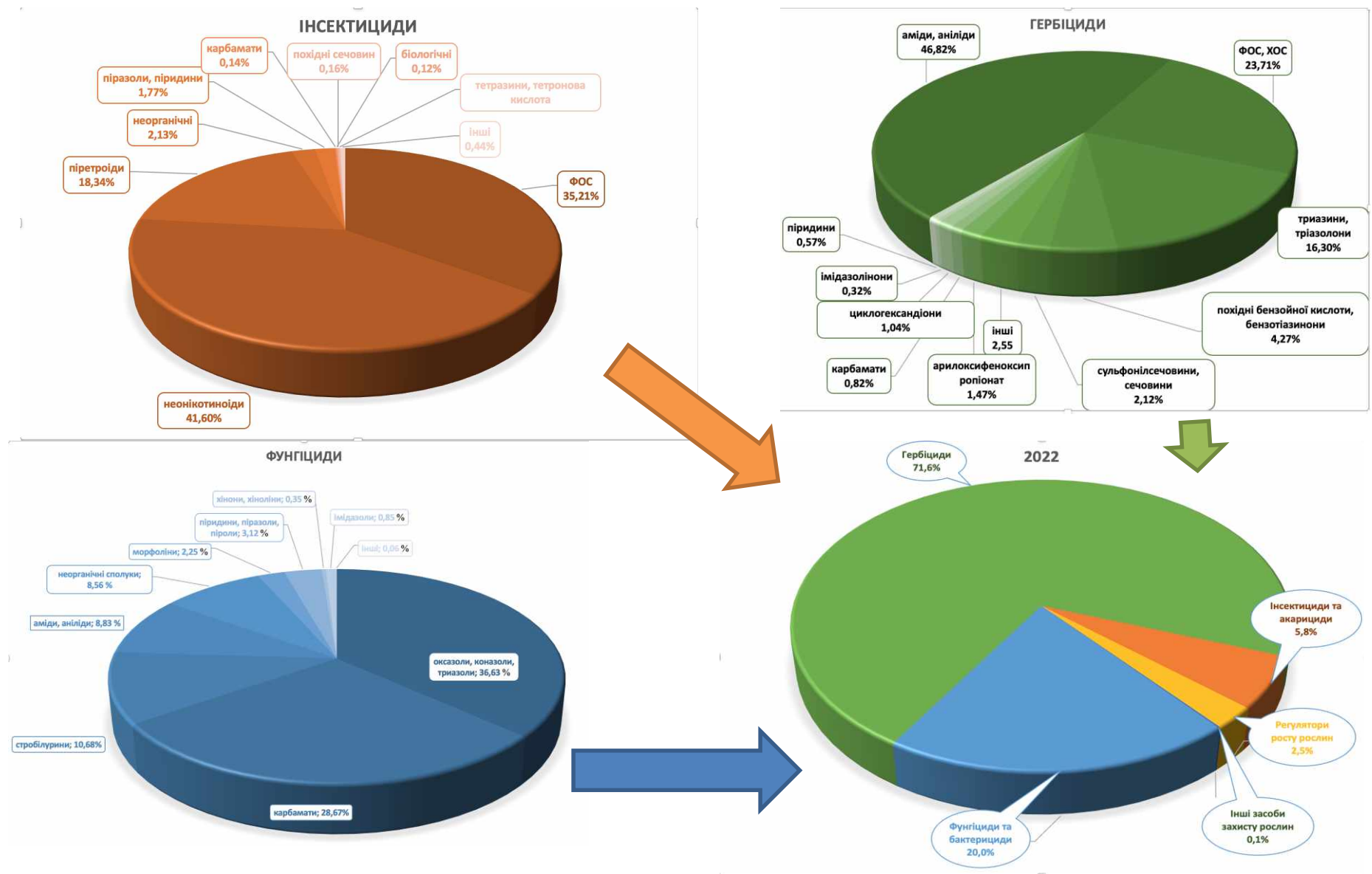


Рис. 8.2 – Структура обсягів застосування пестицидів за групами у 2022 році [46, 47, 48, 49, 50]

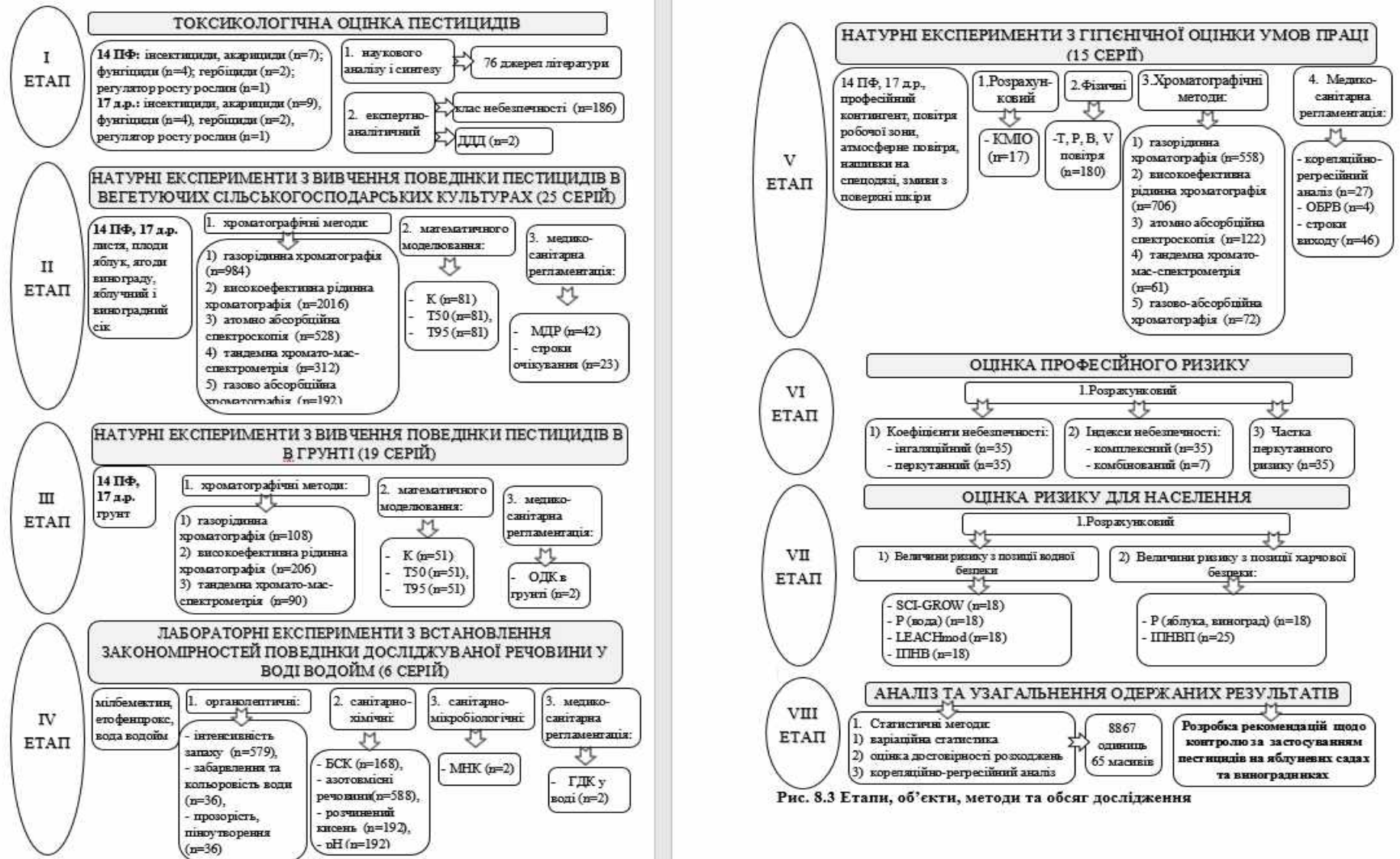


Рис. 8.3 Етапи, об'єкти, методи та обсяг дослідження

Робота виконана у вісім етапів:

I етап – токсикологічна оцінка сучасних препаратів, запропонованих для захисту яблуневих садів і виноградників та їх д.р. з наступним обґрунтуванням величин ДДД нових пестицидів.

II етап – натурні дослідження з вивчення поведінки пестицидів у вегетуючих сільськогосподарських культурах з подальшим обґрунтуванням медико-санітарних нормативів (МДР пестицидів у яблуках, винограді, строки виходу на оброблені пестицидами ділянки).

III етап – натурні дослідження з вивчення поведінки пестицидів у ґрунті з подальшим обґрунтуванням медико-санітарних нормативів (ОДК нових пестицидів у ґрунті).

IV етап – лабораторні дослідження з встановлення впливу нових пестицидів на органолептичні властивості води, загальний санітарний режим водойм та обґрунтування ГДК у воді водойм господарсько-питного призначення.

V етап – натурні експерименти з вивчення умов праці при застосуванні досліджуваних пестицидів на яблунях та виноградниках з наступним обґрунтуванням медико-санітарних нормативів (ОБРВ в повітрі робочої зони, ОБРВ в атмосферному повітрі нових діючих речовин, строки виходу працюючих на оброблені досліджуваними пестицидами ділянки для виконання ручних і механізованих робіт).

VI етап – оцінка ризику для професійних контингентів, задіяних при застосуванні пестицидів для обробки яблуневих садів та виноградників.

VII етап – оцінка ризику для населення при споживанні води та харчових продуктів (яблук, винограду).

VIII етап – аналіз і узагальнення результатів, статистична обробка та подальше обґрунтування рекомендацій щодо вибору критеріїв для виконання моніторингу та контролю за застосуванням пестицидів Мілбенек, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай.

На першому етапі проведено аналіз токсикологічних властивостей досліджуваних пестицидів та встановлено класи небезпечності за параметрами гострої пероральної, дермальної, інгаляційної токсичності, сенсibiliзуючих властивостей та подразнюючою дією на шкіру та слизові оболонки очей пестицидних формуляцій та д.р., а також оцінка віддалених ефектів д.р.

Встановлено відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 інтегральні класи небезпечності досліджуваних препаратів, зокрема препарат Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Гліфоголд, Скай відносяться до III класу небезпечності, Харвест Смарт, Протект, Серкадіс Плюс, Протект, Сарапе, Зумер – до II класу небезпечності за лімітуючим критерієм гострою інгаляційною токсичністю (табл. 8.1).

Визначено, що інтегральний клас небезпечності досліджуваних д.р. новалурону, сірки, 1-МЦП, гідроксиду міді, клотіанідину, флуксапіроксаду, гліфосату, оксифлуорфену, крезоксим-метилу – III клас, спіродиклофену, ацетаміприду, біфентрину, дифенконазолу – II клас небезпечності, лямбда-цигалотрину, абамектину – I клас небезпечності (табл. 8.2).

В результаті детального аналізу параметрів токсичності нових д.р. мілбемектину та етофенпроксу встановлених при гострому, субхронічному, хронічному експериментах та при оцінці віддалених ефектів дії були встановлені класи небезпечності та визначені лімітуючі величини, які дозволили обґрунтувати величини ДДД мілбемектину і етофенпроксу.

Нова діюча речовина мілбемектин за параметрами гострої пероральної токсичності віднесена до III класу небезпечності, дермальної токсичності – до IV класу, інгаляційної – до II класу, по подразнюючій дії на шкіру – до IV класу, слизові оболонки – до III класу, по алергенній дії – до IV класу небезпечності, нейротоксичністю, мутагенністю – до IV класу, за репродуктивною і ембріотоксичністю, канцерогенністю – до III класу.

Таблиця 8.1

Параметри гострої токсичності досліджуваних пестицидів

Критерій	Назва препарату													
	Інсектициди						Фунгіциди				Гербіциди		Регулятор росту	
	Мілбе нок	Тре- бон	Кормо- ран	Турбо Престо	Блок- бастер	Сара- пе	Про- тект	Лайф- сул	Скай	Блю Стар	Серкадіс Плюс	Гліфо- голд Зумер	Зумер	Харвест Смарт
Гостра токсичність:														
пероральна														
дермальна														
інгаляційна														
Подразнююча дія на:														
шкіру														
слизові оболонки														
Сенсибілізуюча дія														
Інтегральний клас небезпеки відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002- 98 [34]	III	III	III	III	III	II	II	III	III	III	II	III	II	II

Примітки:

– IV клас небезпечності;
 – III клас небезпечності;
 – II клас небезпечності

Параметри гострої токсичності діючих речовин досліджуваних пестицидів

Критерій	Назва препарату														
	Інсектициди						Фунгіциди					Гербициди		Регулятор росту	
	Кормо- ран	Турбо Престо	Блок- бастер	Сара- пе	Про- тект	Лайф- сул	Скай	Блю Стар	Серкадіс Плюс		Гліфоголд Зумер	Зумер	Харвест Смарт		
Діюча речовина препарату:	новалурон	ацетаміпрід	клотіанідин	лямбда- цигалотрин	біфентрин	абамектин	спіродикло- фен	сірка	крезоксим- метил	гідроксид міді	флукса- піроксад	дифено- коназол	гліфосат	оксифлу- орфен	1-МЦП
Гостра токсичність:															
пероральна															
дермальна															
інгаляційна															
Подразнююча дія на:															
шкіру															
слизові оболонки															
Сенсibiliзуюча дія															
Інтегральний клас небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002- 98 [34]	III	II	III	I	II	I	II	III	III	III	III	II	III	III	III

Примітки:

□ – IV клас небезпечності; □ – III клас небезпечності; □ – II клас небезпечності; ■ – I клас небезпечності.

Обґрунтовано ДДД мілбемектину на рівні 0,03 мг/кг, виходячи з NOAEL 3 мг/кг за загальнотоксичною дією, встановленій в експерименті по вивченню хронічної дії на собаках та коефіцієнту запасу 100.

Етофенпрокс, відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98, за параметрами гострої пероральної та дермальної токсичності віднесено до IV класу небезпечності, інгаляційної токсичності – до III класу, шкіру та слизові оболонки подразнює слабо – III клас, не алерген – IV клас, за репродуктивною токсичністю, ембріо- і фетотоксичністю, канцерогенністю – до III класу небезпечності. Обґрунтована величина ДДД етофенпроксу для людини на рівні 0,003 мг/кг (за даними токсичності у хронічному експерименті в дослідях на мишах (3,1 мг/кг – NOAEL) та коефіцієнту запасу 1000).

Виконано порівняльний аналіз обґрунтованих нами величин ДДД з аналогічними величинами встановленими для інших представників класу піретроїдів (для етофенпроксу) та для д.р. групи макроциклічних лактонакарицидів до яких належить підгрупи мілбемецинових акарицидів (мілбемектин), авермектинів (абаемектин) та спіносинових акарицидів (спіносад) зареєстрованих в Україні та інших країнах ЄС і світу (табл. 8.3).

Аналіз показав, що лише у 7 % величини ДДД, затверджені в Україні, співпадають з затвердженими у ЄС величинами ADI. В переважній більшості випадків затверджені в Україні ДДД на порядок нижче ніж у ЄС, що пов'язано з більш жорсткими підходами в оцінці параметрів токсичності пестицидів.

На другому етапі виконані натурні гігієнічні експерименти з вивчення поведінки пестицидів у вегетуючих сільськогосподарських культурах (яблуках та винограді). Отримані результати показали, що вміст досліджуваних груп пестицидів поступово знижувався в плодах яблук та ягодах винограду. Встановлено, що усі інсектициди, фунгіциди, гербіциди руйнуються протягом одного вегетаційного періоду. Залишкові кількості досліджуваних д.р. при зборі врожаю не виявляли.

Таблиця 8.3

Порівняльний аналіз величин ДДД та ADI нових та зареєстрованих пестицидів класу піретроїдів та макроциклічних лактонакарицидів [138, 298, 299]

Діюча речовина	ДДД, мг/кг	Посилання	ADI, мг/кг	Посилання
Піретроїдні інсектициди				
етофенпрокс	0,003	№55, 02.02.2016 (зміна №992, 07.06.2024)	0,03	PPDB
біфентрин	0,02	№55, 02.02.2016	0,015	PPDB
бета-цифлутрин	0,01	№55, 02.02.2016	0,01	PPDB
гама-цигалотрин	0,002	№3, 17.03.2005	0,0012	PPDB
лямбда-цигалотрин	0,003	№55, 02.02.2016	0,0025	PPDB
циперметрин	0,003	№55, 02.02.2016 (зміна №268, 13.03.2017)	0,005	PPDB
альфа-циперметрин	0,005	№55, 02.02.2016	0,00125	PPDB
бета-циперметрин	0,005	№55, 02.02.2016 (зміна №1413, 19.06.2019)	0,0016	PPDB
зета-циперметрин	0,003	8.8.1.2.3.4-000-2001	0,04	PPDB
дельтаметрин	0,003	№55, 02.02.2016 (зміна №240, 13.02.2018)	0,01	PPDB
тефлутрин	0,005	№55, 02.02.2016 (зміна №1413, 19.06.2019)	0,005	PPDB
есфенвалерат	0,003	8.8.1.2.3.4-000-2001	0,0175	PPDB
Макроциклічні лактонакарициди				
мілбемектин	0,003	№55, 02.02.2016 (зміна №2850, 22.12.2021)	0,03	BPDB
абамектин	0,0002	№55, 02.02.2016	0,0012	BPDB
спіносад	0,002	№14, 30.04.2010	0,024	BPDB

Використовуючи метод математичного моделювання результатів натурних досліджень динаміки вмісту пестицидів в яблуках визначено стійкість у вегетуючих сільськогосподарських культурах. Процеси деградації пестицидів відбувались за експоненційною моделлю. Значення коефіцієнту

детермінації (R^2) було 0,70-0,99, що вказує на достовірну залежність між обраними перемінними. Показано, що за параметрами стійкості у вегетуючих сільськогосподарських культурах в ґрунтово-кліматичних умовах України більшість досліджуваних пестицидів належать до III класу небезпечності відповідно ДСанПіН 8.8.1.002-98, крім біфентрину, який належить до сполук II-III класу небезпечності (табл. 8.4).

Порівняльний аналіз стійкості досліджуваних пестицидів у яблуках та винограді на території України з даними натурних досліджень, виконаних та країнах ЄС і інших країнах світу, показав відсутність достовірних відмінностей за критерієм Стюдента ($p > 0,05$), крім етофенпроксу (табл. 8.4). Виявлено достовірні розходження у параметрах стійкості етофенпроксу у вегетуючих культурах, вирощених на території України порівняно його зі стійкістю в країнах ЄС ($p \leq 0,05$). Такий результат можна пояснити відмінностями в кліматичних умовах.

Аналіз стійкості неорганічних фунгіцидів (сірки та міді) у рослинах не виконували, оскільки дані речовини зустрічаються в природному середовищі – сірка у вільному стані і у вигляді сполук. Рослини стійкі до накопичення і переміщення міді в листі, стеблах рослин. Мідь адсорбується мінералами і органічними речовинами ґрунту, тому є маломобільною [208, 308]. Швидкість деградації сірки залежить від температури, рН ґрунту, вмісту органічних речовин у ґрунті та розміру частинок елементарної сірки. В опублікованій літературі під час оцінки ЄС було показано, що швидкість окислення сірки збільшується з розміром частинок використовуваної елементарної сірки та з температурою. Експерти держав-членів ЄС вважають, що не слід аналізувати кількісно стійкість сірки в оцінці її небезпечності. Очікується, що сірка не буде стійкою в елементарній формі, і тому її накопичення не прогнозується [198, 271]. Враховуючи рекомендації ЄС порівняльний аналіз стійкості сірки не виконували.

Таблиця 8.4

Порівняльний аналіз стійкості (T50, діб) досліджуваних пестицидів у вегетуючих сільськогосподарських культурах (M±m)

Діюча речовина	Україна				Країни ЄС та інші країни світу				
	T50 ¹ (доба)	T50 ² (доба)	Посилання	T50 ³ (доба)	T50 ⁴ (доба)	T50 ⁵ (доба)	Країна дослідник	Посилання	t ³ -t ⁵
Інсектициди									
Мілбемектин	11,8±0,6 10,3±0,6	-	-	11,0±0,4	5,1 1-12	6,0±3,2	Німеччина Нідерланди	[279, 298]	1,54
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				
Етофенпрокс	8,4±0,9	-	-	8,4±0,9	2,1 2,0-2,2	2,1±0,05	Словаччина Італія	[299]	7,34*
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				IV				
Ацетаміприд	11,2±0,2	11,4	[251]	11,3±0,2	6,3 3,0-12,3 5,58 1,02-16,2 3,3	6,8±2,1	Нідерланди Іспанія	[284, 299]	2,14
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				
Новалурон	10,7±0,2	-	-	10,7±0,2	8,5 2,3-14,7 3,5 1,9-6,8 2,0	5,7±1,8	Канада, США, Марокко	[256, 299]	2,79*
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				

Продовження табл. 8.4

Діюча речовина	Україна				Країни ЄС та інші країни світу				
	T50 ¹ (доба)	T50 ² (доба)	Посилання	T50 ³ (доба)	T50 ⁴ (доба)	T50 ⁵ (доба)	Країна дослідник	Посилання	t ³ -t ⁵
Спіродиклофен	8,6±0,1 8,2±0,1	3-4±0,5	[37]	6,9±0,7	10,0 9,9-10,1 4,5 0,5-5,5	6,8±1,6	Австрія Нідерланди	[282, 299]	0,1
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				
Біфентрин	18,1±0,1 14,6±0,1	43,5	[37, 251]	20,2±3,9	6,1 1,3-27,0 4,5 0,8-14,0 25,0	11,2±4,2	Бельгія Угорщина	[269, 299]	1,6
ДСанПіН 8.8.1.002-98	II-III				III				
Абамектин	12,1±0,2	6,1±0,3 4,5	[12, 178]	8,4±1,3	12,7 1,0-31,0 4,14 0,2-9,3 0,9	8,5±4,2	Австрія Мальта	[217, 298]	0,1
ДСанПіН 8.8.1.002-98									
Клотіанідін	7,9±0,2	-	-	7,9±0,2	16,6 4,4-35,9 6,8-13,9	15,5±5,6	Данія Іспанія	[299, 322]	1,4
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				II-III				

Продовження табл. 8.4

Діюча речовина	Україна				Країни ЄС та інші країни світу				
	T50 ¹ (доба)	T50 ² (доба)	Посилання	T50 ³ (доба)	T50 ⁴ (доба)	T50 ⁵ (доба)	Країна дослідник	Посилання	t ³ -t ⁵
Лямбда-цигалотрин	7,6±0,1	7-8±0,5 9,0	[37, 134]	7,8±0,3	21,5 2,26-93,0 5,4 0,5-15,3 2,0	19,9±12,5	Швеція Іспанія	[256, 299]	0,9
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				II-III				
Фунгіциди									
Крезоксим-метил	9,0±0,2 7,0±0,1	5,0±0,5	[22]	7,0±0,6	6,5 7,5 3,3-11,0 8,1	7,3±1,2	Швеція Франція	[217, 299]	0,2
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				
Дифеноконазол	11,9±0,1	14,8±2,3 3-4±0,5	[37, 294]	10,1±1,7	7,4 8,7 0,9-31,9 7,8	11,3±5,3	Іспанія	[217, 299]	0,2
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				
Флуксапіроксад	11,3±0,1	3,8±0,4	[179]	7,6±1,7	10,0 9,0-11,1 2,5-8,6	8,2±1,5	Франція Греція	[299, 321]	0,3
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				

Продовження табл. 8.4

Діюча речовина	Україна				Країни ЄС та інші країни світу				
	T50 ¹ (доба)	T50 ² (доба)	Посилання	T50 ³ (доба)	T50 ⁴ (доба)	T50 ⁵ (доба)	Країна дослідник	Посилання	t ³ -t ⁵
Гербіциди									
Гліфосат	4,3±0,06 8,9±0,1 8,4±0,9 9,3±1,2	2,2-3,6	[75]	6,8±0,7	10,6 2,2-17,0 14,0	10,9±3,2	Норвегія Австралія США Марокко	[196, 299]	1,3
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				
Оксифлуорфен	2,8±0,02 8,5±0,8	-	-	5,7±1,3	1,6 3,6 1,0-6,0	3,1±1,1	Іспанія Угорщина	[299]	1,5
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				

Примітки: T50¹ – результати власних досліджень; T50² – дані літератури стійкості пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України; T50³ – середні значення стійкості пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України; T50⁴ – дані літератури стійкості пестицидів в країнах ЄС та інших країнах світу; T50⁵ – середні значення стійкості пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах країн ЄС та інших країнах світу. 1. М – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. * – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при p≤0,05.

Проведені натурні дослідження дозволили обґрунтувати 42 МДР пестицидів у яблуках, винограді та їх соках, а також 23 строки очікування до збирання врожаю яблук та винограду, які затверджені у встановленому порядку наказами МОЗ України (табл. 8.5, 8.6, 8.7).

Таблиця 8.5

Обґрунтовані і затверджені медико-санітарні нормативи етофенпроксу і мілбемектину

Норматив	мілбемектин	Затверджено	етофенпрокс	Затверджено
ГДК/ОБРВ, пов.роб.зони, мг/м ³	/0,1 (ВЕРХ-0,01)	зміна №2850, 22.12.2021	/1,0 (ГТХМС-0,01)	зміна №2850, 22.12.2021
ГДК/ОБРВ, атм.повітря, мг/м ³	/0,001 (ВЕРХ-0,00016)	до наказу МОЗ №55, 02.02.2016	/0,002 (ГТХМС-0,0001)	до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
ГДК/ОДР, вода водойм, мг/дм ³	0,003/ (ВЕРХ-0,0005) орг., заг.-сан.		0,001/ заг.-сан. (ГТХМС-0,001)	
ГДК/ОДК, ґрунт, мг/кг	/0,2 (ВЕРХ-0,02)		/0,2 (ГТХМС-0,02)	
МДР, кг/кг: яблука	0,02* (ВЕРХ-0,02)		0,02 (ГТХМС-0,01)	
яблучний сік	0,01 (ВЕРХ-0,01)		0,01 (ГТХМС-0,01)	
виноград	0,02* (ВЕРХ-0,02)		-	
виноградний сік	0,01* (ВЕРХ-0,01)		-	

Примітки: 1. * - рекомендовано для роздрібного продажу населенню; 2. × - EU Pesticides database; 3. ВЕРХ – межа визначення методом високоефективної рідинної хроматографії; 4. ГТХМС – межа визначення методом газової тандемної хромато-мас-спектрометрії.

Фактичне (сезонне) надходження пестицидів в організм людини з яблуками та виноградом може скласти від 0,0033 мг до 0,0229 мг (~0,17-27,5 % від допустимого добового надходження), що свідчить про безпечність споживання яблук та винограду, вирощених при застосуванні досліджуваних препаратів.

Таблиця 8.6

Затверджені медико-санітарні нормативи (МДР) досліджуваних пестицидів в яблуках, винограді та їх соках

Норматив	Діючі речовини												
	ацета- міприд	нова- лурон	1 - метил- цикло- прен	спіро- дикло- фен	біфен- трин	дифе- ноко- назол	флукса- пірок- сад	аба- мектин	гліфо- сат	крезо- ксим- метил	окси- флуор- фен	клоті- анідин	лямбда- цигало- трин
МДР, мг/кг в:													
яблуках	0,05	0,1	0,01	0,02	0,2	0,1	0,05	0,02	0,3	0,05	0,1	0,05	0,01
яблучному соку	0,01	0,1	нп	0,02	0,15	0,05	0,05	нп	нп	0,05	нп	0,025	0,01
винограді	-	-	-	0,02	-	-	-	-	0,1	0,05	0,04	-	-
виноградному соку	-	-	-	0,02	-	-	-	-	нп	0,05	нп	-	-
Затверджено	зміна №1276, 28.05.2020 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016		зміна №1276, 28.05. 2020 до наказу МОЗ №55, 02.02. 2016	зміна №268, 13.03.2 017 до наказу МОЗ №55, 02.02. 2016	зміна №1363, 20.07.2 018 до наказу МОЗ №55, 02.02. 2016	зміна №268, 13.03.2017 до наказу МОЗ №55, 02.02. 2016		зміна №240, 13.02.2 018 до наказу МОЗ №55, 02.02. 2016	наказ МОЗ №55, 02.02. 2016	зміна №1413, 19.06.2 019 до наказу МОЗ №55, 02.02. 2016	наказ МОЗ №55, 02.02. 2016	зміна №1413, 19.06.2019 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016	

Таблиця 8.7

Затверджені медико-санітарні нормативи безпечного застосування досліджуваних пестицидів на яблунях та виноградниках

Препарат	Культура	Строки очікування до збирання врожаю	Строки виходу на оброблені ділянки, діб		Затверджено
			виконання ручних робіт	виконання механізованих робіт	
Інсектициди					
Мілбенок	яблуні	21	7	3	зміна №2850, 22.12.2021 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
	виноградники	28	7	3	
Требон	яблуні	21	7	3	зміна №2850, 22.12.2021 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
Корморан	яблуні	30	7	3	зміна №1276, 28.05.2020 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
Протект	яблуні	40	7	3	зміна №268, 13.03.2017 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
	виноградники	30	7	3	
Блокбастер	яблуні	30	10	4	зміна №1363, 20.07.2018 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
Сарапе	яблуні	14	7	3	зміна №240, 13.02.2018 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
Турбо Престо*	яблуні	30	10	4	зміна №1413, 19.06.2019 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
Блокбастер*	яблуні	30	10	4	зміна №1363, 20.07.2018 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016

Продовження табл. 8.7

Препарат	Культура	Строки очікування до збирання врожаю	Строки виходу на оброблені ділянки, діб		Затверджено
			виконання ручних робіт	виконання механізованих робіт	
Фунгіциди					
Лайфсул	яблуні	30	7	3	зміна №1276, 28.05.2020 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
БлюСтар	яблуні	20	3	1	зміна №1413, 19.06.2019 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
	виноградники	30	3	1	
БлюСтар*	яблуні	20	3	1	зміна №1413, 19.06.2019 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
	виноградники	30	3	1	
Скай	яблуні	30	7	3	зміна №1413, 19.06.2019 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
	виноградники	50	7	3	
Серкадіс Плюс	яблуні	30	7	3	зміна №268, 13.03.2017 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016
Гербіциди					
Зумер	яблуні	не потреб	7	3	наказ МОЗ №55, 02.02.2016
	виноградники	не потреб	7	3	
Гліфоголд	яблуні	не потреб	7	3	наказ МОЗ №55, 02.02.2016
	виноградники	не потреб	7	3	
Регулятор росту рослин					
Харвест Смарт	Яблука (на зберіганні)	не потреб	не потреб	не потреб	зміна №1276, 28.05.2020 до наказу МОЗ №55, 02.02.2016

Примітки: * - в умовах особистих підсобних господарств

Наступний етап дисертаційного дослідження було присвячено дослідженню поведінки пестицидів у ґрунті та обґрунтуванню ОДК нових пестицидів (мілбемектину і етофенпроксу) у ґрунті.

Натурні дослідження поведінки нових д.р. проводили протягом двох вегетаційних сезонів, зареєстрованих в Україні д.р.– протягом одного сезону. Результати натурних досліджень показали, що усі д.р. протягом одного вегетаційного сезону поступово руйнувались у ґрунті різних ґрунтово-кліматичних зон України і при зборі врожаю яблук та винограду не виявляли залишкових кількостей пестицидів в пробах ґрунту.

Порівняльний аналіз стійкості досліджуваних пестицидів у ґрунті в ґрунтово-кліматичних умовах України та інших країн світу показав у більшості випадків відсутність достовірних розбіжностей у значення T_{50} ($p > 0,05$). Проте, для окремих д.р. ці відмінності були достовірними ($p \leq 0,05$), а саме для біфентрину, крезоксим-метилу. Серед факторів, які впливають на поведінку пестицидів у ґрунті виділяють наступні: властивості ґрунту (фізичний склад, проникаюча здатність, вміст органічних сполук та рН ґрунту), стан місцевості (кліматичні умови, глибина залягання підземних вод, геологічні умови), умови застосування пестицидів (способи внесення, норми витрати і строки застосування), властивості пестицидів (розчинність у воді, період напівруйнації, індекс вилуговування, коефіцієнти розподілу та ін.) [197, 232, 280].

Згідно даних математичного моделювання поведінки пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України за стабільністю у ґрунті (T_{50}) спіродиклофен і мілбемектин належать до IV класу небезпечності (малонебезпечні) відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34], аналогічні результати були отримані при дослідженні даних сполук в країнах Європи ($p > 0,05$) (табл. 8.8) [299, 298, 303].

Таблиця 8.8

Порівняльний аналіз стійкості (T50, діб) досліджуваних пестицидів у ґрунті (M±m)

Діюча речовина	Україна				Країни ЄС та інші країни світу				
	T50 ¹ (доба)	T50 ² (доба)	Посилання	T50 ³ (доба)	T50 ⁴ (доба)	T50 ⁵ (доба)	Країна дослідник	Посилання	t ³ -t ⁵
Інсектициди									
Мілбемектин	9,8±0,6	-	-	9,8±0,6	8,5 8,1-8,8	8,5±0,2	Німеччина Нідерланди	[298]	1,9
ДСанПіН 8.8.1.002-98	IV				IV				
Етофенпрокс	20,7±4,4	-	-	20,7±4,4	16,0 7,0-25,0	16,3±5,2	Словаччина Італія	[299,303]	0,7
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				III				
Ацетаміприд	11,7±1,4	-	-	11,7±1,4	3,0 0,8-4,7 2,0-20,0 9,2±0,3 0,8-5,64	6,1±2,0	Нідерланди Іспанія	[299, 303, 258]	2,3
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				IV				
Новалурон	35,7±1,2	16,6-35,4 35,4	[8, 28]	32,4±3,2	96,5 33-160 68,5-75,5	86,7±20,9	Канада, США, Марокко	[299, 303]	2,6
ДСанПіН 8.8.1.002-98	II				I				

Продовження табл. 8.8

Діюча речовина	Україна				Країни ЄС та інші країни світу				
	T50 ¹ (доба)	T50 ² (доба)	Посилання	T50 ³ (доба)	T50 ⁴ (доба)	T50 ⁵ (доба)	Країна дослідник	Посилання	t ³ -t ⁵
Спіродиклофен	9,5±0,02	<11	[18]	9,9±0,4	1,1-13,0 10-64	22,0±14,2	Австрія Нідерланди	[299, 303]	0,9
ДСанПіН 8.8.1.002-98	IV				III-IV				
Біфентрин	18,9±0,2 19,77±0,2	15,2-25,3 25,3	[8,28]	20,2±1,1	86,8 5,4-267 65-125 2-6 міс. 16,4	100,7±31,0	Бельгія Угорщина	[299, 303, 269]	2,6*
ДСанПіН 8.8.1.002-98	II-III				I-II				
Абамектин	11,2±0,1	<11 5,89±0,03 1,54±0,05	[18, 19, 177]	6,6±1,4	1,0 1,0-1,8 20-40	12,8±7,7	Австрія Мальта	[298]	0,8
ДСанПіН 8.8.1.002-98	IV				III-IV				
Клотіанідін	71,9±18,1	-	-	71,9±18,1	121,2 13,3-305,4 277-1386 47-93,2 6-40	254,3±14,6	Данія, Іспанія США, Канада	[299, 258]	1,2
ДСанПіН 8.8.1.002-98	I				I				

Продовження табл. 8.8

Діюча речовина	Україна				Країни ЄС та інші країни світу				
	T50 ¹ (доба)	T50 ² (доба)	Посилання	T50 ³ (доба)	T50 ⁴ (доба)	T50 ⁵ (доба)	Країна дослідник	Посилання	t ³ -t ⁵
Лямбда-цигалотрин	17,3±0,3	9,8-16,9 16,9 20,0	[8, 28, 134]	16,5±1,2	26,9 10,1-47,5 6-40	36,9±8,5	Швеція Іспанія Німеччина	[299, 303]	2,4
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				II-III				
Фунгіциди									
Мідь	65,4±15,2 56,5±9,9	12,94±1,2	[19]	44,9±9,7	>10000	>10000	-	[299]	*
ДСанПіН 8.8.1.002-98	II				I				
Крезоксим-метил	9,7±0,2	-	-	9,7±0,2	1,0 >1,0 4,0; <3	2,25±0,8	Швеція Франція	[243, 299, 303]	9,6*
ДСанПіН 8.8.1.002-98	IV				IV				
Дифеноконазол	59,6±4,2	24,77±1,6 5 70,9 8,8-70,9 29,1±5,6 30,6±2,3 34,2±1,9 31,1±1,7	[19, 20, 153, 172, 248, 292]	37,1±3,7	91,8 20-265 49 3 міс.-1 рік	145,3±54,7	Іспанія	[299, 303]	1,9
ДСанПіН 8.8.1.002-98	II				I-II				

Продовження табл. 8.8

Діюча речовина	Україна				Країни ЄС та інші країни світу				
	T50 ¹ (доба)	T50 ² (доба)	Посилання	T50 ³ (доба)	T50 ⁴ (доба)	T50 ⁵ (доба)	Країна дослідник	Посилання	t ³ -t ⁵
Флуксапіроксад	57,7±10,1	30,8 11,3±1,8	[292, 172]	34,0±9,6	181,5 38,9-370	196,8±95,9	Франція Греція	[299, 303]	1,7
ДСанПіН 8.8.1.002-98	II				I-II				
Гербициди									
Гліфосат	14,6±1,6	<11 5,2	[18, 176]	12,9±1,7	6,45 1,1-13,5 8-18 1-197 1-130	41,8±23,7	Норвегія Австралія США Марокко	[187, 283, 299, 303]	1,2
ДСанПіН 8.8.1.002-98	III				II-III				
Оксифлуорфен	32,8±1,1	33,0	[134]	32,9±0,8	73,0 31-172 30-60 6,3-8,75 9,55-10,65 45,0 5-55	42,2±13,6	Іспанія Угорщина	[183, 299, 303]	0,7
ДСанПіН 8.8.1.002-98	II				II				

Примітки: T50¹ – результати власних досліджень; T50² – дані літератури стійкості пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України; T50³ – середні значення стійкості пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України; T50⁴ – дані літератури стійкості пестицидів в країнах ЄС та інших країнах світу; T50⁵ – середні значення стійкості пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах країн ЄС та інших країнах світу. 1. M – середнє значення, 2. m – похибка середнього арифметичного; 3. * – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при p≤0,05.

Діючі речовини новалурон, мідь, дифеноконазол, флуксапіроксад, біфентрин, клотіанідін та оксифлуорфен в ґрунтово-кліматичних умовах України є стійкими і належать до II класу небезпечності (небезпечні), відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [**Ошибка! Закладка не определена.**]. Отримані результати поведінки пестицидів в ґрунті достовірно не відрізняються від їх руйнації в ґрунтах інших країн світу (Канада, США, Марокко, Іспанія, Франція, Греція, Бельгія, Угорщина, Данія), за винятком біфентрину, який достовірно швидше руйнується в ґрунтах на території України ($p \leq 0,05$) (табл. 8.8) [8, 28, 183, 258, 269, 299, 303].

Інші д.р. (етофенпрокс, ацетаміпрід, абабектин, гліфосат, лямбда-цигалотрин) віднесено до III класу небезпечності (помірно небезпечні) відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34] за критерієм стійкість у ґрунті. Швидкість руйнації етофенпроксу, ацетаміприду, абабектину, гліфосату, лямбда-цигалотрину в ґрунті в різних країнах світу та Україні достовірно не відрізняється ($p > 0,05$) (табл. 8.8) [187, 258, 283, 298, 299, 303].

Враховуючи результати математичного моделювання поведінки нових д.р. в ґрунті встановлено клас небезпечності та доведено можливість використання розрахункового методу обґрунтування медико-санітарних нормативів мілбектину і етофенпроксу в ґрунті. Мілбектин та етофенпрокс (за критерієм стійкість у ґрунті) належать до мало- та помірно небезпечних сполук (IV і III клас небезпечності) відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98.

З використанням рівняння регресії, виходячи із величини МДР мілбектину, етофенпроксу в яблуках – 0,02 мг/кг, враховуючи особливості міграції мілбектину та етофенпроксу по профілю ґрунту (коефіцієнт запасу 2) обґрунтована величина ОДК досліджуваних нових д.р. в ґрунті на рівні 0,2 мг/кг (табл. 8.5).

IV етап нашого дослідження присвячено лабораторним експериментам з дослідження впливу нових д.р. на органолептичні властивості води, загальний

санітарний режим води водойм та обґрунтуванню ГДК у воді водойм господарсько-питного призначення.

Аналіз отриманих даних та даних літературних джерел [201, 272] свідчить, що за стійкістю у воді водойм мілбемектин та етофенпрокс належать до стійких сполук – I клас небезпечності відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98.

Проведені лабораторні дослідження дозволили встановити порогові концентрації досліджуваних нових д.р. за органолептичним показником шкідливості для мілбемектину на рівні 0,003 мг/дм³, етофенпроксу – 0,01 мг/дм³ (лімітуючий критерій – вплив на запах води за температури 60 °С). За загально-санітарним показником шкідливості визначені порогові концентрації: мілбемектину на рівні 0,003 мг/дм³ (лімітуючий показник – вплив на біохімічне споживання кисню, процеси амоніфікації та нітрифікації), етофенпроксу – 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – вплив на процеси мінералізації азотвмісних сполук). За санітарно-токсикологічною ознакою шкідливості порогові концентрації досліджуваних д.р. встановлено на рівні 0,006 мг/дм³.

Аналіз отриманих результатів лабораторних досліджень дозволив обґрунтувати ГДК мілбемектину у воді на рівні 0,003 мг/дм³ (лімітуючий показник – органолептичний та загальносанітарний), етофенпроксу – 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – загальносанітарний), які затверджено у встановленому порядку МОЗ України (табл. 8.5). Надходження мілбемектину до організму людини разом із водою буде складати 0,009 мг/добу або 0,5 % від допустимого добового надходження, етофенпроксу – 0,003 мг/добу або 1,7 % від ДДН.

Однією з проблем застосування пестицидів є небезпека виникнення професійних отруєнь. Так доведено, що є кореляційний зв'язок між територіальним пестицидним навантаженням і виникненням наступних захворювань: хронічний фарингіт, синусит, неврози, вплив на розумовий розвиток, гострі і хронічні інтоксикації [76]. Виявлено випадки групових отруєнь пестицидами на основі ФОС і піретроїдних інсектицидів. У 76%

випадків страждали буряківники, 12% – виноградарі, рідше – садівники і працівники складів отрутохімікатів [14]. Одним із шляхів вирішення проблеми діагностики отруень пестицидами, зокрема ФОС, запропоновано використання біомаркерів експозиції, специфічної і неспецифічної дії [165], а також виконання біомоніторингу хімічних речовин [1].

Подальші дослідження були присвячені оцінці умов праці осіб, задіяних при різних технологіях застосування досліджуваних пестицидів для захисту яблуневих садів та виноградників. Було визначено ймовірність виникнення гострих отруень при застосуванні пестицидів та доведено, що за критерієм КМІО досліджувані пестициди є малонебезпечними (IV клас небезпечності) відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [34]. Схожі результати було отримано при прогнозуванні виникнення гострих токсичних ефектів при застосуванні різних груп пестицидів на інших культурах, рекомендованих до використання в ґрунтово-кліматичних умовах України [5, 65, 77].

Достовірних відхилень результатів власних досліджень, з результатами обчислень показника КМІО отриманими іншими фахівцями не виявлено ($p > 0,05$) (рис. 8.4) [3, 4, 15, 17, 159].

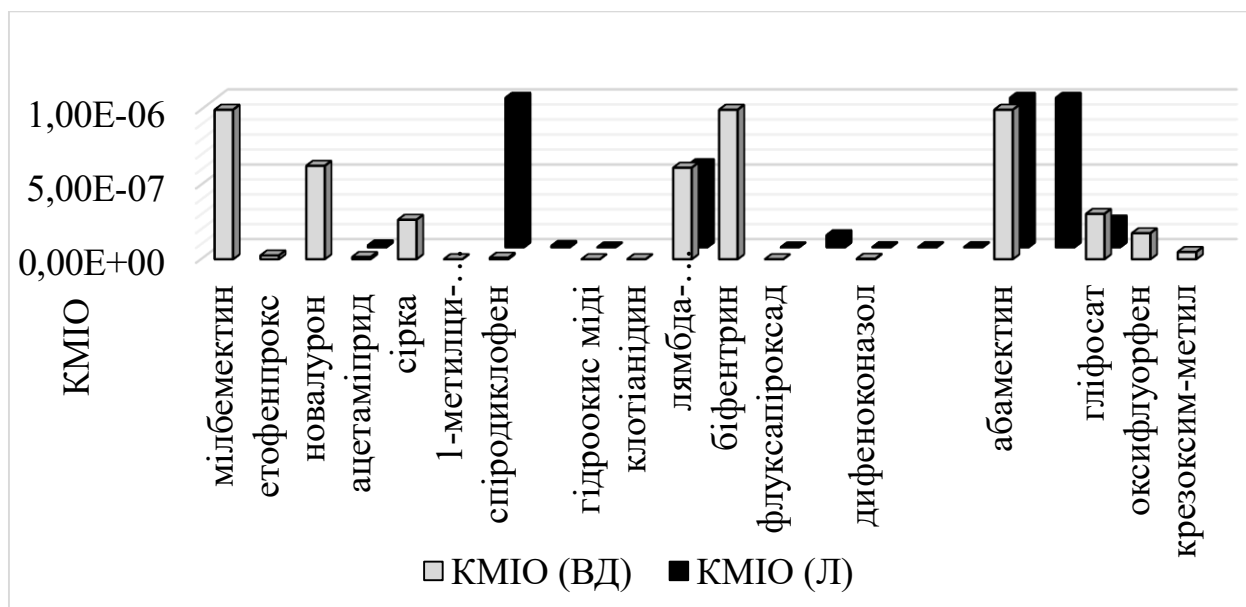


Рис. 8.4 Порівняльна оцінка ризику виникнення інгаляційних отруень (КМІО) при застосуванні досліджуваних пестицидів за результатами власних досліджень (ВД) та даних літератури (Л)

Враховуючи чинні підходи до встановлення медико-санітарних нормативів пестицидів у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі, ми обмежились обґрунтуванням розрахункових нормативів (ОБРВ в повітрі робочої зони, ОБРВ в атмосферному повітрі нових д.р.), використовуючи рівняння регресії. Виробництво нових пестицидів мілбемектину і етофенпроксу, а також пестицидних формуляцій на їх основі на території України не передбачено.

Обґрунтовані величини ОБРВ мілбемектину в повітрі робочої зони на рівні $0,1 \text{ мг/м}^3$, етофенпроксу – $1,0 \text{ мг/м}^3$, що забезпечить безпечні умови праці працюючих з досліджуваними пестицидами.

Враховуючи комплексний підхід до гігієнічного нормування пестицидів, параметри гострої, хронічної токсичності та віддалених ефектів дії нових д.р. обґрунтовані величини ОБРВ в атмосферному повітрі мілбемектину – $0,001 \text{ мг/м}^3$, етофенпроксу – $0,002 \text{ мг/м}^3$. Надходження мілбемектину з атмосферним повітрям в організм людини складе $1,1\%$ від ДДН, етофенпроксу – $0,7$.

На наступному етапі проведено аналіз результатів натурних досліджень умов праці працівників при застосуванні досліджуваних пестицидів (Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Протект, Блю Стар, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай (вентиляторна обробка), Гліфоголд, Зумер (штангова обробка міжрядь), Блю Стар, Турбо Престо (ранцева обробка), Харвест Сمارт (обробка при зберіганні яблук в складських приміщеннях) та встановлено, що при всіх способах обробки яблуневих садів та виноградників (вентиляторне, штангове, ранцеве обприскування) не виявлено перевищення медико-санітарних нормативів в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі. Також не виявлено перевищення медико-санітарних нормативів досліджуваних пестицидів у ґрунті, за винятком вмісту міді після використання препарату Блю Стар. На момент збору врожаю вміст залишкових кількостей досліджуваних д.р. у ґрунті не перевищував ОДК.

VI етап дисертаційного дослідження присвячено оцінці ризику для професійних контингентів, задіяних при застосуванні пестицидів для обробки яблуневих садів та виноградників.

Оцінка професійного ризику є одним із шляхів зниження професійної патології, зумовленої дією хімічного фактору, в т.ч. пестицидами. За результатами аналізу стану професійної захворюваності в Україні за період 2011–2021 рр. фахівцями ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя МОЗ України», а також ДУ «Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва Національної академії медичних наук України» встановлено, що перше місце посідають хвороби пилової етіології, друге – патологія опорно-рухової системи, третє – вібраційна хвороба, четверте – професійна приглухуватість. Виявлено проблему реєстрації професійних захворювань серед працівників сільського господарства. Так, наприклад, протягом останнього десятиріччя майже не реєструються отруєння хімічними сполуками, що суперечить світовому досвіду виявлення цієї патології [152]. Крім того, відомо, що на сільськогосподарських працівників одночасно з хімічним фактором також можуть мати негативний вплив фізичні фактори (ультрафіолетове випромінювання, шум, вібрація та ін.) [227]. На рівень професійної патології також впливають соціально-демографічні фактори (вік, стать) [289]. Зазначена проблема потребує вирішення, моніторингу та затвердження заходів щодо регулювання даного процесу. Останнім часом, науковці пропонують використовувати біохімічні маркери, які дозволять визначити токсичність пестицидів та інших компонентів пестицидних формуляцій направлених на професійної патології, зумовленої пестицидами [129, 235, 249].

Встановлено, що індекс небезпечності (ризик) осіб, задіяних при застосуванні досліджуваних інсектицидів, фунгіцидів та гербіцидів для захисту яблуневих садів і виноградників в агропромисловому секторі та приватних господарствах не перевищував допустиму величину (нижче 1).

Виконано порівняння результатів оцінки ризику професійних контингентів при застосуванні пестицидів для захисту виноградників та яблуневих садів та результатів, отриманих фахівцями при застосуванні пестицидів на інших культурах і з використанням інших новітніх технологій.

Порівняльний аналіз індексів небезпечності (ІН) при комплексному і комбінованому впливі досліджуваних інсектицидів на працівників, отриманих за результатами власних досліджень з ІН, визначеними при їх застосуванні на інших культурах за даними літератури показав, що відсутні достовірні відмінності ($p > 0,05$) [66, 131, 287, 301] (рис. 8.5). Застосування фунгіцидів, за результатами власних досліджень і даними літератури, не перевищує допустимі значення величини ризику (менше 1) і достовірно не відрізняють при застосуванні пестицидів на різних культурах [13, 24, 25, 66, 65, 79, 131, 154, 157, 287] (рис. 8.5). Аналогічні результати отримано при порівняльному аналізі величин комплексного ризику при застосуванні гербіцидів за результатами власних натурних експериментів та даних літератури [66, 65, 79] (рис. 8.5).

Враховуючи наявність у складі пестицидних формуляцій, як правило, декількох д.р., було оцінено комбінований ризик для працівників потенційного небезпечного впливу ХЗЗР. Порівняльна оцінка величин ІН при комбінованому впливі інсектицидів та фунгіцидів показав статистично незначимі відмінності, за винятком гербіцидів, при впливі яких виявлено достовірні відхилення ($p \leq 0,05$) [13, 24, 25, 65, 66, 79, 131, 154, 157, 287, 301] (рис. 8.5).

Частка перкутанного ризику при застосуванні пестицидів за результатами натурального експерименту та даних літератури достовірних відмінностей не має ($p > 0,05$) [13, 24, 25, 65, 66, 131, 157, 287, 301] (рис. 8.6).

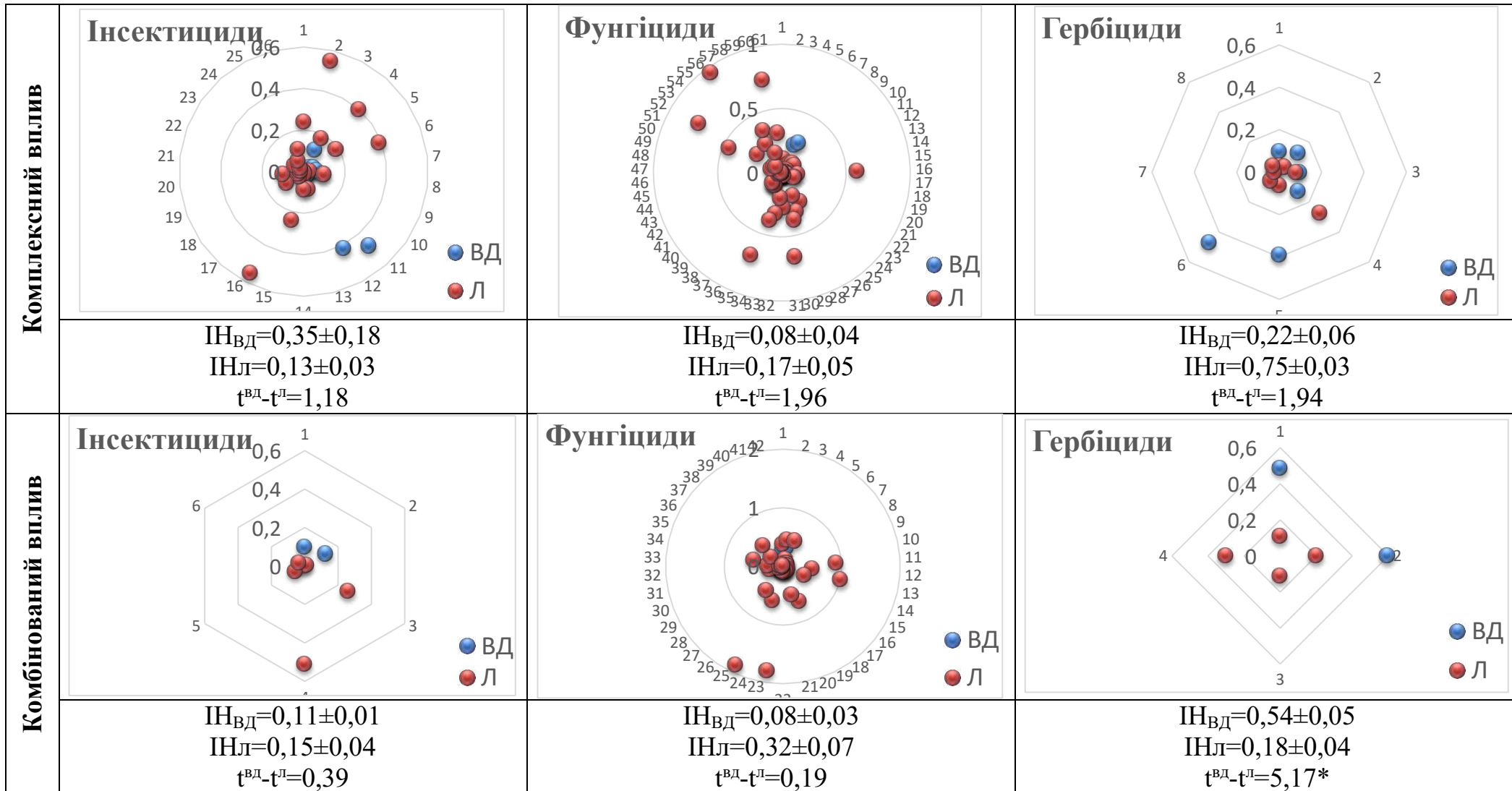


Рис. 8.5 – Порівняльна оцінка величин професійного ризику за результатами власних досліджень (ВД) та даними літератури (Л) (* – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при $p\leq 0,05$)

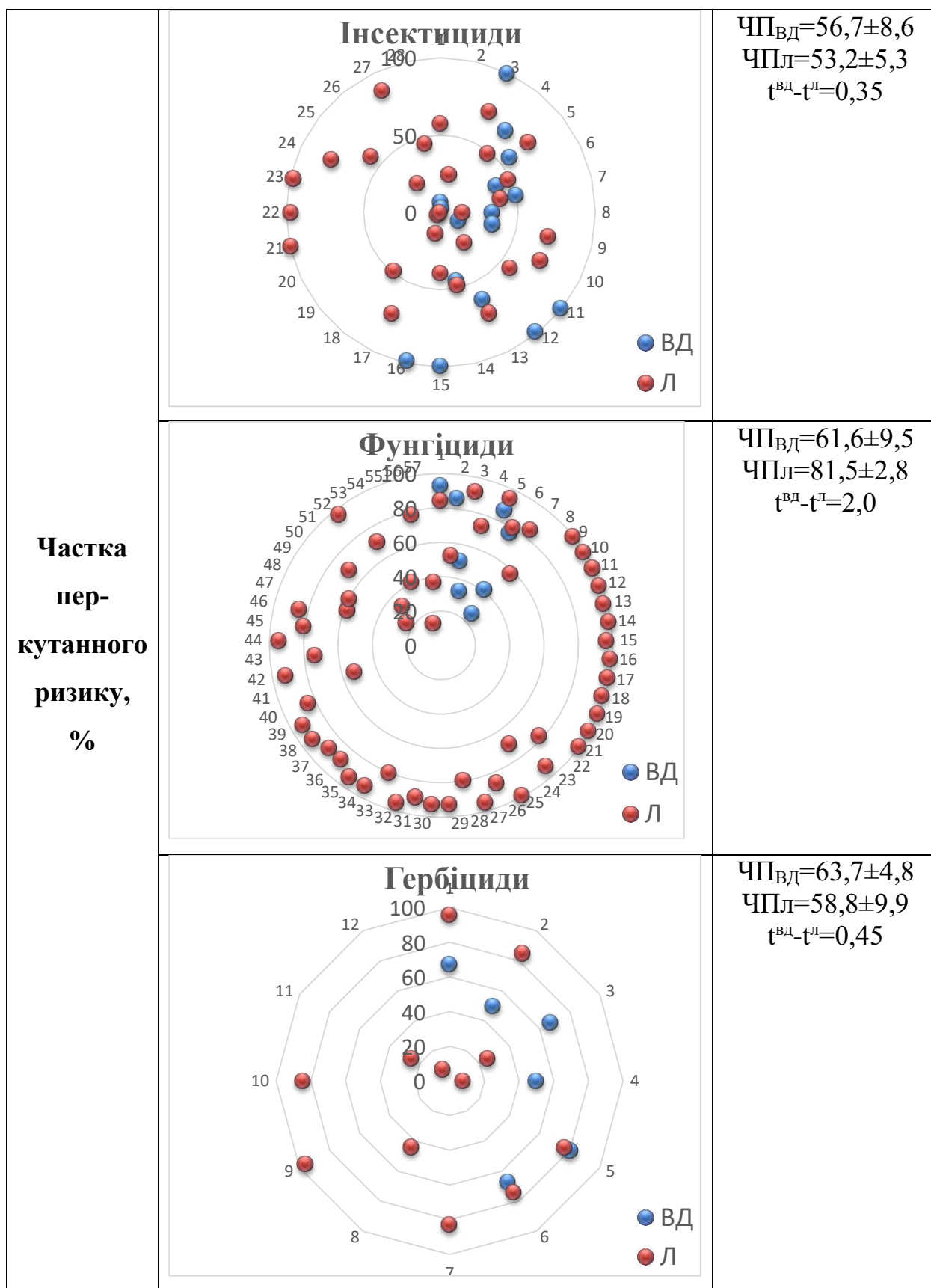


Рис. 8.6 – Порівняльна оцінка частки перкутанного ризику (%) (ЧП) за результатами власних досліджень (ВД) та даними літератури (Л)

(* – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при $p\leq 0,05$)

Натурні дослідження дозволили обґрунтувати строки виходу працюючих на оброблені досліджуваними пестицидами ділянки для виконання ручних і механізованих робіт. А саме, обґрунтовано 46 медико-санітарних нормативів безпечного застосування досліджуваних пестицидів (строки виходу на оброблені ділянки для виконання ручних / механізованих робіт): для препаратів Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Протект, Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай, Гліфоголд, Зумер – 3/7 діб, Блю Стар – 1/3 доби, Блокбастер, Турбо Престо – 4/10 діб.

Внаслідок міграції пестицидів у навколишньому середовищі існує ймовірність забруднення атмосферного повітря, водних систем, ґрунту та рослин [136]. Проблема контамінації сільськогосподарської продукції ХЗЗР залишається актуальною і вимагає впровадження дієвих заходів профілактики їх шкідливого впливу на здоров'я населення. Пестициди вважають найбільш поширеними забруднювачами харчових продуктів, води та ґрунту [286, 320]. Існує проблема забруднення об'єктів навколишнього середовища і сільськогосподарської продукції неонікотиноїдними пестицидами і мікропластику. Вважають, що мікрочастки пластику впливають на процеси біодеградації пестицидів і їх стійкість у ґрунті [320].

Так, в США фахівцями було рекомендовано здійснювати більш суворий підхід до оцінки ризику для фторовмісних пестицидів та посилення їх моніторингу [286].

Окремі дослідження присвячені оцінці біодоступності залишків пестицидів у фруктах та врахування цього критерію при оцінці ризику для населення. Було доведено, що макронутрієнти (білки, жири та вуглеводи) та харчові волокна можуть знизити біодоступність пестицидів на 9,89–48,32%. Доведено негативний зв'язок між значеннями Log P пестициду та біодоступністю. Немає залежності між біодоступністю та початковими концентраціями пестициду в продукті. Авторами доведено, що включення оцінки біодоступності пестицидів до оцінки ризику може знизити дієтичний ризик на 11,85–79,57 % та дозволить підвищити точність оцінки ризику [241].

Існує проблема забруднення води водних об'єктів пестицидами, особливо це стосується стійких пестицидів у воді (ХОС, ФОС, піретроїдних пестицидів) [80, 132, 257]. Згідно з даними досліджень [257] існує ризик для водних організмів і для людини внаслідок контамінації води цигалотрином і фенвалератом, які були виявлені у високих концентраціях. Виявлено у воді також хлорпірифос, циперметрин та перметрин, а також в осаді – хлорпірифос, дикофол та дифлуфенікан. Крім того, були виявлені у воді деякі заборонені пестициди, такі як диметоат, тербутрин, діазинон і трициклазол. За іншими даними [132] середньостатистична концентрація ХОС в основних водоносних горизонтах України становить за сумою ДДТ $3,6 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³; за сумою ГХЦГ – $3 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³.

Враховуючи викладене, VII етап дисертаційного дослідження був присвячений оцінці ризику для населення при споживанні води водних об'єктів та харчових продуктів (яблук, винограду).

Встановлено, що величини ризику для населення небезпечного впливу досліджуваних інсектицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників в агропромисловому комплексі, при споживанні ґрунтових вод складали $1,21 \times 10^{-07}$ - $1,25 \times 10^{-04}$, фунгіцидів – $5,35 \times 10^{-06}$ - $1,32 \times 10^{-02}$, гербіцидів – $8,25 \times 10^{-06}$ - $6,79 \times 10^{-03}$. В умовах особистих підсобних господарств величини ризику для інсектицидів складали – $1,92 \times 10^{-07}$ - $9,44 \times 10^{-05}$, фунгіциду – $2,98 \times 10^{-02}$. В усіх випадках ризик для населення був допустимим (менше 1).

Порівняльний аналіз ризику небезпечного впливу пестицидів для населення при споживанні води ґрунтових джерел показав, що отримані результати власних досліджень співставні результатам отриманих при застосуванні ХЗЗР для захисту інших культур та при застосуванні пестицидів інших хімічних класів [19, 171, 175, 176, 298, 299] (Рис. 8.7, 8.8, 8.9).

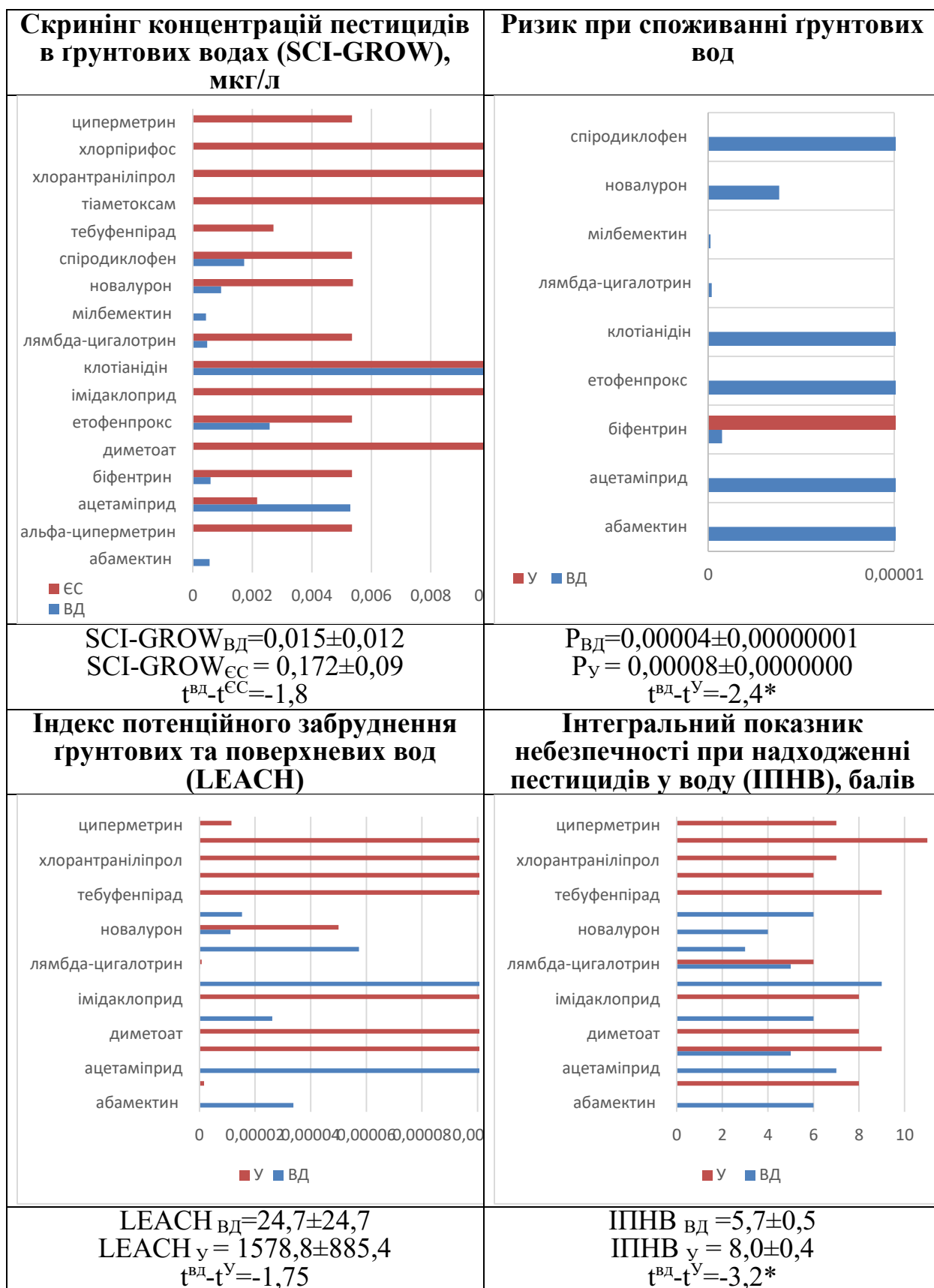


Рис. 8.7 Порівняльна оцінка ризику небезпечного впливу інсектицидів для населення при споживанні ґрунтових і поверхневих вод за результатами власних досліджень (ВД) та даними літератури на території країн ЄС (ЄС) та України (У) (* – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при $p \leq 0,05$)

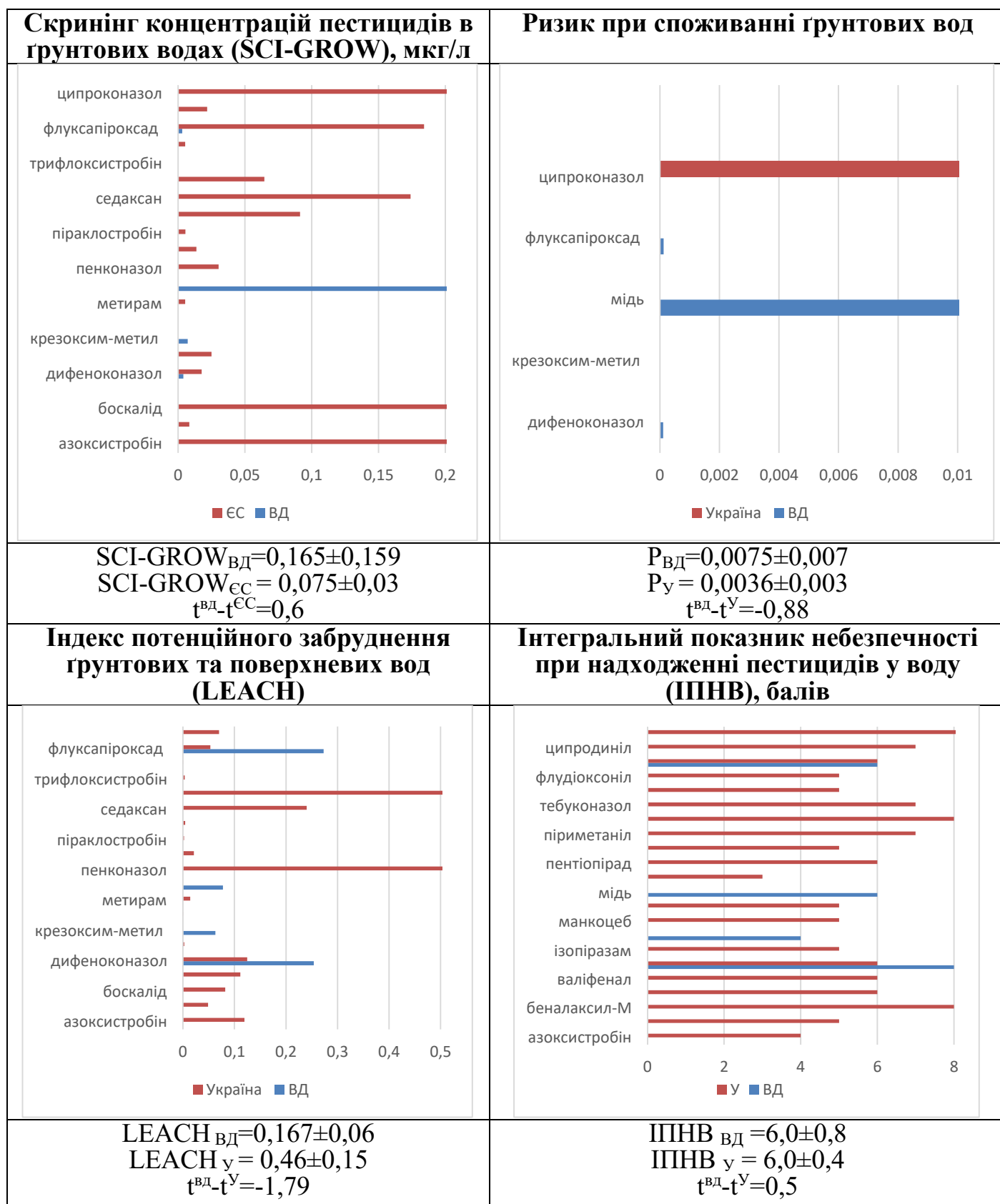


Рис. 8.8 Порівняльна оцінка ризику небезпечного впливу фунгіцидів для населення при споживання ґрунтових і поверхневих вод за результатами власних досліджень (ВД) та даними літератури на території країн ЄС (ЕС) та України (У) (* – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при $p \leq 0,05$)

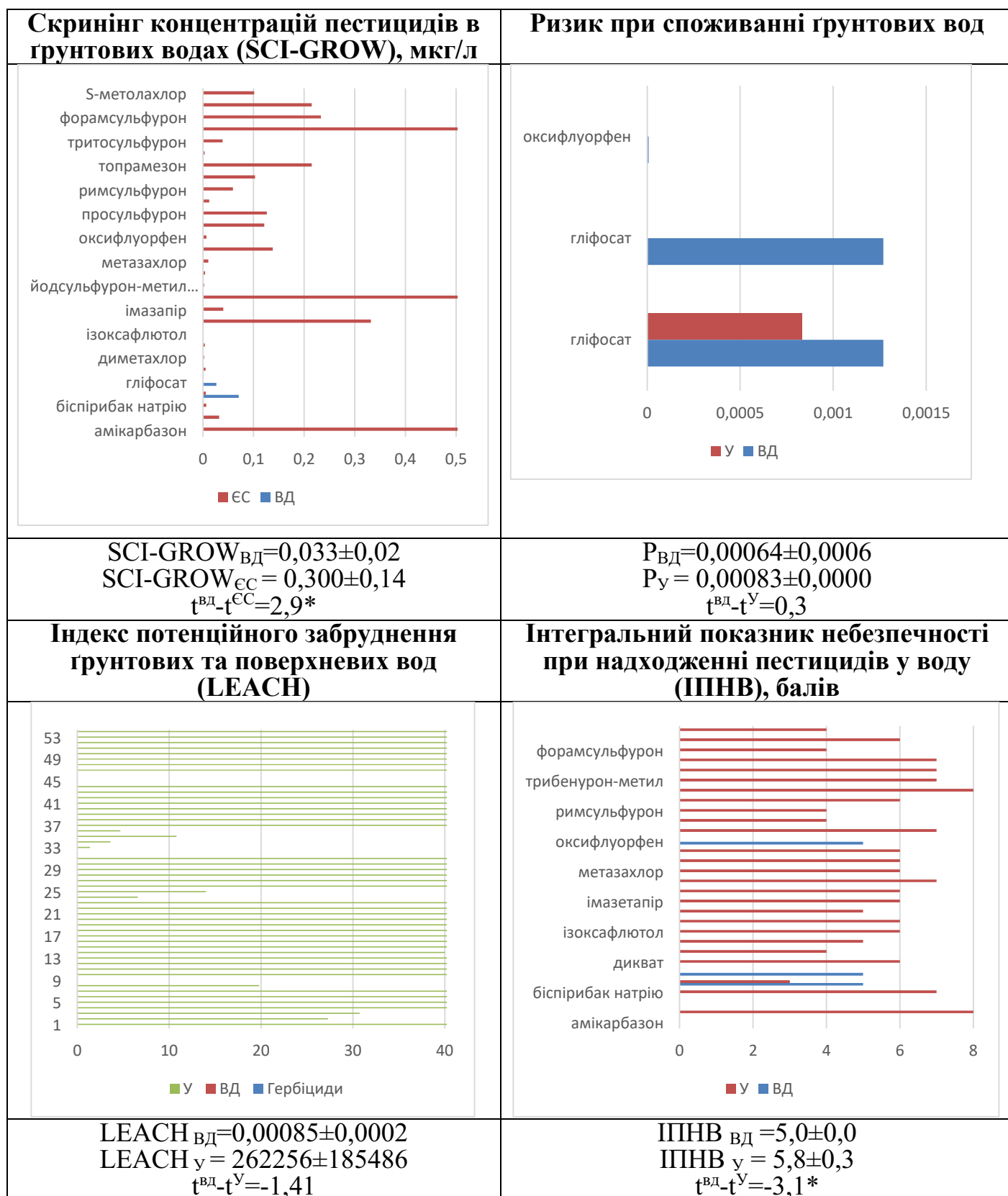


Рис. 8.9 Порівняльна оцінка ризику небезпечного впливу гербіцидів для населення при споживання ґрунтових і поверхневих вод за результатами власних досліджень (ВД) та даними літератури на території країн ЄС (ЄС) та України (У) (* – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при $p \leq 0,05$)

Встановлено, що показники SCI-GROW та LEACH, отримані за результатами натурних досліджень, достовірно не відрізняються від аналогічних показників, отриманих при польових дослідженнях пестицидів в ґрунтово-кліматичних умовах України. Винятком є гербіциди, для яких величина SCI-GROW достовірно відрізняється від даних літератури. Дане явище пов'язано з тим, що для порівняння обрано гербіциди інших хімічних класів, які мають відмінності у фізико-хімічних властивостях та стійкості у воді і ґрунті (Рис. 8.7, 8.8, 8.9).

Вищезазначені індекси були використані для порівняльної оцінки ризику для населення при споживанні води із різних типів джерел. Виявлено достовірні відмінності у величині ризику небезпечного впливу інсектицидів при споживанні ґрунтових вод (рис. 8.7). Виконано оцінку небезпечності пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, при їх надходженні в підземні та поверхневі води, та встановлено, що більшість досліджуваних пестицидів належать до мало та помірно небезпечних (4-3 клас), за винятком ацетаміприду, дифенокназолу, які є небезпечними (2 клас) та клотіанідину – високо небезпечний (1Б клас). При порівняльній оцінці ІПНВ досліджуваних інсектицидів та гербіцидів також виявлено достовірні розходження ($p \leq 0,05$) (Рис. 8.7, 8.9). Дані результати вказують на користь обраних нами пестицидів для дослідження.

Наступний етап оцінки ризику для населення передбачав аналіз безпеки при споживанні сільськогосподарської продукції, вирощеної із застосуванням ХЗЗР та встановлено, що величини ризику несприятливого впливу пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників, на здоров'я людини при споживанні сільськогосподарської продукції (яблук та винограду), вирощеної при їх застосуванні є допустимими (менше 1). За інтегральним показником небезпечності при вживанні продуктів (ІПНВП) усі досліджувані пестициди належать до 3-4 класу небезпечності (мало- або помірно небезпечні).

Порівняльний аналіз величин ПНВП, отриманих за результатами власних досліджень та даними літератури показав, що є значимі відмінності при застосуванні фунгіцидів та гербіцидів на різних культурах ($p \leq 0,05$) (Рис. 8.10, 8.11) [7, 11, 128, 155, 160, 300].

Аналіз середніх значень ПНВ показав, що за результатами власних досліджень і за даними літератури фунгіциди, інсектициди та гербіциди, обрані для порівняльного аналізу, належать до 3 класу (помірно небезпечні).

Для контролю вмісту залишків нових пестицидів в об'єктах довкілля та вегетуючих сільськогосподарських культурах були розроблені аналітичні методи визначення нових діючих речовин в об'єктах навколишнього середовища (повітрі, ґрунті, воді) та сільськогосподарській продукції, які затверджено в установленому порядку.

Враховуючи дані багаторічних досліджень, є актуальним вирішення питання моніторингу пестицидів в об'єктах довкілля при їх застосуванні на різних групах сільськогосподарських культур, а також запровадження світових підходів щодо контролю за застосуванням ХЗЗР [2].

При розробці рекомендацій по контролю за застосуванням досліджуваних пестицидів для захисту виноградників та яблуневих садів було враховано національні та європейські підходи до оцінки ризику для працівників і населення, а також обрано необхідні критерії оцінки небезпечності пестицидів, обґрунтованих фахівцями IUPAC, EFSA, Інституту гігієни та екології НМУ імені О.О. Богомольця (табл. 8.9) [10, 27, 34, 99, 156, 173, 174, 285, 298, 299, 303, 325].

Аналіз і узагальнення отриманих результатів натурних та експериментальних досліджень дозволив обґрунтувати диференційовані рекомендації щодо вибору критеріїв необхідності моніторингу д.р. та контролю за застосуванням пестицидів Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай на яблуневих садах та виноградниках (табл. 8.10-8.13).

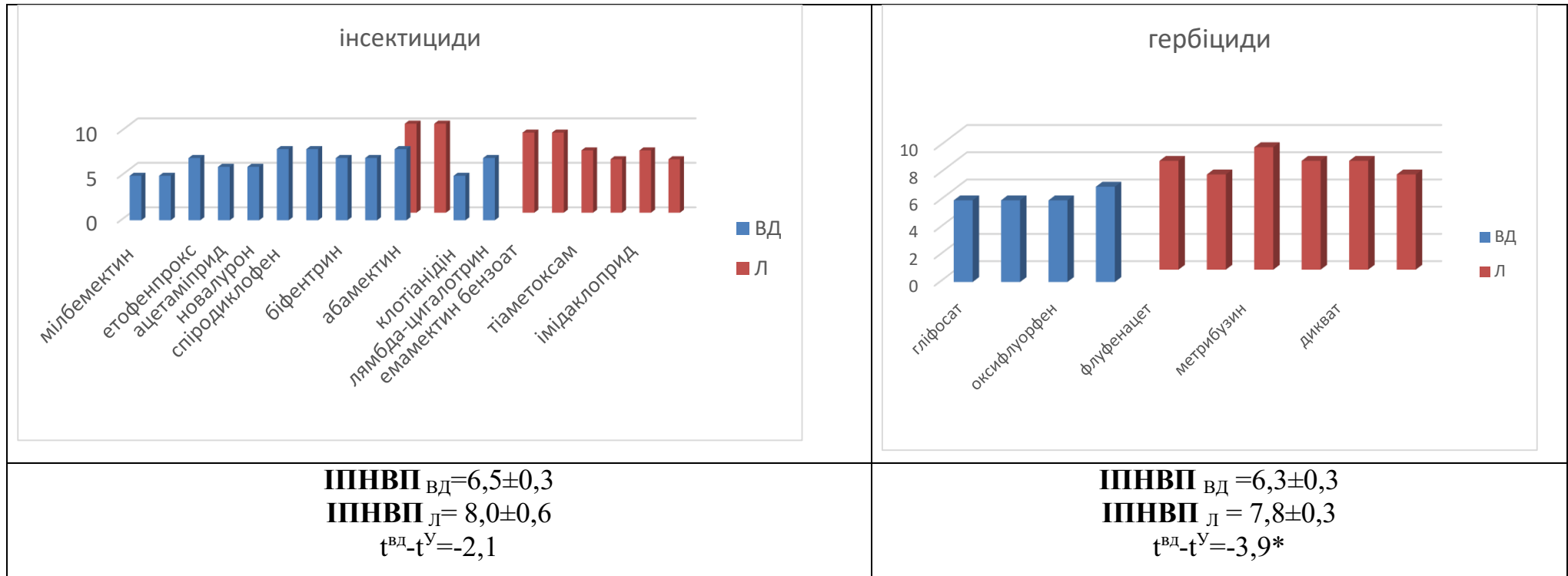


Рис. 8.10 Порівняльна оцінка ризику небезпечного впливу інсектицидів та гербіцидів для населення при вживанні продуктів за показником ІПНВП (балів) (інтегральним показником небезпечності при вживанні продуктів) за результатами власних досліджень (ВД) та даними літератури (Л) (* – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при $p \leq 0,05$)

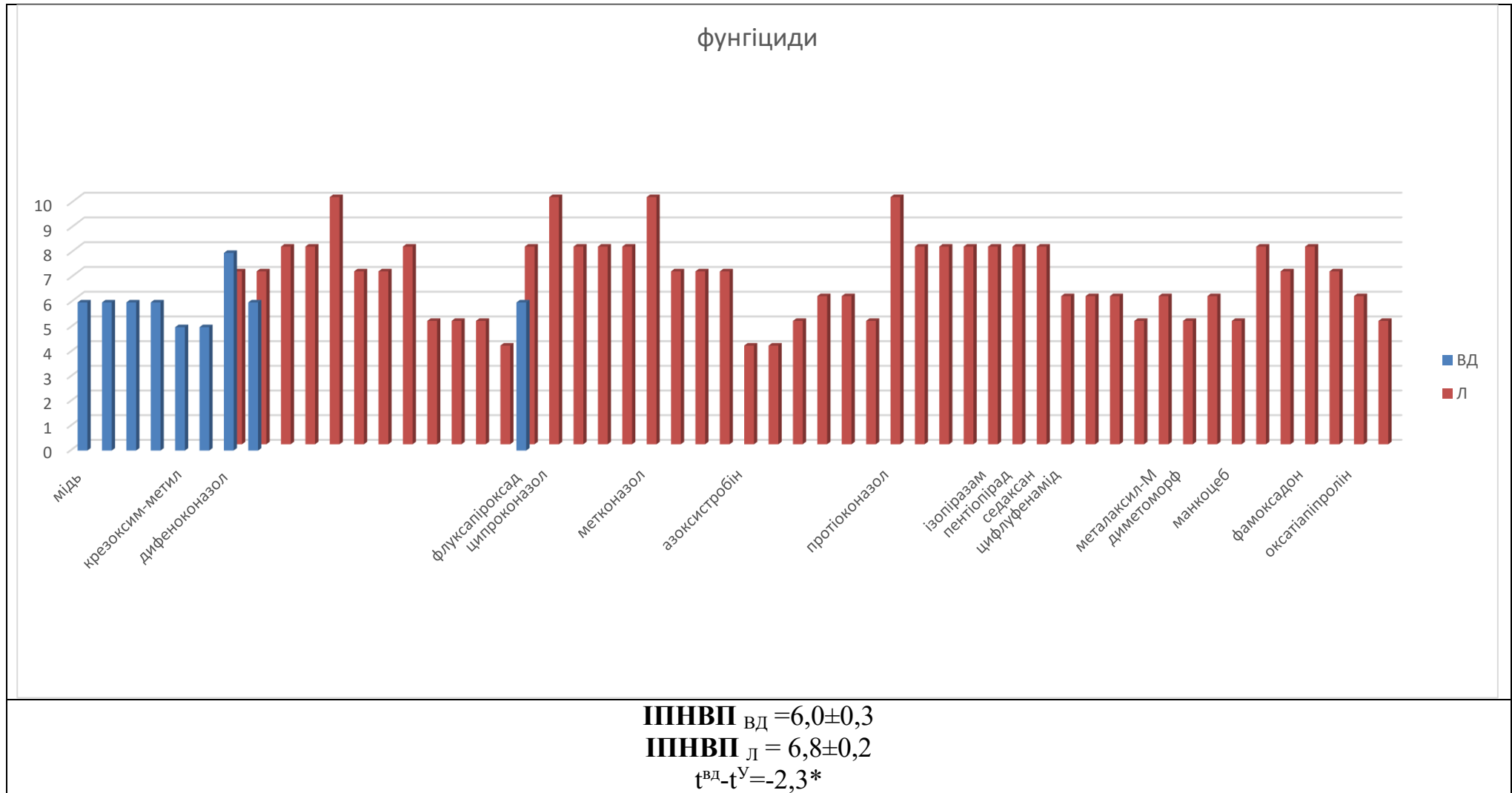


Рис. 8.11 Порівняльна оцінка ризику небезпечного впливу фунгіцидів для населення при вживанні продуктів за показником ІНВП (балів) (інтегральним показником небезпечності при вживанні продуктів) за результатами власних досліджень (ВД) та даними літератури (Л) (* – розходження достовірні за критерієм Стьюдента при $p \leq 0,05$)

Таблиця 8.9

Критерії необхідності проведення моніторингу пестицидів, дозволених до застосування на виноградниках та яблуневих садах

Критерій моніторингу	Оцінка в балах, залежно від значення показника			
	1	2	3	4
Виробничого повітряного середовища				
Тиск пари, мПа	$<1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	$>1 \times 10^{-1}$
Допустима добова доза (ДДД), мг/кг	$>0,02$	0,0051–0,02	0,0021–0,005	$\leq 0,002$
Клас небезпечності згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98	IV	III	II	I
Рівень тирозину в плазмі крові, нмоль/мл	<300	300-1000	1001-1500	>1500
Ендокринний дизраптор	НВ	СЕ	ВЕ	НВЕ
КМЮ	$<0,5$	0,5-2,0	2,1-10	>10
Професійний ризик	≤ 1	>1	.*	.*
∑ балів	7-11	12-16	17-21	22-26
Доцільність моніторингу	не обов'язково	бажано	обов'язково	посилений контроль
Безпечності води водних об'єктів				
Розчинність у воді (Sw), мг/л	<1	1-100	100-10000	>10000
K _{oc}	>4000	500-4000	15-499	<15
Допустима добова доза (ДДД), мг/кг	$>0,02$	0,0051–0,02	0,0021–0,005	$\leq 0,002$
Клас небезпечності згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98	IV	III	II	I
Стійкість у воді (T ₅₀), діб	<5	5-10	11-30	>30
Скринінг концентрацій пестицидів в ґрунтових водах (SCI-GROW), мкг/л	$<1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$	$>1 \times 10^{-1}$
Індекс потенційного забруднення ґрунтових і поверхневих вод (LEACH)	$<0,01$	0,01-0,1	0,11-1,0	$>1,0$
Ризик для населення при споживанні ґрунтових вод (ГВ)	≤ 1	>1	.*	.*
Інтегральний показник небезпечності при потраплянні у воду (ІПНВВ), бали	≤ 4	5-6	7-8	≥ 9
∑ балів	9-14	15-20	21-27	28-34
Доцільність моніторингу	не обов'язково	бажано	обов'язково	посилений контроль

Продовження табл. 8.9

Критерії необхідності моніторингу пестицидів, дозволених до застосування на виноградниках та яблуневих садах

Критерій моніторингу	Оцінка в балах, залежно від значення показника			
	1	2	3	4
Санітарного стану ґрунту				
K_{oc}	<15	15-499	500-4000	>4000
Допустима добова доза (ДДД), мг/кг	>0,02	0,0051–0,02	0,0021–0,005	≤0,002
Клас небезпечності згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98	IV	III	II	I
Стійкість у ґрунті (T_{50}), діб	<11	11-30	31-120	>120
Σ балів	4-6	7-9	10-12	13-16
Доцільність моніторингу	не обов'язково	бажано	обов'язково	посилений контроль
Безпечності яблук, винограду та соків				
$\log P$ Ков	≤1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	>3,0
Фактор переробки	<0,25	0,25-0,75	0,5-0,75	>1,0
Допустима добова доза (ДДД), мг/кг	>0,02	0,0051–0,02	0,0021–0,005	≤0,002
Клас небезпечності згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98	IV	III	II	I
Стійкість у вегетуючих сільськогосподарських в рослинах (T_{50}), діб	<5	5-14	15-30	>30
Ризик для населення при харчових продуктів (ХП)	≤1	>1	.*	.*
Інтегральний показник небезпечності при вживанні продуктів (ПНВХП), бали	≤4	5-6	7-8	≥9
Σ балів	7-11	12-16	17-21	22-26
Доцільність моніторингу	не обов'язково	бажано	обов'язково	посилений контроль

Таблиця 8.10

Аналіз критеріїв, які необхідні враховувати при моніторингу пестицидів у виробничому середовищі, при їх застосуванні на виноградниках та яблуневих садах

Критерій	Оцінка в балах залежно від значення показника																
	Міл-бенок	Тре-бон	Кормо-ран		Турбо Престо		Блок-бастер	Сара-пе	Про-тект	Лайф-сул	Скай	Блю Стар	Серкадіс Плюс		Гліфо-голд Зумер	Зумер	Харвест Сمارт
	мілбемектин	етофен-прокс	новалурон	ацетаміпрід	клотіанідин	лямбда-цигалотрин	біфентрин	абамектин	спіродикло-фен	сірка	крезоксим-метил	гідроксид міді	флукса-проксад	дифено-коназол	гліфосат	оксифлу-орфен	1-МЦП
Тиск пари, мПа	3	1	3	2	1	1	3	2	2	3	3	1	1	1	3	3	1
ДДД, мг/кг	1	3	2	2	1	3	2	4	4	0	1	1	2	4	2	3	4
Клас небезпечності ДСанПіН 8.8.1.002-98	3	2	2	3	2	4	3	4	3	2	2	2	2	3	2	2	2
Рівень тирозину в плазмі крові, нмоль/мл	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ендокринний дизраптор	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
КМЮ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Професійний ризик	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Σ балів	11	10	11	11	8	12	16	15	13	9	10	8	9	12	11	12	11
Доцільність моніторингу	НО	НО	НО	НО	НО	Б	Б	Б	Б	НО	НО	НО	НО	Б	НО	Б	НО

Примітки: НО - не обов'язково; Б – бажано; О - обов'язково; ПК - посилений контроль.

Таблиця 8.11

Аналіз критеріїв, які необхідні враховувати при моніторингу пестицидів у воді водних об'єктів, при їх застосуванні на виноградниках та яблуневих садах

Критерій	Оцінка в балах залежно від значення показника																
	Міл-бенок	Тре-бон	Кормо-ран		Турбо-Престо		Блок-бастер	Сара-пе	Про-тект	Лайф-сул	Скай	Блю-стар	Серкадіс-Плюс		Гліфо-голд-Зумер	Зумер	Хар-вест-Смар-т
	мілбемектин	етофен-прокс	новалурон	ацетаміпрід	клотіанідин	лямбда-цигалотрин	біфентрин	абамектин	спіродикло-фен	сірка	крезоксим-метил	гідроксид-міді	флукса-проксад	дифено-коназол	гліфосат	оксифлу-орфен	1-МЦП
Sw, мг/л	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	2	1	2	2	4	1	3
K _{oc}	3	4	4	2	2	4	4	4	4	0	2	3	3	3	3	4	2
ДДД, мг/кг	1	3	2	2	1	3	2	4	4	0	1	1	2	4	2	3	4
Клас небезпечності ДСанПіН 8.8.1.002-98	3	2	2	3	2	4	3	4	3	2	2	2	2	3	2	2	2
T ₅₀ у воді, діб	4	3	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
SCI-GROW, мкг/л	1	2	1	2	4	1	1	1	2	0	2	4	3	2	3	1	0
LEACH	1	1	1	4	4	1	1	1	1	0	1	1	3	3	4	1	0
P(ГВ)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	0
ПНБВ, бали	1	2	1	3	4	2	2	2	2	0	1	2	2	3	2	2	0
∑ балів	16	19	16	24	25	21	21	21	22	7	16	19	22	25	25	19	15
Доцільність моніторингу	Б	Б	Б	О	О	О	О	О	О	НО	Б	Б	О	О	О	Б	Б

Примітки: НО - не обов'язково; Б – бажано; О - обов'язково; ПК - посилений контроль.

Таблиця 8.12

Аналіз критеріїв, які необхідні враховувати при моніторингу пестицидів у ґрунті, при їх застосуванні на виноградниках та яблуневих садах

Критерій	Оцінка в балах залежно від значення показника																
	Міл-бенок	Тре-бон	Кормо-ран		Турбо Престо		Блок-бастер	Сара-пе	Про-тект	Лайф-сул	Скай	Блю Стар	Серкадіс Плюс		Гліфо-голд Зумер	Зумер	Харвест Сمارт
	мілбемектин	етофен-прокс	новалурон	ацетаміпрід	клогіанідин	лямбда-цигалотрин	біфентрин	абабектин	спіродикло-фен	сірка	крезоксим-метил	гідроксид міді	флукса-проксад	дифено-коназол	гліфосат	оксифлу-орфен	1-МЦП
K _{oc}	3	4	4	2	2	4	4	4	4	0	2	3	3	3	3	4	2
ДДД, мг/кг	1	3	2	2	1	3	2	4	4	0	1	1	2	4	2	3	4
Клас небезпечності ДСанПіН 8.8.1.002-98	3	2	2	3	2	4	3	4	3	2	2	2	2	3	2	2	2
T ₅₀ ґрунті, діб	1	2	3	2	3	2	2	2	1	0	1	3	3	3	2	3	0
∑ балів	8	11	11	9	8	13	11	14	12	2	6	9	10	13	9	12	8
Доцільність моніторингу	Б	О	О	Б	Б	ПК	О	ПК	О	НО	НО	Б	О	ПК	Б	О	Б

Примітки: НО - не обов'язково; Б – бажано; О - обов'язково; ПК - посилений контроль.

Таблиця 8.13

Аналіз критеріїв, які необхідні враховувати при моніторингу пестицидів в яблуках, винограді та соках, при їх застосуванні на виноградниках та яблуневих садах

Критерій	Оцінка в балах залежно від значення показника																
	Міл-бенок	Тре-бон	Кормо-ран		Турбо-Престо		Блок-бастер	Сара-пе	Про-тект	Лайф-сул	Скай	Блю-Стар	Серкадіс-Плюс		Гліфо-голд-Зумер	Зумер	Харвест-Смарт
	мілбемектин	етофен-прокс	новалурон	ацетаміпрід	клотіанідин	лямбда-цигалотрин	біфентрин	абамектин	спіродикло-фен	сірка	крезоксим-метил	гідроксид-міді	флукса-проксад	дифено-коназол	гліфосат	оксифлу-орфен	1-МЦП
logP Ков	1	1	1	3	1	1	1	1	1	0	1	4	1	1	1	1	3
Фактор переробки	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ДДД, мг/кг	1	3	2	2	1	3	2	4	4	0	1	1	2	4	2	3	4
Клас небезпечності ДСанПіН 8.8.1.002-98	3	2	2	3	2	4	3	4	3	2	2	2	2	3	2	2	2
T ₅₀ у вегетуючих сільськогосподарських в рослинах, діб	2	2	2	2	2	2	3	2	2	0	2	3	2	2	2	2	1
P (ХП)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
ІПНВХП, бали	2	3	2	2	2	3	3	3	3	0	2	2	2	3	2	3	3
∑ балів	14	16	14	17	13	18	17	19	18	6	13	17	14	18	14	16	18
Доцільність моніторингу	Б	Б	Б	О	Б	О	О	О	О	НО	Б	О	Б	О	Б	Б	О

Примітки: НО - не обов'язково; Б – бажано; О - обов'язково; ПК - посилений контроль.

В таблицях 8.10-8.13 наведена узагальнена інформація щодо критеріїв, які слід враховувати при вирішенні питання необхідності моніторингу пестицидів, рекомендованих для захисту яблуневих садів та виноградників у виробничому повітряному середовищі, воді водних об'єктів, ґрунті, яблуках та винограді. Оцінка кожного окремого показника оцінювалась в балах (від 1 до 4 балів), в залежності від значення показника, та вираховувалась сума балів для кожного середовища окремо. Нами доповнено та удосконалено перелік критеріїв оцінки щодо доцільності проведення моніторингу в окремих об'єктах (воді, ґрунті, виробничому повітряному середовищі, яблуках, винограді).

Так, при оцінці необхідності виконання моніторингу пестицидів в виробничому повітряному середовищі слід враховувати наступне (табл. 8.9):

- 4-6 балів – проведення моніторингу не обов'язкове;
- 7-9 балів – моніторинг проводити бажано;
- 10-12 балів – моніторинг проводити обов'язково;
- 13-16 балів – пестициди підлягають посиленому контролю в даному середовищі.

Для визначення безпечності води водних об'єктів та встановлення необхідності проведення моніторингових досліджень ХЗЗР рекомендовано враховувати (табл. 8.10):

- 9-14 балів – проведення моніторингу не обов'язкове;
- 15-20 балів – моніторинг проводити бажано;
- 21-27 балів – моніторинг проводити обов'язково;
- 28-34 – пестициди підлягають посиленому контролю в даному середовищі.

При оцінці санітарного стану ґрунту і визначення необхідності виконання моніторингу пестицидів в ґрунті слід враховувати наступне (табл. 8.11):

4-6 балів – проведення моніторингу не обов'язкове;

7-9 балів – моніторинг проводити бажано;

10-12 балів – моніторинг проводити обов'язково;

13-16 балів – пестициди підлягають посиленому контролю в даному середовищі.

Для визначення безпечності яблук, винограду та соків та встановлення необхідності проведення моніторингових досліджень досліджуваних пестицидів рекомендовано враховувати наступне (табл. 8.12):

7-11 балів – проведення моніторингу не обов'язкове;

12-16 балів – моніторинг проводити бажано;

17-21 балів – моніторинг проводити обов'язково;

22-26 – пестициди підлягають посиленому контролю в даному середовищі.

Аналіз критеріїв, які необхідно враховувати при вирішенні питання необхідності моніторингу виробничого середовища показав, що досліджувані пестициди не підлягають обов'язковому контролю у повітрі при їх застосуванні для захисту яблуневих садів та виноградників.

Обов'язковому контролю у воді підлягають наступні д.р. ацетаміприд, клотіанідин, лямбда-цигалотрин, біфентрин, абамектин, спіродиклофен, флуксапіроксад, дифеноконазол, гліфосат; у ґрунті – етофенпрокс, новалурон, біфентрин, спіродиклофен, флуксапіроксад, оксифлуорфен; в яблуках та винограді – ацетаміприд, лямбда-цигалотрин, біфентрин, абамектин, спіродиклофен, гідроксид міді, дифеноконазол, 1-МЦП. Посиленого контролю у ґрунті потребують лямбда-цигалотрин, абамектин, дифеноконазол.

Розроблені рекомендації щодо моніторингу досліджуваних пестицидів у виробничому повітряному середовищі, воді, ґрунті, яблуках та винограді дозволять мінімізувати ризик небезпечного впливу пестицидів на працюючих та населення в цілому.

ВИСНОВКИ

На основі аналізу та узагальнення результатів, отриманих в ході лабораторних і натурних експериментів з дослідження небезпечності пестицидів, рекомендованих до застосування для захисту яблуневих садів та виноградників, вирішено актуальну наукову задачу профілактичної медицини – обґрунтовано медико-санітарні нормативи (регламенти) пестицидних формуляцій Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Харвест Сمارт, Протект, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Серкадіс Плюс, Сарапе, Гліфоголд, Зумер, Скай, нових діючих речовин мілбемектину та етофенпроксу, а також рекомендовано диференційовані критерії моніторингу пестицидів у об'єктах довкілля (воді, ґрунті, повітрі) і сільськогосподарській сировині (яблуках, винограді, соках). Це дозволить зменшити пестицидне навантаження на об'єкти довкілля та мінімізувати ризик небезпечного впливу пестицидів на професійні і непрофесійні контингенти, при їх застосуванні на яблуневих садах та виноградниках.

1. Встановлено, що станом на 2022 рік, згідно з офіційними даними Державної служби статистики України, на 43-69 % площ країни під багаторічні культури (плодові та ягідні, горіхи, виноград, хміль та інші багаторічні культури були застосовані пестициди. В структурі асортименту пестицидів для захисту багаторічних культур переважали фунгіциди – 77 % (207,2 тон), на гербіциди припадало 15,5 % (41,7 тон), інсектициди – 6,5 % (17,5 тон) від загальної кількості застосованих пестицидів, що свідчить про необхідність оцінки ризику їх небезпечного впливу на людину при виконанні виробничих операцій, споживанні води, яблук, винограду, вирощених при застосуванні інтенсивних систем хімічного захисту.

2. Проведено токсиколого-гігієнічну оцінку сучасних препаратів, запропонованих для захисту яблуневих садів та виноградників, і встановлено, що препарати Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Блю Стар, Турбо Престо, Блокбастер, Гліфоголд, Скай відносяться до III класу небезпечності

відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98, Харвест Сمارт, Протект, Серкадіс Плюс, Протект, Сарапе, Зумер – до II класу (лімітуючий критерій гостра інгаляційна токсичність), нові діючі речовини мілбемектин і етофенпрокс – до III класу. Обґрунтовані та затверджені у встановленому порядку 2 величини допустимої добової дози: мілбемектину на рівні 0,03 мг/кг та етофенпроксу – 0,003 мг/кг.

3. Встановлено, що досліджувані пестициди за стійкістю в яблуках та винограді, вирощених в ґрунтово-кліматичних зонах України, належать до III класу небезпечності відповідно ДСанПіН 8.8.1.002-98, крім біфентрину, міді та сірки – II клас небезпечності; за стійкістю в ґрунті спіродиклофен, мілбемектин віднесено до IV класу небезпечності, новалурон, мідь, дифенконазол, флуксапіроксад, клотіанідін та оксифлуорфен – до II класу, інші речовини (етофенпрокс, ацетаміпрід, біфентрин, абамектин, гліфосат, лямбда-цигалотрин) – до III класу небезпечності. Обґрунтовані та затверджені у встановленому порядку наступні медико-санітарні нормативи: 42 максимально допустимі рівні пестицидів в яблуках, винограді, соках; 23 строки очікування до збирання врожаю яблук та винограду.

4. Оцінено закономірності поведінки нових діючих речовин у ґрунті в натурних умовах та їх вплив на санітарний стан води водойм в лабораторних умовах, науково обґрунтовано медико-санітарні нормативи нових діючих речовин у ґрунті та воді: ОДК мілбемектину та етофенпроксу в ґрунті – 0,2 мг/кг, ГДК мілбемектину у воді – 0,003 мг/дм³ (лімітуючий показник – органолептичний та загальносанітарний), етофенпроксу – 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – загальносанітарний).

5. Обґрунтовані величини ОБРВ мілбемектину в повітрі робочої зони на рівні 0,1 мг/м³, етофенпроксу – 1,0 мг/м³; ОБРВ в атмосферному повітрі мілбемектину – 0,001 мг/м³, етофенпроксу – 0,002 мг/м³ та показано, що на всіх етапах використання пестицидів і різних видах обробки яблуневих садів та виноградників (вентиляторна обробка, штангова обробка міжрядь, ранцева обробка, обробка при зберіганні яблук в складських приміщеннях) не спостерігається перевищення медико-санітарних нормативів в ґрунті, повітрі

робочої зони і атмосферному повітрі поблизу обробленої ділянки та не відбувається погіршення умов праці працівників. Науково обґрунтовано 46 медико-санітарних нормативів безпечного застосування досліджуваних пестицидів (строки виходу на оброблені ділянки для виконання ручних / механізованих робіт): для препаратів Мілбенок, Требон, Корморан, Лайфсул, Протект, Серкадіс Плюс, Сарапе, Скай, Гліфоголд, Зумер – 3/7 діб, БлюСтар – 1/3 доби, Блокбастер, Турбо Престо – 4/10 діб.

6. Встановлено, що величини ризику для населення при споживанні води водойм, яблук, винограду, вирощених при застосуванні досліджуваних пестицидів, є допустимим (менше 1); за інтегральним показником небезпечності при надходженні досліджуваних пестицидів у воду більшість сполук належать до мало- та помірно небезпечних (4-3 клас), за винятком ацетаміприду, дифенконазолу, які є небезпечними (2 клас) та клотіанідину – високо небезпечний (1Б клас); за інтегральним показником небезпечності при вживанні продуктів – належать до 3-4 класу небезпечності (мало- або помірно небезпечні).

7. Обґрунтовано необхідність використання диференційованого підходу при виборі критеріїв, які слід враховувати при вирішенні питання необхідності моніторингу досліджуваних пестицидів, розроблені рекомендації щодо контролю за їх застосуванням та встановлено, що обов'язковому контролю у воді підлягають ацетаміприд, спіродиклофен, клотіанідин, лямбда-цигалотрин, біфентрин, флуксапіроксад, дифенконазол, абамектин, гліфосат; у яблуках – ацетаміприд, 1-метилциклопрен, спіродиклофен, мідь, лямбда-цигалотрин, біфентрин, дифенконазол, абамектин; винограді – спіродиклофен, мідь; ґрунті – етофенпрокс, новалурон, спіродиклофен, оксифлуорфен та посиленому контролю у ґрунті підлягають лямбда-цигалотрин, дифенконазол, абамектин, що дозволить зменшити пестицидне навантаження на населення та навколишнє середовище. Для контролю за застосуванням нових пестицидів розроблено 9 методичних вказівок.

УЗАГАЛЬНЕНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО НЕОБХІДНОСТІ
МОНІТОРИНГУ ПЕСТИЦИДІВ, РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЛЯ
ЗАСТОСУВАННЯ НА ЯБЛУНЕВИХ САДАХ ТА ВИНОГРАДНИКАХ

Препарат	Діюча речовина	Об'єкт моніторингу:			
		вода	грунт	яблука, сік	виноград, сік
Мілбенок	мілбемектин				
Требон	етофенпрокс		*		
Корморан	новалурон		*		
	ацетаміприд	*		*	
Лайфсул	сірка				
Харвест Смарт	1-метил-циклопропен			*	
Протект	спіродиклофен	*	*	*	*
Блю Стар	гідроокис міді			*	*
Турбо	клотіанідин	*			
Престо	лямбда-цигалотрин	*	**	*	
Блокбастер	біфентрин	*		*	
Серкадіс	флуксапіроксад	*	*		
Плюс	дифеноконазол	*	**	*	
Сарапе	абамектин	*	**	*	
Гліфоголд	гліфосат	*			
Зумер	гліфосат				
	оксифлуорфен		*		
Скай	крезоксим-метил				

Примітки: * - обов'язковий моніторинг; ** - посилений контроль.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Александрова, Л.Г., Демченко, В.Ф. & Клисенко, М.А. (2011). Біологічний моніторинг потенційно небезпечних хімічних речовин як складова моніторингу здоров'я. *Actual problems of transport medicine*. 1 (23), 31-37.
2. Антоненко, А., Борисенко, А., Мельничук, Ф., & Ткаченко, І. (2024). Сучасний стан законодавства у сфері захисту рослин та еколого-гігієнічного моніторингу в Україні. *One Health Journal*, 2(III), 62–68. <https://doi.org/10.31073/onehealthjournal2024-III-07>
3. Антоненко, А.М. & Ткаченко, І.В. (2021). Оцінка ризику та прогнозування можливості виникнення гострих токсичних ефектів у працівників при роботі з препаратом Оберон Рапід 240 SC, КС. *Ukrainian Scientific Medical Youth Journal*, 4 (127), 124-128. <http://ir.librarynmu.com/bitstream/123456789/7791/1/11.pdf>
4. Антоненко, А.М. (2018). Прогнозування розвитку гострих отруєнь у сільськогосподарських робітників при використанні фунгіцидів на основі діючих речовин – індукторів монооксигеназної системи печінки. *Український журнал з проблем медицини праці*, 1 (54), 57–60. <http://ir.librarynmu.com/handle/123456789/701>
5. Антоненко, А.М. (2019). *Пестициди як чинники ризику розвитку хвороб щитоподібної залози: гігієнічна регламентація та обґрунтування критеріїв гігієнічного моніторингу*: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора медичних наук. 14.02.01 – гігієна та професійна патологія. Київ : НМУ. 35 с
6. Антоненко, А.М., Вавріневич, О.П., Коршун, М.М., Омельчук, С.Т. & Ставніченко, П.В. (2018). Гігієнічне обґрунтування моделі прогнозування небезпеки для людини при вживанні сільськогосподарських продуктів контамінованих пестицидів (на прикладі фунгіцидів класу піразолкарбоксамідів). Інформаційний лист про нововведення в сфері охорони

здоров'я. № 29-2018. Доступно з: <http://ir.librarynmu.com/bitstream/123456789/705/1/10.pdf>

7. Антоненко, А.М., Вавріневич, О.П., Коршун, М.М., Омельчук, С.Т. & Ставніченко, П.В. (2018.) Гігієнічне обґрунтування моделі прогнозування небезпеки для людини при вживанні сільськогосподарських продуктів контамінованих пестицидів (на прикладі фунгіцидів класу піразолкарбоксамідів). Інформаційний лист про нововведення в сфері охорони здоров'я, № 29-2018.

8. Антоненко, А.М., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т. & Коршун, М.М. (2016). Порівняльна гігієнічна оцінка стійкості у ґрунті та ризику забруднення ґрунтових вод інсектицидами різних хімічних класів і прогноз небезпечності для людини при вживанні контамінованої води. Проблеми харчування, 2 (45), 31-39.

9. Антоненко, А.М., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т., Бардов, В.Г. & Шпак, Б.І. (2019). Модель оцінки ризику забруднення ґрунтових і поверхневих вод пестицидами та прогнозування небезпеки при їх потрапленні в організм людини з водою. Інформаційний лист № 192-2019. Київ. 4 с.

10. Антоненко, А.М., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т., Бардов, В.Г. & Борисенко, А.А. (2019). Гігієнічне обґрунтування критеріїв відбору для проведення моніторингу пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах та ґрунті на прикладі фунгіцидів. *Актуальні проблеми сучасної медицини: Вісник Української медичної стоматологічної академії*, 9 (3), 104-108. doi: <https://doi.org/10.31718/2077-1096.19.3.104>

11. Антоненко, А.М., Вавріневич, О.П., Шпак, Б.І., Ткаченко, І.В. & Омельчук, С.Т. (2022). Прогнозування небезпеки впливу інсектицидів-авермектинів на здоров'я людини при споживанні рослинних продуктів, вирощених при застосуванні препаратів на їх основі. *Медична наука України*, 18(3), 83-86. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2022.12>

12. Антоненко, А.М., Шпак, Б.І., Бардов, В.Г., Коршун, О.М. & Коршун, М.М. (2015). Еколого-гігієнічна оцінка застосування препаратів на

основі авермектинів у сільському господарстві України. *Довкілля та здоров'я*, 2, 62-66. http://nbuv.gov.ua/UJRN/dtz_2015_2_15

13. Антропов, К.Д., Вавріневич, О.П., & Гиренко, Т.В. (2014). Гігієнічна оцінка технології застосування фунгіциду Талендо Екстра, к.е. на винограднику. *Український журнал з проблем медицини праці*, 2(39), 73-78 <https://doi.org/10.33573/ujoh2014.02.073>

14. Балан, Г.М., Харченко, А.О. & Бубало, Н.М. (2013). Причини, структура та клінічні синдроми гострих отруєнь пестицидами у працівників сільського господарства в умовах його реформування. *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки*, 4, 22-29.

15. Бардов, Г.П. & Вавріневич, О.П. (2023). Проблема прогнозування виникнення гострих токсичних ефектів, в тому числі шкірних захворювань, у працівників агропромислового сектору перед застосуванням інсектицидів. *Медична наука України*, 19(3), 102-114. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2023.14>

16. Білик, М.О. (2022). Біологічний захист рослин від шкідливих організмів: підручник. Харків: Майдан. 356 с.

17. Білоус, О. & Вавріневич, О. (2022). Прогнозування гострих отруєнь у працівників сільського господарства при застосуванні пестицидів на ягідних та баштанних культурах. *Ukrainian Scientific Medical Youth Journal*, 3(132), 80-86. [https://doi.org/10.32345/USMYJ.4\(134\).2022.80-86](https://doi.org/10.32345/USMYJ.4(134).2022.80-86)

18. Білоус, О.С. & Вавріневич, О.П. (2023). Математичне моделювання поведінки пестицидів у ґрунті та оцінка негативного впливу на організм людини пестицидів у промислових умовах у разі їх надходження в ґрунтові води. *Одеський медичний журнал*, 3(184), 99-103 doi: <http://doi.org/10.32782/2226-2008-2023-3-18>

19. Білоус, О.С., & Вавріневич, О.П. (2023). Оцінка ризику для населення при вимиванні з ґрунту в ґрунтові води різних груп пестицидів, рекомендованих для захисту ягідних та баштанних культур у приватному секторі України. *Public health system in Ukraine and EU countries: realities*,

transformation, development vectors, perspectives: Scientific: monograph. (1st ed.), pp. 156-170. Riga, Latvia: Baltija Publishing. <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-330-9-6>

20. Білоус, С.В., Омельчук, С.Т., Вавріневич, О.П. & Антоненко, А.М. (2016). Порівняльна оцінка стійкості фунгіцидів класів триазолпіримідинів, триазолів, піримідинів і морфолінів у ґрунті та прогнозування забруднення ними ґрунтових вод. *Медичні перспективи*. 21(1), 116-123.

21. Бомба, М.Я., Федина, Л.О., Зазуляк, Т.С. & Житнецький, І.В. (2024). Поживна цінність і безпечність плодово-ягідної дикорослої сировини при використанні у харчуванні людини. *Продовольчі ресурси*, 12(22), 37-43. <https://doi.org/10.31073/foodresources2024-22-04>

22. Бублик Л.І. & Балюх, О.В. (2011). Екотоксикологічна оцінка застосування фунгіцидів для захисту посівів сої. *Карантин і захист рослин*, 57, 26-32. Доступно з: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Zikr_2011_57_5

23. Бублик Л.І., Васечко, Г.І. & Васильєв, В.П.; (1999). Довідник із захисту рослин. Лісовий М.П. (ред). Київ: Урожай. 744 с.

24. Вавріневич, О.П. (2012). Гігієнічна оцінка професійного ризику при застосуванні фунгіцидів класу етилен-біс-дитіокарбаматів. *Медичні перспективи*, 17(4), 109-114. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Мр_2012_17_4_24

25. Вавріневич, О.П. (2015). Гігієнічна оцінка потенційного комбінованого ризику небезпечного впливу сумішевих фунгіцидів для працівників. *Український журнал з проблем медицини праці*, 1 (42), 58-66. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ujppmp_2015_1_10

26. Вавріневич, О.П. (2019). Гігієнічне обґрунтування критеріїв відбору для проведення моніторингу фунгіцидів в агропромисловому комплексі України. *Довкілля та здоров'я*, 1 (90), 4-9

27. Вавріневич, О.П. (2020). Удосконалення системи моніторингу різних груп та хімічних класів пестицидів у воді водойм господарсько-питного

та культурно-побутового використання. *Екологічні проблеми сфери життєдіяльності людини*: матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю, м. Київ.

28. Вавріневич, О.П., Антоненко, А.М., Омельчук, С.Т. & Карюченко, Р.М. (2016). Прогнозування небезпечного впливу найбільш поширених класів інсектицидів на організм людини при використанні ґрунтових та поверхневих вод для питних потреб. *Актуальні проблеми сучасної медицини: Вісник Української медичної стоматологічної академії*, 16, (4(56) ч. 3), 18-22.

29. Вавріневич, О.П., Антоненко, А.М., Омельчук, С.Т. & Коршун, М.М. (2016). Спосіб комплексної оцінки ризику негативного впливу на організм людини пестицидів при їх вимиванні у воду. Патент 105429 UA, МПК А61В 10/00 (2016.01); Заявник та патентовласник Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. № u 2015 06528; заявл. 03.07.2015; опубл. 25.03.2016. Бюл. № 6. 4с.

30. Вавріневич, О.П., Антоненко, А.М., Омельчук, С.Т., Бардов, В.Г. & Новохацька, О.О. (2019). Модель комплексної оцінки ризику негативного впливу на організм людини пестицидів при їх вимиванні з ґрунту у ґрунтові води. Інформаційний лист № 191-2019. Київ. 4 с.

31. Вавріневич, О.П., Ібрагімова, І.В. & Омельчук, С.Т. (2021). Гігієнічна оцінка безпечності повітря робочої зони під час застосування інсектицидів для захисту яблуневих садів. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини*: зб. матеріалів науково-практичної конференції з міжнародною участю, 17 березня 2021 р. Київ С.Т. Омельчук (ред.). (с. 47-48). Київ: Медінформ. [НАЦІОНАЛЬНИЙ \(librarynmu.com\)](http://librarynmu.com)

32. Вавріневич, О.П., Ібрагімова, І.В. & Омельчук, С.Т. (2023). Гігієнічна оцінка безпечності яблук та винограду, вирощених при застосуванні сучасних інсектицидів. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини* зб. матеріалів науково-практичної конференції з міжнародною участю, 15 березня 2023 р. Київ С.Т. Омельчук (ред.). (с. 68-69). Київ: Медінформ. Доступно з: <http://ir.librarynmu.com/handle/123456789/7083>

33. Вавріневич, О.П., Ібрагімова, І.В., Омельчук, С.Т. & Антоненко, А.М. (2022). Наукове обґрунтування орієнтовно безпечного рівня впливу (ОБРВ) нової сполуки мілбемектину у повітрі робочої зони. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини*: зб. матеріалів науково-практичної конференції з міжнародною участю, 16 березня 2022 р. м. Київ. С.Т. Омельчук (ред.). (с. 41-42). Київ: Медінформ. <http://ir.librarynmu.com/handle/123456789/7426>

34. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності (ДСП 8.8.1.2.002-98): затверджено МОЗ України Постановою першого заступника Головного державного санітарного лікаря України від 28 серпня 1998 р. № 2. Доступно з: [Гігієнічна класифікація пестицидів... | від 28.08.1998 № 2 \(rada.gov.ua\)](#)

35. ГОСТ 30178-96 Сировина і продукти харчові. Атомно-абсорбційний метод визначення токсичних елементів (Міждержавний стандарт) https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=76401

36. Гринько, А.П. Кузнєцова, О.М. Юрченко, Т.В. & Оверченко, Н.П. (2004). Методичні вказівки з визначення гліфосату в овочах, фруктах, зерні хлібних злаків та кукурудзи, зернобобових та баштанних культурах методом високоефективної рідинної хроматографії №363-2002 від 13.02.2002. *Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі*. Збірник № 39, (с. 71–82). Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України

37. Гунчак, М.В. (2023). Екотоксикологічне обґрунтування хімічних систем захисту яблуні (*Malus*) від шкідливих організмів в умовах Передкарпатської провінції Карпатської гірської зони України. *Агроекологічний журнал України*, 2, 109-122. <https://orcid.org/0000-0002-3521-8531>

38. Державна комісія по хімічним засобам боротьби з шкідниками, хворобами рослин та бур'янами (1981). Методичні вказівки з фотометричного визначення сірки у повітрі № 2333-81. *Методичні вказівки*, 17, с. 103-105. Київ

39. Державна комісія по хімічним засобам боротьби з шкідниками, хворобами рослин та бур'янами (1995). Методичні вказівки щодо хроматографічного вимірювання концентрації біфентрину (талстару) у повітрі робочої зони № 6220-91. *Методичні вказівки*. Збірник 22, ч. 2, с. 4-9. Київ.

40. Державна комісія по хімічним засобам боротьби з шкідниками, хворобами рослин та бур'янами (2000). Методичні вказівки щодо хроматографічного вимірювання концентрацій біфентрину та зетациперметрину в атмосферному повітрі. № 67-97. *Методичні вказівки*. Збірник 26, с. 63-66. Київ.

41. Державна комісія по хімічним засобам боротьби з шкідниками, хворобами рослин та бур'янами (1995). Тимчасові методичні вказівки щодо визначення нової групи синтетичних піретроїдів (карате, циболт, децис, фастак, данітол) у рослинах, ґрунті, воді водойм хроматографічними методами (ГРХ, ТШХ) № 4344-87. *Методичні вказівки*. Збірник 18, ч.2, с. 72-81. Київ

42. Державна комісія по хімічним засобам боротьби з шкідниками, хворобами рослин та бур'янами (1995). Методичні вказівки щодо газохроматографічного визначення біфентрину (талстару) у рослинних об'єктах, воді, ґрунті № 6207-91 *Методичні вказівки*. Збірник 37, (22), ч. 1, с. 9-15. Київ

43. Державна комісія по хімічним засобам боротьби з шкідниками, хворобами рослин та бур'янами (1995). Методичні вказівки щодо газохроматографічного визначення дифенокназолу (скора) у рослинному матеріалі, ґрунті, воді №6147-91. *Методичні вказівки*. Збірник 22, ч. 1, с. 59-64. Київ.

44. Державна комісія по хімічним засобам боротьби з шкідниками, хворобами рослин та бур'янами (1995). Методичні вказівки щодо визначення гліфосату та його метаболіту амінометилфосфорної кислоти у воді, ґрунті,

рослинних культурах методом ГЖХ №6123-91. *Методичні вказівки*. Збірник, 20, ч. 2, с. 340). Київ

45. Державна комісія по хімічним засобам боротьби з шкідниками, хворобами рослин та бур'янами (1995). Тимчасові методичні вказівки щодо визначення гоалу в ґрунті, ефіроолійних рослинах та ефірних оліях методом ГЖХ №4325-87. *Методичні вказівки*. Збірник 18, ч. 1, с. 84. Київ

46. Державна служба статистики України (2018). Використання добрив і пестицидів під урожай сільськогосподарських культур 2018 року. Доступно з: https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/sg/vmod/arch_vmodsg_u.htm

47. Державна служба статистики України (2019). Використання добрив і пестицидів під урожай сільськогосподарських культур 2019 року. Доступно з: <https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/sg/vmod/vmodsg2019.xls>

48. Державна служба статистики України (2020). Використання добрив і пестицидів під урожай сільськогосподарських культур 2020 року. Доступно з: https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/sg/vmod/arch_vmodsg_u.htm

49. Державна служба статистики України (2021). Використання добрив і пестицидів під урожай сільськогосподарських культур 2021 року. Доступно з: https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/sg/vmod/arch_vmodsg_u.htm

50. Державна служба статистики України (2022). Використання добрив і пестицидів під урожай сільськогосподарських культур 2022 року. Доступно з: https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/sg/vmod/arch_vmodsg_u.htm

51. Державний реєстр пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (2024). *Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України*. Доступно з: <https://mepr.gov.ua/upravlinnya->

[vidhodamy/derzhavnyj-reyestr-pestytsydiv-i-agrohimikativ-dozvolenyh-dovykorystannya-v-ukrayini/](#)

52. ДСТУ 4078-2001 Якість води. Визначання нітрату. Частина 3. Спектрометричний метод із застосуванням сульфосаліцилової кислоти (ISO 7890-3:1988, MOD). Доступно з: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=73287.

53. ДСТУ 4287:2004 Якість ґрунту. Відбирання проб. Київ: Держспоживстандарт України, 2005. 9 с.
https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=54569

54. ДСТУ 4770.6:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук міді в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії
https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=58930

55. ДСТУ 7670:2014 Сировина і продукти харчові. Готування проб. Мінералізація для визначання вмісту токсичних елементів.
https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=85544

56. ДСТУ ISO 10381-2:2004 Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 2. Настанови з методів відбирання проб (ISO 10381-2:2002, IDT)
https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=58855

57. ДСТУ ISO 11466-2001 Якість ґрунту. Вилучання перехідних елементів, що розчиняються в царській водці (ISO 11466:1995, IDT)
https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=58942

58. ДСТУ ISO 15923-1:2018 Якість води. Визначення окремих параметрів з використанням систем дискретного аналізу. Частина 1. Вміст амонію, нітрату, нітриту, хлориду, ортофосфату, сульфату та силікату з фотометричним детектуванням (ISO 15923-1:2013, IDT). Доступно з: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=79777

59. ДСТУ ISO 5813:2004 Якість води. Визначання розчиненого кисню. Йодометричний метод (ISO 5813:1983, IDT). Доступно з: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=52803

60. ДСТУ ISO 5815-2:2009 Якість води. Визначення біохімічного споживання кисню після п діб (БСК < індекс> п). Частина 2. Метод нерозведених проб. Якість води. Визначення біохімічного споживання кисню після п днів (БСКп). Частина 2. Метод для нерозведених проб (ISO 5815-2:2003, ЮТ). Київ: Держспоживстандарт, 2004. Доступно з: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=29532

61. ДСТУ ISO 6222:2002 Якість води. Підрахування мікроорганізмів, що утворюють колонії. Підрахування колоній інокуляцією в живильне агарове середовище (ISO 6222:1999, IDT). З Поправкою (ІПС № 11-2004). Доступно з: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=95726

62. ДСТУ ISO 7027:2003 Якість води. Визначання каламутності (ISO 7027:1999, IDT) https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=57251

63. ДСТУ ISO 7150-1:2003 Якість води. Визначення амонію. Частина 1. Ручний електрометричний метод (ISO 7150/1:1984, IDT). Доступно з: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=73305

64. ДСТУ ISO 7887:2003 Якість води. Визначання і досліджування забарвленості (ISO 7887:1994, IDT) https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=72427

65. Зінченко, Т.І. (2018). *Токсиколого-гігієнічна оцінка бакових сумішей пестицидів в системі хімічного захисту суниці*: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата медичних наук. 14.02.01 – гігієна та професійна патологія. Київ: НМУ. 22 с.

66. Зінченко, Т.І., Пельо, І.М., Омельчук, С.Т. & Вавріневич, О.П. (2016). Гігієнічна оцінка потенційного ризику для осіб, задіяних при застосуванні пестицидів у системі хімічного захисту полуниці в умовах особистих селянських господарств. *Український журнал з проблем медицини праці*, 3 (48), 71-78.

67. Ібрагімова, І.В. & Вавріневич, О.П. (2023). Оцінка ризику та гігієнічна регламентація застосування інсектициду мілбенек на основі нової сполуки класу аверсектинів мілбемектину. *Вісник Вінницького національного медичного університету*, 27(4), 635-640. doi: 10.31393/reports-vnmedical-2023-27(4)-18

68. Ібрагімова, І.В. (2022). Обґрунтування гранично допустимої концентрації мілбемектину у воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення: тези Annual Young Medical Scientists' Conference 2022, AYMSCConf 2022. *Ukrainian scientific medical youth journal*, 3(133), с. 84. <https://doi.org/10.32345/USMYJ.SUPPLEMENT.3.2022>

69. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П. & Омельчук, С.Т. (2023). Гігієнічна оцінка ймовірності виникнення гострих токсичних ефектів у працівників при виконанні робіт з фунгіцидами для обробки садів та виноградників. *Гігієна праці та професійних захворювань: минуле, сьогодні та майбутнє* : матеріали Науково-практичної конференції, присвяченої 100-й річниці заснування Інституту робітничої медицини (нині – Науково-дослідний інститут гігієни праці та профзахворювань ХНМУ), Харків, 10 травня 2023 р. В. В. М'ясоєдов, М. Г. Щербань, О. Г. Мельник (ред. кол.). (с. 56-57). Харків. <https://repo.knmu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/14b7d187-c1d6-4780-ad1a-6b0a3be205b1/content>

70. Ібрагімова, І.В., & Вавріневич, О.П. (2024). Гігієнічна оцінка ризику для людини при застосуванні інсектицидів на основі етофенпроксу за токсичними параметрами. *Медична наука України*, 20(1), 107-114. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.1.2024.14>

71. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П., Антоненко, А.М., Омельчук, С.Т. & Бардов, В.Г. (2022). Токсиколого-гігієнічна оцінка нової діючої речовини класу аверсектинів – мілбемектину і препарату на його основі Мілбенек 1 %, КЕ. *Медична наука України*, 18(3), 87-93. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2022.13>

72. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т. & Бардов, В.Г. (2022). Обґрунтування орієнтовно допустимої концентрації нового інсекто-акарициду мілбемектину в ґрунті: матеріали XIX Конгрес Світової федерації Українських лікарських товариств (СФУЛТ). *Науково-практичний часопис Всеукраїнського Лікарського Товариства, Українські медичні вісті*, 3-4(92-93), 134-135.

73. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т. (2021). Гігієнічна оцінка можливості виникнення гострих токсичних ефектів у працівників при застосуванні інсектицидів для захисту яблуневих садів та виноградників. *Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України (сімнадцяті марзєєвські читання)*, збірка тез доповідей науково-практичної конференції, 21-22 жовтня 2021 р. Вип. 21, (с.173-175). Київ. <http://ir.librarynmu.com/bitstream/123456789/11200/1/14.pdf>

74. Іванюта, С.П. (ред.) (2020). Зміна клімату: наслідки та заходи адаптації: аналіт. доповідь. Київ: НІСД. 110 с. Доступно з: https://niss.gov.ua/sites/default/files/2020-10/dop-climate-final-5_sait.pdf

75. Кавецький, В.М., Юрченко, Т.В., Кавецький, С.В. (2012). Вплив фосфорних добрив на швидкість метаболічних процесів в озимій пшениці та детоксикацію гліфосату. *Захист і карантин рослин*, 58, 67-73.

76. Козловська, Т.Ф. (2008). Застосування методології екологічного ризику у встановленні взаємозв'язків між якістю харчових продуктів і захворюваністю населення. *Екологічна безпека*, 1(1), 51-61. [https://www.kdu.edu.ua/EKB_jurnal/2008_1\(1\)/zmist2008-1.html](https://www.kdu.edu.ua/EKB_jurnal/2008_1(1)/zmist2008-1.html)

77. Кондратюк, М.В. (2018). *Гігієнічне обґрунтування нормативів і регламентів безпечного застосування комбінованих фунгіцидів на зернових колосових культурах*: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата медичних наук. 14.02.01 – гігієна та професійна патологія. Київ: НМУ. 24 с.

78. Коршун, М., & Мартіянова Ю. (2022). Гігієнічна оцінка потенційного ризику для здоров'я населення, викликаного забрудненням

підземних і поверхневих вод пестицидами різних хімічних класів. *Medicni Perspektivi*, 27 (3), 149–156. <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2022.3.265963>

79. Коршун, М.М., & Антоненко, А.М. (2012). Порівняльні гігієнічна оцінка професійного ризику при застосуванні гербіциду Майстер Пауер OD на посівах кукурудзи, розрахованого з використанням різних методичних підходів. *Український журнал з проблем медицини праці*, 2(30), 42-48.

80. Коткова, Т.М. (2013). Забруднення води річки Жерев і її основних приток пестицидами та їх вплив на вміст кишкової палички. *Вісник ЖНАЕУ*, 1(1), 126–133. <http://ir.znau.edu.ua/handle/123456789/476>

81. Методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я, № 131-2005. Київ: Укрмедпатентінформ. 2 с.

82. Методичні вказівки з визначення дифеноконазола і пенконазола (препарат "Скор-Топ") в грушах, яблуках, вищому, чорному хроматографічними методами №55-97. *Методичні вказівки*. Збірник. 26, С. 159.

83. Методичні вказівки з визначення залишкових кількостей лямбда-цигалотрина в капусті, яблуках, винограді, соку та вині ГЖХ методом №167-99. *Методичні вказівки*. Збірник 28, С. 122.

84. Методичні вказівки з визначення флуксапіроксаду в ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії № 1238-2013 ; Затв. Міністерством екології та природних ресурсів України (Наказ № 149 від 08.04.13) та погоджено з Державною санітарно-епідеміологічною службою України (Постанова головного державного санітарного лікаря України № 4 від 06.04.13).

85. Методичні вказівки з визначення флуксапіроксаду в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії. № 1208-2012 / Затв. Міністерством екології та природних ресурсів України (Наказ № 30 від 08.01.13) та погодж. з Державною санітарно-

епідеміологічною службою України (Постанова головного державного санітарного лікаря України № 35 від 25.12.12).

86. Методичні вказівки щодо хроматографічного вимірювання концентрацій нових синтетичних піретроїдів (данітол, фастак, циболт, карате) у повітрі робочої зони № 4970-89. Довідник. Т. 2, 1992, с.254-256.

87. Методичні рекомендації по вивченню і гігієнічній оцінці умов праці при застосуванні пестицидів : МР № 01-19/140-17. 1995. 11 с.

88. Методичні рекомендації щодо встановлення розрахункових нормативів пестицидів у воді господарсько-питного призначення, повітрі робочої зони та атмосферному повітрі населених місць з використанням ЕОМ. Київ, 1987.

89. Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України (2022). Методичні вказівки з визначення етофенпроксу в яблуках та яблучному соку методом газової тандемної хромато-мас-спектрометрії №1799-2022; Затв. Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 14.09.2022 року № 363.

90. Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України, Інститут гігієни та екології Національного медичного університету ім. О. О. Богомольця. (2021). Методичні вказівки з визначення мілбемектину в яблучному та виноградному соках методом високоефективної рідинної хроматографії № 1762-2021 ; Затв. Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України 21 жовтня 2021 року № 682.

91. Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України, Інститут гігієни та екології Національного медичного університету ім. О. О. Богомольця. (2021). Методичні вказівки з визначення мілбемектину в яблуках та винограді методом ВЕРХ №1763-2021; Затв. Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України 21 жовтня 2021 року № 682. Доступно з: http://www.leonorm.lviv.ua/p/NL_DOC/2021/Nak682.htm

92. Міністерство екології та природних ресурсів України (2001). Методичні вказівки щодо визначення ацетаміприду в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі хроматографічними методами №159-99. *Методичні вказівки*, 30, с. 20-26. Київ.

93. Міністерство екології та природних ресурсів України (2001). Методичні вказівки щодо визначення лямбда-цигалотрину в атмосферному повітрі хроматографічними методами № 113-98. *Методичні вказівки*. Збірник 32, с. 97-105. Київ

94. Міністерство екології та природних ресурсів України (2001). Методика вимірювання концентрацій крезоксим-метилу в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом газорідинної хроматографії № 166-99. Методичні вказівки. Збірник. 29, pp. 64-68. Київ.

95. Міністерство екології та природних ресурсів України (2001). Методичні вказівки по визначенню Hg, Zn, Ni, Co, Cd, Cu в ґрунті, рослинах, воді методом тонкошарової хроматографії. № 50-97. *Методичні вказівки*. Збірник 37, с. 18-23. Київ.

96. Міністерство екології та природних ресурсів України (2001). Тимчасові методичні вказівки щодо порідження крезоксим-метилу у воді, ґрунті, яблуках, винограді, яблучному та виноградному соках методом газорідинної хроматографії № 205-2000. *Методичні вказівки*. Збірник 33, с. 14-18. Київ

97. Міністерство екології та природних ресурсів України (2003). Методичні вказівки щодо визначення ацетаміприду у воді, ґрунті, огірках, томатах та яблуках хроматографічними методами. № 197-2000 *Методичні вказівки*. Збірник 34, с. 6-14. Київ.

98. Міністерство екології та природних ресурсів України (2004). Методичні вказівки з виконання вимірювань новалурону у воді, ґрунті, яблуках, картоплі, яблучному соку методами ВЕРХ та ТШ хроматографії №302-2001. *Методичні вказівки*. Збірник 37, с. 181. Київ

99. Міністерство екології та природних ресурсів України (2004). Методичні вказівки з виконання вимірювань сірки в яблуках та винограді методом ВЕРХ №292-2001. *Методичні вказівки*. Збірник 37, с. 105. Київ
100. Міністерство екології та природних ресурсів України (2011). Методичні вказівки з визначення 1-метилциклопропену (1-МЦП) в повітрі робочої зони методом газоадсорбційної хроматографії №793-2007. *Методичні вказівки*. Збірник 72, с. 166. Київ
101. Міністерство екології та природних ресурсів України (2011). Методичні вказівки з визначення 1-метилциклопропену (1-МЦП) в яблуках методом газоадсорбційної хроматографії № 794-2007. *Методичні вказівки*. Збірник 72, с. 180-193. Київ.
102. Міністерство екології та природних ресурсів України (2013). Методичні вказівки з визначення спіродиклофену в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом ВЕРХ №970-2009. *Методичні вказівки*. Збірник 80, с. 138. Київ.
103. Міністерство екології та природних ресурсів України (2014). Методичні вказівки з визначення спіродиклофену в ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії. № 1023-2010. *Методичні вказівки*. Збірник 86, с. 147-160. Київ.
104. Міністерство екології та природних ресурсів України (2014). Методичні вказівки з визначення спіродиклофену в грушах, яблуках, винограді та соках методом високоефективної рідинної хроматографії. № 1024-2010. *Методичні вказівки*. Збірник 86, с. 161-175. Київ.
105. Міністерство екології та природних ресурсів України (2014). Методичні вказівки з визначення клотіанідину в яблуках та яблучному соку методом ВЕРХ № 996-2010. Збірник № 86, с. 35. Київ.
106. Міністерство екології та природних ресурсів України (2017). Методичні вказівки з визначення абамектину в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії № 1106-2011. *Методичні вказівки*. Збірник 96, с. 5-21. Київ.

107. Міністерство екології та природних ресурсів України (2017) Методичні вказівки з визначення абамектину у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії № 1108-2011. *Методичні вказівки*. Збірник 96, с. 38-55. Київ.

108. Міністерство екології та природних ресурсів України (2018). Методичні вказівки з визначення флуксапіроксаду в яблуках та яблучному соку методом ВЕРХ №1514-2018; затверджено Міністерством екології та природних ресурсів України (Наказ № 246 від 06.07.18) та погоджених листами Державної служби України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів від 13.04.2018 № 7/1173-18 та від 22.05.2018 №87/2594-18.

109. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України (2021). Методичні вказівки з визначення мілбемектину у воді методом ВЕРХ №1759-2021; затверджено Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 21 жовтня 2021 року № 682.

110. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України (2022). Методичні вказівки з визначення етофенпроксу у воді методом газової тандемної хромато-мас-спектрометрії №1796-2022; затверджено Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 14.09.2022 року № 363.

111. Міністерство охорони здоров'я (1984). Методичні рекомендації щодо обґрунтування орієнтовних безпечних рівнів впливу (ОБРВ) пестицидів у повітрі робочої зони при їх застосуванні у сільському господарстві. № 2302-81. (1981). МОЗ, затв. МЗ 17.03.1981. 12 с.

112. Міністерство охорони здоров'я (1997). Методичні вказівки щодо застосування розрахункового методу обґрунтування орієнтовних безпечних рівнів впливу (ВЗУВ) шкідливих речовин у повітрі робочої зони. № 1599-77. (1997). МОЗ, затв. МЗ 02.02.1977. 15с.

113. Міністерство охорони здоров'я (1976). Методичні вказівки щодо розробки та наукового обґрунтування гранично допустимих концентрацій шкідливих речовин у воді водойм № 1296-75, затверджено 04.15.75. 80 с.

114. Міністерство охорони здоров'я (1979). Методичні вказівки щодо застосування розрахункових та експрес-експериментальних методів при гігієнічному нормуванні хімічних сполук у воді водних об'єктів № 1943-78, затверджено 08.12.78. 28 с.

115. Міністерство охорони здоров'я (1988). Методичні вказівки з визначення нових пестицидів № 4263-87; затверджено 13.03.87. Київ

116. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2004). Методичні вказівки з виконання вимірювань новалурону у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методами вискоєфективної рідинної і тонкошарової хроматографії № 301-2001. Збірник № 37, с.173-180. Київ.

117. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2007). Методичні вказівки з визначення клотіанідину в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом вискоєфективної рідинної хроматографії № 420-2003. *Методичні вказівки*. Збірник 44, с. 212-224. Київ.

118. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2004). Методичні вказівки з виконання вимірювань дифенокназолу у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі. № 294-2001. *Методичні вказівки*. Збірник 37, с. 117-121. Київ.

119. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2007). Методичні вказівки з визначення оксифлуорфену в атмосферному повітрі методом ГРХ №392-2003. *Методичні вказівки*. Збірник 43, с. 207. Київ.

120. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2004). Методичні вказівки по визначенню гліфосату в атмосферному повітрі методом ТШХ №231-2001. *Методичні вказівки*. Збірник 38, с. 10.

121. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2004). Методичні вказівки з визначення гліфосату в овочах, фруктах, зерні хлібних злаків та кукурудзи, зернобобових та баштанних культурах методом ВЕРХ №363-2002. *Методичні вказівки*. Збірник 39, с. 71. Київ

122. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2004). Методичні вказівки з виконання вимірювань новалурону у воді, ґрунті, яблуках, картоплі, яблучному соку методами високоефективної рідинної і тонкошарової хроматографії. № 302-2001. *Методичні вказівки*. Збірник 37, с.181-188. Київ

123. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2004). Методичні вказівки з визначення клотіанідину в ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії. № 389-2003. *Методичні вказівки*. Збірник 37, с. 158-170. Київ

124. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2004). Тимчасові методичні вказівки щодо визначення ацетаміприду в картоплі, яблучному та томатному соках хроматографічними методами. № 201-2000. *Методичні вказівки*. Збірник 38, с. 3-9. Київ.

125. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України (2008). Методичні вказівки з визначення біфентрину в яблучному соку методом ГРХ №609-2006. *Методичні вказівки*. Збірник 56, с. 20. Київ

126. Некос, А.Н., Шуліка, Б.О. & Мальчук, О.В. (2020). Екологічна безпека та якість рослинних продуктів харчування (на прикладі винограду). *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University series «Ecology»*, 22, 32-42. <https://doi.org/10.26565/1992-4259-2020-22-03>

127. Неорганічна хімія : довідник. [сайт] *Techemy*. Доступно з: <https://techemy.com/%D0%B4%D0%BE%D0%B2%D1%96%D0%B4%D0%BD%D0%B8%D0%BA/>

128. Новохацька, Л.О., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т., Антоненко, А.М., Бардов, В.Г. & Білоус, О.С. (2019). Гігієнічна оцінка ризику для здоров'я людини при споживанні картоплі, вирощеної із застосуванням системи

хімічного захисту. *Abstracts of IV International Scientific and Practical Conference*. December 18-20, 2019. (pp.295-305). Vancouver. Perfect Publishing

129. Новохацька, О.О. (2017). Прогнозування розвитку гострих отруєнь у сільськогосподарських працівників при використанні пестицидів в системі хімічного захисту картоплі. *Ukrainian Scientific Medical Youth Journal*, 2 (101), 20-24.

130. Омельчук, С.Т. (ред). (2019). Пестициди : довідник. Київ: Інтерсервіс, 904 с.

131. Омельчук, С.Т., Стеценко, О.В., Гиренко, Т.В., Борисенко, А.А. & Алексійчук, В.Д. (2019). Гігієнічна оцінка умов праці при застосуванні пестицидів на сої. *Українськи журнал з проблем медицини праці*, 15(3), 240-246. <https://doi.org/10.33573/ujoh2019.03.240>

132. Осокіна, Н.П. (2022). Процеси міграції пестицидів і поводження з пестицидами у геологічному середовищі. *Мінеральні ресурси України*, (2), 42-46. <https://doi.org/10.31996/mru.2022.2.42-46>

133. Паламарчук, І.І. (2024). Стан і перспективи вирощування плодоягідних рослин та винограду в умовах інтенсифікації садівництва. *Сільське господарство та лісівництво*, 1(32), 109-120. doi:10.37128/2707-5826-2024-1-9.

134. Пельо, І.М. (2015). Обґрунтування методологічних підходів до здійснення санітарного контролю продуктів овочівництва та ґрунту при застосуванні сумішей пестицидів. *Медична наука України*, 11(1-2), 84-90.

135. Пестициди загроза для довкілля та життя. Доступно з: <https://naurok.com.ua/urok-pesticidi-zagroza-dlya-dovkillya-ta-zhittya-357774.html>

136. Петрук, Р.В. & Яковишина, Т.Ф. (2019). Аналіз екологічно безпечних методів відновлення забруднених пестицидами ґрунтів. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*, 2(20), 102-111. doi: [https://doi.org/10.31471/2415-3184-2019-2\(20\)-102-111](https://doi.org/10.31471/2415-3184-2019-2(20)-102-111)

137. Про внесення змін до Гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів : Наказ МОЗ України 13.02.2018 № 240 <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0263-18#Text>

138. Про внесення змін до наказу Міністерства охорони здоров'я України від 02 лютого 2016 року № 55: «Про затвердження Гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів», зареєстрованого у Міністерстві юстиції України 10 лютого 2016 року за № 207/28337 (у редакції наказу Міністерства охорони здоров'я України від 28 травня 2020 року № 1276) (зі змінами).
<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0940-24#Text>

139. Про внесення Змін до наказу Міністерства охорони здоров'я України від 02 лютого 2016 року № 55 : Наказ Міністерства охорони здоров'я від 7 червня 2024 № 992. <https://moz.gov.ua/uk/decrees/nakaz-moz-ukrayini-vid-07-06-2024-992-pro-vnesennya-zmin-do-nakazu-ministerstva-ohoroni-zdorov-ya-ukrayini-vid-02-lyutogo-2016-roku-55>

140. Про затвердження «Методичних вказівок з визначення мілбемектину в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії» № 1761-2021. Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України 21 жовтня 2021 року № 682.

141. Про затвердження «Методичних вказівок з визначення етофенпроксу в повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом газової тандемної хромато-мас-спектрометрії» № 1795-2022. Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України 14.09.2022 року № 363.

142. Про затвердження Методичних вказівок "Обґрунтування орієнтовних безпечних рівнів впливу (ОБРВ) хімічних речовин в атмосферному повітрі населених місць": наказ МОЗ України від 07.10.2004 N 485. Методичні вказівки обґрунтування орієнтовних безпечних рівнів впливу (ОБРВ) хімічних речовин в атмосферному повітрі населених місць. Доступно з: https://zakononline.com.ua/documents/show/40077_40077

143. Про затвердження методичних вказівок "Санітарно-мікробіологічний контроль якості питної води" : наказ МОЗ України від 03.02.2005 N 60. Доступно з: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0060282-05#Text>

144. Про затвердження Методичних вказівок з визначення етофенпроксу в ґрунті методом газової тандемної хромато-мас-спектрометрії № 1797-2022 ; Затверджено Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України 14.09.2022 року № 36.

145. Про затвердження Методичних вказівок з визначення мілбемектину в ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії № 1760-2021. Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України 21 жовтня 2021 року № 682.

146. Про затвердження методичних рекомендацій «Вивчення, оцінка і зменшення ризику інгаляційного і перкутанного впливу пестицидів на осіб, які працюють з ними або можуть зазнавати впливу під час і після хімічного захисту рослин та інших об'єктів» : наказ МОЗ України № 324 від 13.05.2009. Київ, 29 с. Доступно з: https://zakononline.com.ua/documents/show/79319_79319

147. Про затвердження Методів відбору зразків для визначення максимально допустимих рівнів залишків пестицидів в продуктах рослинного та тваринного походження для цілей державного контролю : Наказ Міністерства аграрної політики та продовольства України № 289 від 25.06.2018 / Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 23 липня 2018 р. за № 857/32309. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0857-18#Text>

148. 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 р. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/780-2016-%D0%BF#Text>

149. Про затвердження Переліку методичних вказівок визначення залишкових кількостей пестицидів і агрохімікатів : Наказ Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України від 21 жовтня 2021 року N 682. http://www.leonorm.lviv.ua/p/NL_DOC/2021/Nak682.htm

150. Про затвердження Порядку встановлення максимально допустимих рівнів залишків пестицидів у / на харчових продуктах і кормах рослинного та тваринного походження : Наказ МОЗ України від 04.04.2023 № 625. <https://moz.gov.ua/uk/decrees/nakaz-moz-ukraini-vid-04042023--625-pro-zatverdzhennja-porjadku-vstanovlennja-maksimalno-dopustimih-rivniv-zalishkiv-pesticidiv-u--na-harchovih-produktah-i-kormah-roslinnogo-ta-tvarinnogo-pohodzhennja>

151. Про пестициди і агрохімікати : Закон України № 86/95-ВР від 02.03.1995. *Відомості Верховної Ради України (ВВР)*, 1995, №14, ст.91).
Доступно з: https://zakononline.com.ua/documents/show/178549__591120

152. Проданчук, М.Г., Басанець, А.В., Кравчук, О.П., Балан, Г.М. & Нагорна, А.М. (2023). Особливості формування та динаміки професійної захворюваності від впливу пилових, фізичних та хімічних факторів в Україні у 2011–2021 роках. *Український журнал сучасних проблем токсикології*, 2, 7-24. doi: 10.33273/2663-4570-2023-95-2-7-24

153. Руда, Т.В. & Коршун, М.М. (2017). 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*, 1-2, 109-119.
Доступно з: http://nbuv.gov.ua/UJRN/spt_2017_1-2_12

154. Руда, Т.В., Коршун, М.М. & Гаркавий, С.І. (2017). Гігієнічна оцінка професійного ризику при застосуванні стробілуринових фунгіцидів на посівах олійних культур. *Світ медицини та біології*, 2(60), 103-110.
http://nbuv.gov.ua/UJRN/S_med_2017_2_25

155. Сирота, А. І., Вавріневич, О. П., Омельчук, С. Т. & Благая, А. В. (2022). Оцінка ризику для населення при споживанні продукції, вирощеної з

застосуванням фунгіцидів на основі діючих речовин класу триазолів. *Environment & Health*, 4(105), 20-27.

<http://ir.librarynmu.com/handle/123456789/7312>

156. Сирота, А.В., Омельчук, С.Т. & Вавріневич, О.П. (2020). Гігієнічне обґрунтування критерії відбору лімітуючих компонентів при застосуванні препаратів з діючими речовинами однонаправленої дії. International scientific and practical conference “*New trends and unresolved issues of preventive and clinical medicine*“, September 25-26, 2020. Part 2. Lublin: Republik of Poland, pp. 212-215

157. Сирота, А.І., Вавріневич, О.П. & Білоус, С.В. (2018). Гігієнічна оцінка професійного ризику при застосуванні фунгіциду на основі бентіавалікарб-ізопропілу та фолпету. *Український журнал з проблем медицини праці*, 1(54), 50–56. <https://doi.org/10.33573/ujoh2018.01.050>.

158. Скуйбіда, О.Л. (укл.) (2021). Методичні вказівки до лабораторного заняття «Визначення типу технічних систем для нормалізації параметрів повітряного середовища» з дисципліни «Цивільний захист і охорона праці в галузі» : для студентів усіх спеціальностей та форм навчання. Запоріжжя : Запорізька політехніка. 26 с. Доступно: <https://eir.zp.edu.ua/server/api/core/bitstreams/747168f0-6456-468f-9f18-c6ac68ff086e/content>

159. Ставніченко, П.В., Антоненко, А.М., & Бардов, В.Г. (2017). Прогнозування розвитку гострих отруєнь у сільськогосподарських робітників при використанні комбінованих препаратів на основі дифеноконазолу. *Медичні перспективи*, 22(3), 116-121.

160. Ставніченко, П.В., Антоненко, А.М., Коршун, О.М., Омельчук, С.Т. & Бардов, В.Г. (2018). Порівняльна гігієнічна оцінка небезпеки для дітей та підлітків різного віку вживання сільськогосподарських продуктів, контамінованих фунгіцидами класу амідів та триазолів. *Єдине здоров'я та проблеми харчування*, 2, 62-66.

161. Тимчасові методичні вказівки з використання розрахункового методу обґрунтування орієнтовно допустимих концентрацій (ОДК) пестициду в ґрунті № 2283-81 затверджено 14.01.1981

162. Тимчасові методичні вказівки по хроматографічному вимірюванню концентрацій гліфосату, гліфосину та гліцину в повітрі робочої зони №4379-87. *Методичні вказівки*. Збірник 18, ч. I, с. 15.

163. Тимчасові методичні вказівки щодо застосування розрахункового методу обґрунтування орієнтовно допустимих концентрацій (ОДК) пестицидів у ґрунті № 2283-81

164. Тимчасові методичні вказівки щодо хроматографічного вимірювання голів у повітрі робочої зони № 4371-87. *Методичні вказівки*. Збірник 18, ч. I, с. 23. Київ

165. Федченко, О.В. & Жмілько, П.Г. (2018). Біомаркери експозиції та ефекту фосфорорганічних сполук (огляд даних літератури та результати власних досліджень). *Український журнал сучасних проблем токсикології*, 4, 19-35.

166. Хилько, М.І. (2017). Екологічна культура та дієві засоби її формування. *Гілея: науковий вісник*, 126, 262-266. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/gileya_2017_126_66

167. Abamectin (177). Toxicology. (2015). Available online: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report2015/ABAMECTIN.pdf

168. Acetamiprid (Also known as: ethanimidamide; NI-25). *PPDB: Pesticide Properties DataBase*. 2024 Available online: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/11.htm>

169. Adcock, C. & Tasheva, M. (2012). FLUXAPYROXAD. *JMPR*, pp. 363–545 Available: <https://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database/Document/80>.

170. Ali, S., Ullah, M.I., Sajjad, A., Shakeel, Q. & Hussain, A. (2021). Environmental and Health Effects of Pesticide Residues. In: Inamuddin, Ahamed, M.I., Lichtfouse, E. (eds) Sustainable Agriculture Reviews 48. *Sustainable Agriculture Reviews*, 48, pp. 311–336. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54719-6_8
171. Antonenko, A., Vavrinevych, O., Korshun, M., & Omelchuk, S. (2019). Chapter. *Development of a Method for Prediction of Risk of Surface and Groundwater Contamination with Pesticides and Their Dangerous Aspects for Human Health*. *IntechOpen*, pp, 1-16. doi: 10.5772/intechopen.83600
172. Antonenko, A., Vavrinevych, O., Omelchuk, S., & Korshun, M. (2015). Prediction of pesticide risks to human health by drinking water extracted from underground sources. *Georgian Medical News*, (244-245), 99-106. PMID: 26177143.
173. Antonenko, A.M. Vavrinevich, O.P., Omelchuk, S.T., Shpar, B., Bardov, V.G., Novohatska, O., Zinchenko, T. & Tkachenko, S. (2019). Substantiation of necessity for monitoring in the environmental objects of avermectin insecticides considering their possible impact on the thyroid gland. *Public Health Forum*, 5 (XIII), 1 (48), 59.
174. Antonenko, A.M. Vavrinevych, O.P., Omelchuk, S.T., Shpak, B.I. & Korshun, M.M. (2019). Improvement of the monitoring system in the environment of pesticides affecting thyroid gland. *Довкілля та здоров'я*, 4 (93), 13-17.
175. Antonenko, A.M., Shpak, B.I., Vavrinevych, O.P., Omelchuk, S.T. & Zinchenko, T.I. (2020). Hygienic substantiation of necessity for monitoring in the environmental objects of sdhi fungicides considering their possible impact on the thyroid gland. *Wiadomości Lekarskie*, 73(9 p. 2), 2000-2003. doi: 10.36740/WLek202009219
176. Antonenko, A.M., Vavrinevych, O.P., Omelchuk, S.T. & Korshun, M. M. (2016). Comparative hygienic risk assessment of groundwater contamination by herbicides of different chemical classes and hazard prediction for human after consumption of contaminated water = Порівняльна гігієнічна оцінка ризику

забруднення підземних вод гербіцидами різних класів та прогноз небезпеки для людини при споживанні забрудненої води. *Journal of education, health and sport*, 6(9), 873-882. doi: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.161844>

177. Antonenko, A.M., Vavrinevych, O.P., Shpak, B.I. & Omelchuk, S.T. (2021). Forecasting of Dangerous Influence of Avermectin Insecticides to Human Organism Using Surface and Groundwater for Drinking *Environmental Research, Engineering and Management*, 77(1), 59-66. <https://doi.org/10.5755/j01.erem.77.1.23706>

178. Antonenko, A., Vavrinevych, O., Shpak, B., Tkachenko, I., & Omelchuk, S. (2022). Prediction of the avermectin insecticides hazardous effect on human health when consuming plant products grown with the application of formulations based on them. *Medical Science of Ukraine*, 18(3), 83-86. <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2022.12>

179. Antonenko, A.M., Vavrinevych, O.P., Omelchuk, S.T. & Korshun, M.M. (2018). Hygienic substantiation of forecasting model of hazard for human when consuming agricultural products contaminated with (on pyrazolecarboxamide class fungicides example). *The Unity of science: International scientific periodical journal*, 46-48

180. Antonovich E.A., Podrushnyak A.E. Shutsкая, T.A. (1999). Toxicity of copper and its preparations: review of the literature. *Modern problems of toxicology*, 3 (1).

181. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority (2016). Public release summary on the evaluation of the active constituent novaluron in the product Cormoran Insecticide. Доступно 3: <https://www.apvma.gov.au/sites/default/files/publication/20971-prs-novaluron-15-november-final.pdf>

182. BASF Safety data sheet (2024). Sercadis Plus. Version: 2.0 (30647817/SDS_CPA_SG/EN). Available https://www.google.com.ua/url?esrc=s&q=&rct=j&sa=U&url=https://download.basf.com/p1/00000000030647817_SDS_CPA_SG/en_SG/Sercadis_Plus_0000000

[0030647817_SDS_CPA_SG_en_1-](#)

[0.pdf&ved=2ahUKEwiy846U56CDAxWH7wIHHdqLDq0QFnoECAkQAQ&usg=AOvVaw3ZdyFu5xJmDjludqZ6uJm7](#)

183. Bharathi, C., Arthanari, P.M. & Chinnusamy, C. (2020). Degradation of oxyfluorfen in sandy clay loam soil. *International Journal of Chemical Studies*, 8(6), 1038-1041. <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i6o.10901>

184. Bifenthrin Technical Fact Sheet (2011). NPIC center. Available online: <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/biftech.html>

185. Bonmatin, J.M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreuzweiser, D.P., Krupke, C., Liess, M., Long, E., Marzaro, M., Mitchell, E.A., Noome, D.A., Simon-Delso, N.A. & Tapparo, A. (2015). Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 35-67. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3332-7>

186. Bukovsky M.I. (ed.) (1993). Photometric designation of copper No. 4823-88. Book 2, p. 234.

187. Carretta, L., Cardinali, A., Onofri, A., Masin, R. & Zanin, G. (2021). Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soil under conventional and conservation tillage. *International Journal of Environmental Research*, 15, 1037–1055. <https://doi.org/10.1007/s41742-021-00369-3>

188. Commission Regulation (EU) No 459/2010 of 27 May 2010 amending Annexes II, III and IV to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for certain pesticides in or on certain products (Text with EEA relevance). Document 32010R0459. *EUR-Lex Access to European Union law*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32010R0459>

189. Copper (II) hydroxide. PPDB: Pesticide Properties Data Base. *IUPAC* Available: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/175.htm>.

190. Cormoran 180 EC. Safety data sheet. N INS 00118-27. Publish Date 10-Nov-2019. Available online: https://www.adama.com/south-africa/sites/adama_south_africa/files/downloads/cormoran180ec_sds.pdf

191. Costa, J.A.V., Bastos de Freitas, B.C., Lisboa, C.R., Duarte Santos, T., de Fraga Brusch, L.R. & Greque M. (2019). Microalgal biorefinery from CO₂ and the effects under the Blue Economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 99,58-65 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.009>

192. Curl, C.L., Spivak, M., Phinney, R. et al. (2020). Synthetic Pesticides and Health in Vulnerable Populations: Agricultural Workers. *Curr Envir Health Rpt*, 7, 13–29. <https://doi.org/10.1007/s40572-020-00266-5>

193. Deutsch, C.A., Tewksbury, J.J., Tigchelaar, M., Battisti, D.S., Merrill, S.C., Huey, R.B. & Naylor, R.L. (2018). Increase in crop losses to insect pests in a warming climate. *Science*, 361(6405), 916-919. doi: 10.1126/science.aat3466. PMID: 30166490.

194. Dhaliwal, G.S., Jindal, V. & Mohindru, B. (2015). Crop Losses due to insect pests: Global and Indian Scenario. *Indian Journal of Entomology*, 77(2), 165. doi: <https://doi.org/10.5958/0974-8172.2015.00033.4>

195. Difenconazole; Pesticide Tolerances A Rule by the Environmental Protection Agency on 02.14.2020 Available: <https://www.federalregister.gov/documents/2020/02/14/2020-02241/difenconazole-pesticide-tolerances>

196. Edge, C.B., Brown, M.I., Hartz, S., Thompson, D., Ritter, L. & Ramadoss, M. (2021). The Persistence of Glyphosate in Vegetation One Year after Application. *Forests*, 12(5), 601. <https://doi.org/10.3390/f12050601>

197. Edwards, C.A. (1975). Factors that affect the persistence of pesticides in plants and soils. *Pesticide Chemistry–3: Third International Congress of Pesticide Chemistry Including the Symposium on Dispersion Dynamics of Pollutants in the Environment*. P. Varo, (ed), pp. 39-56, Butterworth-Heinemann <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70708-4.50007-7>.

198. EFSA (2009). Conclusion on pesticide peer review regarding the risk assessment of the active substance methomyl. Question No EFSA-Q-2008-393. *EFSA Scientific Report*, 222, 1–99. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.221r>

199. EFSA (2009). Conclusion on pesticide peer review. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance spiroticlofen (Question No EFSA-Q-2009-669). Re-Issued on 27 July 2009. *EFSA Scientific Report*, 339, 1-86. Available <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2009.339r>

200. Environmental Protection Agency (EPA) (2013). Etofenprox; Pesticide Tolerances A Rule by the Environmental Protection Agency on 11/27/2013. *Federal Register*, 78, (229). Available online: <https://www.federalregister.gov/documents/2013/11/27/2013-28517/etofenprox-pesticide-tolerances>

201. Environmental protection agency [OPP-2002-0038; FRL-6835-9] (2002). Notice of Filing Pesticide Petitions to Establish a Tolerance for Certain Pesticide Chemicals in or on Food. *Federal Register*, 67(100), 36178-36184. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2002-05-23/pdf/02-12975.pdf>

202. EPA (2001). Pesticide fact sheet. Novaluron. EPA Chemical Code: 124002. Date issued: September 24, 2001. Available online: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-124002_24-Sep-01.pdf

203. EPA (2002). Pesticide fact sheet. Name of Chemical: Acetamiprid Reason for Issuance: Conditional Registration Date Issued: March 15, 2002. EPA Chemical Code: 099050 Available: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-099050_15-Mar-02.pdf

204. EPA (2003). Pesticide fact sheet. Name of Chemical: Clothianidin Reason for Issuance: Conditional Registration Date Issued: May 30, 2003 Clothianidin. Chemical Code: 44309. Available: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-044309_30-May-03.pdf

205. Etofenprox: occupational and Residential Exposure/ Risk Assessment for Proposed Section 3 uses on rice and as ULV Mosquito Adulticide 2008. Available online:

https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-128965_9-Jun-08_a.pdf

206. European Food Safety Authority (2012). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance [emamectin]. *EFSA Journal*, 10(11):2955. [89 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2012.2955. Available online: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2012.2955>

207. European Food Safety Authority (EFSA) (2010). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance oxyfluorfen. European Food Safety Authority. *EFSA Journal*, 8(11), 1906. Available: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2010.1906>

208. European Parliament (2007). European Commission. Copper. Vol. 3, Annex B6. Available: https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-6-2007-12-12_EN.html

209. Evaluation of the plant protection product Milbeknock - milbemectin regarding application for authorisation. For the Norwegian Scientific Committee on Food Safety. 2024. Available online: https://www.mattilsynet.no/planter_og_dyrking/plantevernmidler/godkjenning_av_plantevernmidler/rapport_milbeknock.3503/BINARY/Rapport%20Milbeknock

210. Extension Toxicology Network. Sulphur. Available: <http://extoxnet.orst.edu/pips/sulfur.htm>

211. Extoxnet. Extension Toxicology Network. Abamectin. Available: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/24d-captan/abamectin-ext.html>

212. FAO (1993). Pesticide residues in food 1992 Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. Available online: <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/d43fe29d-03bb-49a0-8f81-0a17533dc886/content>

213. FAO (2003). Specifications and evaluations for agricultural pesticides Lambda-Cyhalothrin Available online: https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Lambda-cyhalothrin_2015_08.pdf

214. Fluxapyroxad (256). Toxicology. *FAO*. Available: https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JM_PR/Report12/Fluxapyroxad.pdf
215. Food, E., & Authority, S. (2014). Guidance on the assessment of exposure of operators, workers, residents and bystanders in risk assessment for plant protection products. *EFSA Journal*, 12(10), 3874. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3874>
216. 4.3 Etofenprox Scheduling medicines and poisons. Last updated 10 April 2018. Available online: <https://www.tga.gov.au/resources/publication/scheduling-decisions-final/final-decisions-amending-or-not-amending-current-poisons-standard-april-2018/43-etofenprox>
217. Fu, Y., Wang, Q., Zhang, L., Ling, S., Jia, H. & Wu, Y. (2021). Dissipation, occurrence, and risk assessment of 12 pesticides in *Dendrobium officinale* Kimura et Migo. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 222, 112487, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112487> .
218. Fucic, A., Duca, R.C., Galea, K.S. Maric, T., Garcia, K., Bloom, M.S., Andersen, H.R. & Vena, J.E. (2021). Reproductive Health Risks Associated with Occupational and Environmental Exposure to Pesticides. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(12), 6576. <https://doi.org/10.3390/ijerph18126576>
219. Fucic, A., Duca, R.C., Galea, K.S., Maric, T., Garcia, K., Bloom, M.S., Andersen, H.R., & Vena, J.E. (2021). Reproductive Health Risks Associated with Occupational and Environmental Exposure to Pesticides. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(12), 6576. <https://doi.org/10.3390/ijerph18126576>
220. Galagarza, O.A., Ramirez-Hernandez, A., Oliver, H.F., Álvarez Rodríguez, M.V., Valdez Ortiz, M.D.C., Pachari Vera, E., Cereceda, Y., Diaz-Valencia, Y.K., & Deering, A.J. (2021). Occurrence of Chemical Contaminants in

Peruvian Produce: A Food-Safety Perspective. *Foods*, 10(7), 1461. <https://doi.org/10.3390/foods10071461>

221. Generic guidance for Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration. 91/414/EEC and Regulation (EC) No 1107/2009. Version: 1.0. 2011. https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/dk/docs/FOCUSkineticsvc_1_0_Nov23.pdf

222. Glyphosate Technical Fact Sheet. (2011) *NPIC*. Available: <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/glyphotech.html>

223. Goritschnig, L., Burtscher-Schaden, H., Durstberger, T. & Zaller, J.G. (2024). Ecotoxicity of Pesticides Approved for Use in European Conventional or Organic Agriculture for Honeybees, Birds, and Earthworms. *Environments*, 11(7), 137. <https://doi.org/10.3390/environments11070137>

224. Guidelines for drinking-water quality. (1997). 2nd Edition. Geneva: WHO, Vol. 3.

225. Guidelines for drinking-water quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum. Geneva: World Health Organization; 2017. PMID: 28759192

226. Hanušovský, O., Gálik, B., Bíro, D., Šimko, M., Juráček, M., Rolinec, M., Zábranský, L., Philipp, C., Puntigam, R., Slama, J. A. & Gierus, M. (2020). The Nutritional Potential of Grape by-Products from the Area of Slovakia and Austria. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 32(1), 1-10. doi:10.9755/ejfa.2020.v32.i1.2051.

227. Hogan, V., Hogan, M., Kirwan, O., Langan Walsh, C., McLaughlin, C., Moynihan, Á., Connolly, A., Walsh, J. & Coggins, M. (2024). Sun-related knowledge and practices in Irish construction and agricultural workers, *Occupational Medicine*, 74(5), 378–385. <https://doi.org/10.1093/occmed/kqae042>

228. Ibrahimova, I., Vavrinevych, O. & Omelchuk, S. (2023). Assessment of the risk of adverse effects of different pesticide groups for humans consuming apples and grapes treated with pesticides. *Wiadomości Lekarskie*, 76, 2008-2014. doi: 10.36740/WLek202309115

229. International Programme on Chemical Safety & World Health Organization. (1990). Cyhalothrin & lambda-cyhalothrin : health and safety guide. World Health Organization. Health and safety guide ; no. 38. *Environmental health criteria*, 99. 27 p. <https://iris.who.int/handle/10665/39876>

230. Jepson, P.C., Murray, K., Bach, O., Bonilla, M.A. & Neumeister, L. (2020). Selection of pesticides to reduce human and environmental health risks: a global guideline and minimum pesticides list. *The Lancet Planetary health*, 4(2), e56-e63. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(19\)30266-9](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(19)30266-9)

231. Jolodar, N.R., Karimi, S., Bouteh, E., Balist, J. & Prosser, R. (2021). Human health and ecological risk assessment of pesticides from rice production in the Babol Roud River in Northern Iran. *Science of the Total Environment*, 772, 144729. doi 10.1016/j. scitotenv.2020.144729.

232. Kah, M., Beulke, S. & Brown, C.D. (2007). Factors Influencing Degradation of Pesticides in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (11), 4487-4492. doi: 10.1021/jf0635356

233. Kaltenhäuser, J., Kneuer, C., Marx-Stoelting, P., Niemann, L., Schubert, J., Stein, B. & Solecki, R. (2017). Relevance and reliability of experimental data in human health risk assessment of pesticides. *Regul Toxicol Pharmacol*, 88, 227-237. doi: 10.1016/j.yrtph.2017.06.010.

234. Kresoxim-methyl.
Available:<https://superagronom.com/substance/krezoksim-metil-id17866> .

235. Kumar, D., Sinha, S.N., Vasudev, K., Rajesh Kumar, K., Balaji, G., Mungamuri, S.K. & Validandi, V, (2024). Biomonitoring of pesticide exposure and its health implications in agricultural areas of Telangana, India: A brief data report. *Data in Brief*, 55, 110632. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2024.110632> .

236. Lacroix, R. & Kurrasch, D.M. (2023). Glyphosate Toxicity: In Vivo, In Vitro, and Epidemiological Evidence. *Toxicological Sciences*, 192(2), 131–140. doi: <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfad018>

237. Lambda-cyhalothrin FAO/WHO evaluation report 463/2003. (2021). In: FAO/WHO evaluation report on lambda-cyhalothrin : a reaction product

comprising equal quantities of (S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (Z)-(1R,3R)-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate and (R)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (Z)-(1S,3S)-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate. Available online:

<https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/acddf377-d36e-4432-beae-a53ec4c04fc7/content>

238. Lebelo, K., Malebo, N., Mochane, M.J. & Masinde, M. 2021. Chemical Contamination Pathways and the Food Safety Implications along the Various Stages of Food Production: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(11), 5795. <https://doi.org/10.3390/ijerph18115795>

239. Li, Z., & Jennings, A. (2017). Worldwide Regulations of Standard Values of Pesticides for Human Health Risk Control: A Review. *International journal of environmental research and public health*, 14(7), 826. <https://doi.org/10.3390/ijerph14070826>

240. Lozowicka, B. (2015). Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residue. *Science of The Total Environment*, 502, 184–198. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.026

241. Ma, C., Zhang, Q., Lv, D.Z., Song, J., Fan, Q., Tian, H. & Wang, M.Y. (2024). Study of Factors Influencing the Oral Bioaccessibility of Commonly Used and Detected Pesticides in Bananas and Mangoes Based on in vitro Methods. *Foods*, 13(13), 2019. doi: 10.3390/foods13132019.

242. Mahdavi, V., Eslami, Z., Molaee-Aghaee, E., Peivasteh-Roudsari, L., Sadighara, P., Nam Thai, V., Fakhri, Y. & Ravanlou, A. A. (2023). Evaluation of pesticide residues and risk assessment in apple and grape from western Azerbaijan Province of Iran. *Environmental Research*, (203), 111882. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111882>

243. Man, Y., Wang, W., Mao, L., Zhu, L., Zhang, Y., Zhang, L., Jiang, H. & Liu, X. (2022). Degradation of Kresoxim-Methyl in Different Soils: Kinetics, Identification of Transformation Products, and Pathways Using High-Resolution-Mass-Spectrometry-Based Suspect and Non-Target Screening Approaches. *Journal*

of *Agricultural and Food Chemistry*, 70 (51), 16146-16155. doi: 10.1021/acs.jafc.2c07488

244. Marican, A., & Durán-Lara, E.F. (2018). A review on pesticide removal through different processes. *Environmental Science and Pollution Research (international)*, 25(3), 2051-2064. doi: 10.1007/s11356-017-0796-2.

245. Metruccio, F. and Boobis, A. (2010). Clothianidin 19-116. *JMPR*. Available: <https://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database/Document/84> .

246. Milbemectin. BPDB: Bio-Pesticides DataBase. Available online: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/bpdb/Reports/472.htm#none>.

247. Mohamed Ahmed, I.A., Özcan, M.M., Al Juhaimi, F., El Fadil, E.B., Ghafoor, K., Banjanin, T., Osman, M.A., Gasseem, M.A. & Alqah, H.A.S. (2020). Chemical composition, bioactive compounds, mineral contents, and fatty acid composition of pomace powder of different grape varieties. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(7), e14539. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14539>

248. Novohatska, O., Stavnichenko, P., Kondratiuk, M., Antonenko, A., Vavrinevich, O., Omelchuk, S. & Bardov, V. (2018). Comparative hygienic evaluation of behavior of different pesticides groups in soil, prediction of risk of ground water contamination and its danger for human health in areas with irrigation farming. *Rawal Medical Journal*, 43 (1), 129-136.

249. Obiorah, M.O., Meludu, S.C., Onah, C.E., Okeke, C.S., Ogbodo, E.C., Akaeme, J.C. & Agwaraonye, C.K. (2024). Assessment of cardiac function in farmers occupationally exposed to pesticides in gboko local government area, benue state. *International Journal of Clinical Biochemistry and Research*, 11(1), 32-38. doi:[10.18231/j.ijcbr.2024.006](https://doi.org/10.18231/j.ijcbr.2024.006)

250. OECD Test Guideline No. 509 (OECD Guideline for Testing of Chemicals, Guideline N.509 "Crop Field Trial"). Adopted: 14 June 2021. p. 58.

251. Omelchuk, S., Blagaya, A., Kondratyuk, M., & Hyrenko, T. (2019). Hygienic evaluation of insecticides content dynamics in plants after application on soya crops. *Medical Science of Ukraine*, 15(3-4), 69-75. <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3-4.2019.11>

Available: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/products/details/244>

253. Oxyfluorfen **Extoxnet**. Revised June 1996. Available: <http://extoxnet.orst.edu/pips/oxyfluor.htm>

254. Oxyfluorfen. Toxicology Chapter for RED United States Environmental Protection Agency. 2001 Available: https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/oxyfluorfen_red.pdf

255. Panis, C., Kawassaki, A.C.B., Crestani, A.P.J., Pascotto, C.R., Bortoloti, D.S., Vicentini, G.E., Lucio, L.C., Ferreira, M.O., Prates, R.T.C., Vieira, V.K., Gaboardi, S.C. & Candioto, L.Z.P. (2022). Evidence on Human Exposure to Pesticides and the Occurrence of Health Hazards in the Brazilian Population: A Systematic Review. *Frontiers in Public Health*, 9, 787438. doi: 10.3389/fpubh.2021.787438

256. Pathan, A.R.K., Jakhar, B.L., Dhaka, S.R. et al. (2023). Persistence and dissipation kinetics of novaluron 9.45% + lambda-cyhalothrin 1.9% ZC insecticides in tomato crop under semi-arid region. *Environ Geochem Health*, 45, 9293–9302. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01466-8>

257. Peris, A., Soriano, Y., Picó, Y., Bravo, M.A., Blanco, G., Eljarrat, E. (2024). Pesticides in water and sediments from natural protected areas of Spain and their associated ecological risk. *Chemosphere*, 362, 142628. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142628>.

258. Pietrzak, D., Kania, J., Kmiecik, E., Malina, G. & Wątor, K. (2020). Fate of selected neonicotinoid insecticides in soil–water systems: Current state of the art and knowledge gaps. *Chemosphere*, 255, 126981. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126981>.

259. Poonam, J., Buttar, H.S., Al-bawareed, O.A. & Chibisov, S. (2022). Chapter 24 - Potential health benefits of selected fruits: apples, blueberries, grapes, guavas, mangos, pomegranates, and tomatoes. *Functional Foods and Nutraceuticals in Metabolic and Non-Communicable Diseases*. B. Ram, Singh, S. Watanabe, A.A.

Isaza. (Eds). (pp.359-370). Elsevier: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819815-5.00026-4>

260. PPDB (2009). The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704).

266. Public consultation on the active substance milbemectin EFSA. Available online: <https://www.efsa.europa.eu/en/consultations/call/171011>.

267. Public release summary on the evaluation of the new active etofenprox in the product Trebon Insecticide APVMA product number 84711. *2019 Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority* 2019. Available online: https://www.apvma.gov.au/sites/default/files/publication/54861-prs_-_trebon_insecticide.pdf

268. Ramasubramanian, T. & Paramasivam, M. (2021) Bifenthrin in the tropical sugarcane ecosystem: persistence and environmental risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 3524–3532. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10757-5>

269. Rani, L., Thapa, K., Kanojia, N., Sharma, N., Singh, S., Grewal, A.S., Srivastav, A.L. & Kaushal J. (2021). An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *Journal of Cleaner Production*, 283,124657, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124657>

270. Reasoned opinion on the modification of the existing MRL for kresoxim-methyl in azaroles. *EFSA*. Available: <http://www.efsa.europa.eu/fr/efsajournal/doc/3344.pdf>

271. Registration report. Zakłady Chemiczne (2015). Part A. Risk Management. (Product code: POL-Sulphur 80 WG, Active Substance: Sulphur 800 g/kg). Country: Germany Central Zone, Zonal Rapporteur Member State: Poland. *National assessment Germany.*

https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/01_zulassungsberichte/007634-00-00.pdf?__blob=publicationFile&v=2

272. Regulation (EU) n°528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. (2013). *Etofenprox Product-type 18 (Insecticide)*: evaluation of active substances: assessment report. Austria

<https://echa.europa.eu/documents/10162/d7d669de-323f-d841-db98-a79c04435a7e>

273. Regulation (EU) No 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. (2014). *Clothianidin. Product-type 18. Insecticides, Acaricides and Products to control other Arthropods*: evaluation of active substances: assessment report. Germany. Available:

<https://www.echa.europa.eu/documents/10162/2d76b3b2-0909-8a0e-82ce-77e346a40683>

274. Rejman, K., Górska-Warsewicz, H., Kaczorowska, J. & Laskowski, W. (2021). Nutritional Significance of Fruit and Fruit Products in the Average Polish Diet. *Nutrients*, 13(6), 2079. <https://doi.org/10.3390/nu13062079>

277. Risk assessment of the insecticide/acaricide Milbeknock with the active substance milbemectin. VKM Report 2012: 03. 2012. Available online: <https://vkm.no/download/18.175083d415c86c573b5d7c1a/1500733763707/9bc8a8b26f.pdf>

278. Risk assessment of the pesticide Envidor with the active substance spirodiclofen. Opinion of the Panel on plant protection products. Norwegian Scientific Committee for Food Safety, February 2, 2011. Available online: <https://vkm.no/download/18.a665c1015c865cc85bac268/1501513448072/0802b38045.pdf>

279. Roberts, T.R. & Hutson, D.H. ; Royal Society of Chemistry. (1998) *Metabolic Pathways of Agrochemicals. Part 2 Insecticides and Fungicides*. pp.1475 <https://doi.org/10.1039/9781847551375>

280. Ruomeng, B., Meihao, O., Siru, Z., Shichen, G., Yixian, Z., Junhong, C., Ruijie, M., Yuan, L., Gezhi, X., Xingyu, C., Shiyi, Z., Aihui, Z. & Baishan, F. (2023). Degradation strategies of pesticide residue: From chemicals to synthetic biology. *Synthetic and Systems Biotechnology*, 8(2), 302-313. <https://doi.org/10.1016/j.synbio.2023.03.005>.

281. Safety data sheet. Milbemectin Safety data sh. According to Regulation (EC) No. 1907/2006 as amended by (EC) No. 1272/2008. Available online: <https://cdn.caymanchem.com/cdn/msds/22003m.pdf>.

282. Saini, R.K., Shin, Y., Ko, R., Kim, J., Lee, K., An, D., Chang, H.-R. & Lee, J.-H. (2023). Dissipation Kinetics and Risk Assessment of Spirodiclofen and Tebufenpyrad in *Aster scaber* Thunb. *Foods* 12(2), 242. <https://doi.org/10.3390/foods12020242>

283. Sang, Y., Mejuto, J.-C., Xiao, J. & Simal-Gandara, J. (2021). Assessment of Glyphosate Impact on the Agrofood Ecosystem. *Plants*, 10, 405. <https://doi.org/10.3390/plants10020405>

284. Schusterova, D., Horska, T., Skalsky, M., Stara, J., Ourednickova, J., Uttl, L., Kocourek, V. & Hajslova, J. (2024). Three-year monitoring study of pesticide dissipation in pears. *Journal of Food Composition and Analysis*, 126, 105863, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105863>.

285. SCI-GROW Description (Screening Concentration In GROund Water). Water Models. Pesticides: Science and Policy). *EPA United States*. <https://archive.epa.gov/epa/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/sci-grow-description.html>

286. Sehgal, N., Barr, D.B. & Eick, S.M. (2024). Invited Perspective: The Far Reach of PFAS-Inert Ingredients and Adjuvants in Pesticide Formulations. *Environ Health Perspect*, 132(7), 71304. doi: 10.1289/EHP15445.

287. Semenenko, V.M., Korshun, M.M. (2014). Professional risk assessment of modern pesticides during their application in the horticulture. *Likars'ka Sprava*, 1-2, 133-140. [https://doi.org/10.31640/LS-2014-\(1-2\)-23](https://doi.org/10.31640/LS-2014-(1-2)-23)

288. Siekiera, J., Jankowiak, Ł., Siekiera, A., Ostaszewska, M., Jerzak, L., Kasprzak, M., Ciepliński, M., Kamiński, P., Frątczak, M. & Tryjanowski, P. (2024). Relationships between pesticides, polychlorinated biphenyls, blood parameters and oxidative stress of white stork *Ciconia ciconia* chicks in Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 43996–44004. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34072-5>

289. Soares, M.R. et al. (2024). Environmental and occupational exposure to pesticides according to sociodemographic factors that affect cancer patients in Mato Grosso, Brazil. *Saúde em Debate* [online], 48(141), e8514. <https://doi.org/10.1590/2358-289820241418514PI> .

290. Spirodiclofen (237). Toxicology. *FAO* Available online: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report09/Spirodiclofen.pdf.

291. Stagg, N.J., LeBaron, M.J., Eisenbrandt, D.L., Gollapudi, B.B. and Klaunig, J.E. (2012). Assessment of possible carcinogenicity of oxyfluorfen to humans using mode of action analysis of rodent liver effects. *Toxicological Sciences*, 128(2), 334-45. doi: 10.1093/toxsci/kfs157.

292. Stavnichenko, P.V., Novohatska, L.O., Antonenko, A.M. & Vavrinevych, O.P. (2017). Assessment of ecotoxicological hazard and risk of contamination of groundwater with different groups of pesticides. *Medicni Perspektivi*, 22(2), 119-25. Available from: <https://journals.uran.ua/index.php/2307-0404/article/view/109845>

293. Sulphur (Ref: SAN 7116). (Also known as: sulfur; BAS 1750F; brimstone; elemental sulphur; elemental sulfur). *IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry*. Available: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/605.htm>

294. Syrota, A.I., Vavrinevych, O.P., Omelchuk, S.T. & Blagaia, A.V. (2022). Hygienic assessment of the population risk after consumption of agricultural products grown with the application of triazole class-based fungicides. *Довкілля та здоров'я*, 4(105), 20-28. <https://doi.org/10.32402/dovkil2022.04.020>
295. Tarazona, J.V., Court-Marques, D., Tiramani, M., Reich, H., Pfeil, R., Istace, F. & Crivellente, F. (2017). Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC. *Arch Toxicol.* 2017; 91(8), 2723–2743. doi: [10.1007/s00204-017-1962-5](https://doi.org/10.1007/s00204-017-1962-5)
296. Teixeira, M.J., Aguiar, A., Afonso, C.M.M., Alves, A., & Bastos, M. M.S.M (2024). Comparison of pesticides levels in grape skin and in the whole grape by a new liquid chromatographic multiresidue methodology *Analytica Chimica Acta*, 513 (1), 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.077>
297. Thakur, N., Kaur, S., Tomar, P., Thakur, S. & Yadav, A.N. (2020) Microbial Biopesticides: Current Status and Advancement for Sustainable Agriculture and Environment. In: Rastegari, A.A., et al., Eds., *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering: Trends of Microbial Biotechnology for Sustainable Agriculture and Biomedicine Systems: Diversity and Functional Perspectives*, Elsevier, Amsterdam, 243-282. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820526-6.00016-6>
298. The BPDB: Bio-Pesticides. *BPDB: Bio-Pesticides DataBase*. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/bpdb/index.htm>
299. The PPDB: Pesticide Properties Database. *PPDB: Pesticide Properties DataBase*. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
300. Tkachenko, I., Antonenko, A., Bardov, V., & Omelchuk, S. (2023). Assessment of potential hazard for humans when eating apples and grapes treated with insecticide based on spiromesifen. *Medicni Perspektivi*, 28(1), 168–172. <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2023.1.276209>
301. Tkachenko, I.V., Antonenko, A.M., Borisenko, A.A., Korshun, O.M. & Lipavska, A.O. (2021). Hygienic assessment of occupational risk when using

pesticidal formulations based on spiromesifen and abamectin for agricultural workers. *Ukrainian Journal of Occupational Health*, 17 (4), 253–260. <https://doi.org/10.33573/ujoh2021.04.253>

302. Tomlin C, British Crop Protection Council (2009). *The Pesticide Manual: A World Compendium Pesticide manual*. 15th ed. BCPC. 1457 p.

303. Turner, J.A. (ed.) (2021). *The pesticide manual: a world compendium*. (19th ed.). Aldershot, Hampshire: BCPC, 1407.

304. 2,4-D Technical Fact Sheet (2011). *NPIC*. Available: <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/2,4-DTech.html>

305. United States Department of Health and Human Services (2020). *Toxicological Profile for Glyphosate, August 2020*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Available: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp214.pdf>

306. United States Department of Health and Human Services (2020). *Toxicological Profile for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) July 2020*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Available: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp210.pdf>

307. United States Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004). *Toxicological Profile for Copper. September 2004*. Available: <https://www.davidborowski.com/work/ATSDR%20ToxProfiles%202007/Data/COPPER.pdf>

308. **United States** Department of Health and Human services; Agency for toxic Substances and Disease Registry. (2022). *Toxicological Profile foe Copper: draft for Public Comment April 2022*. Atlanta: Toxicology Section. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>.

309. United States Environmental Protection Agency (1991). *Pesticides and toxic substances (7508W)*. 738-F-91-110. May 1991. *R.E.D. Facts. Sulfur. EPA* Available: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/fs_PC-077501_1-May-91.pdf

310. United States Environmental Protection Agency (1999). Difenoconazole US EPA HED Risk assessment 22 March 1999. *EPA* Available: <https://archive.epa.gov/pesticides/chemicalsearch/chemical/foia/web/pdf/128847/128847-017.pdf>

311. United states environmental protection agency (2015). Spirodiclofen. Human Health Assessment Scoping Document in Support of Registration Review. Available online: <https://downloads.regulations.gov/EPA-HQ-OPP-2014-0262-0005/content.pdf>

312. United States Environmental Protection Agency, Office of Chemical Safety and Pollution Prevention (2012). Pesticide Fact Sheet Fluxapyroxad. Registration of New Active Ingredient May 2, 2012. *EPA* Available: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-138009_02-May-12.pdf

313. United States Environmental Protection Agency. (1993) Oxyfluorfen. Goal 1.6 E Available: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-111601_12-Oct-93_132.pdf

314. United states environmental protection agency. (2006). Lambda-Cyhalothrin. Petitions Requesting Permanent Tolerances (Associated with Section 3 Registration) for Food/Feed Uses of the Insecticide on Cucurbit Vegetables (Group 9), Tuberous and Corm Vegetables (Subgroup 1C), Grass Forage, Fodder, and Hay (Group 17), Barley, Buckwheat, Oat, Rye, Wild Rice, and Pistachios. Petition Numbers 5F6994, 3E6593, and 6E7077. Available online: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-128897_27-Dec-06_a.pdf

315. United states environmental protection agency. (2007). Lambda-Cyhalothrin. Human Health Risk Assessment for the Proposed Food/Feed Uses of the Insecticide on Cucurbit Vegetables (Group 9), Tuberous and Corm Vegetables (Subgroup 1C), Grass Forage, Fodder, and Hay (Group 17), Barley, Buckwheat, Oat, Rye, Wild Rice, and Pistachios. Petition Numbers 5F6994, 3E6593, and 6E7077.

Available

online:

https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-128897_18-Jul-07_a.pdf

A

v 317. United States Office of Pesticides Environmental Protection and Toxic Substances Agency (7501C). EPA (1998). Pesticide fact sheet. Name of Chemical: KRESOXIM-METHYL Reason for Issuance: New Chemical Registration Date Issued: September 1998. EPA Available: http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_pc-129111_01-sep-98.pdf.

b 318. United States Office of Prevention, Pesticides Environmental Protection and Toxic Substances Agency (7505C). EPA (2005). Pesticide fact sheet. Name of Chemical: Spirodiclofen. EPA Available: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-124871_11-Aug-05.pdf.

319. Venugopal, B. & Luckey, T.D. (1978) Metal toxicity in mammals. Vol 2. Chemical toxicity of metals and metalloids, pp. 24-32. New York: Plenum Press.

Y 320. Wang, K., Li, C., Li, H., Liu, Q., Khan, K., Li F., Chen, W. & Xu, L. (2024). Interactions of traditional and biodegradable microplastics with neonicotinoid pesticides. *Science of The Total Environment*, 947, 174512, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174512>.

l 321. Wang, X., Chen, L., Ren, X., Kang, S., Li, W. & Chen, Z. (2022). A Nationwide Study of Residual Fate of Fluxapyroxad and Its Metabolites in Peanut Crops Across China: Assessment of Human Exposure Potential. *Molecules*. 28(1), 194. <https://doi.org/10.3390/molecules28010194>

h 322. Xu, F., Ren, W., Fang, X. et al. (2021). Residues, dissipation, and safety evaluation of pymetrozine-clothianidin mixture in strawberry. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 22641–22650 <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12223-8>

: 323. Yousuf, B., Deshi, V., Ozturk, B. & Siddiqui, M.W. (2020). 1 - Fresh-cut fruits and vegetables: Quality issues and safety concerns. In: *Fresh-Cut Fruits* /

c

o

and Vegetables: technologies and Mechanisms for Safety Control. M.W. Siddiqui (ed)., pp. 1-15. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816184-5.00001-X>

324. Zhang, Y., Li, J.N., Wang, J.X., Li, Y.F., Kallenborn, R., Xiao, H., Cai, M.G., Tang, Z.H., & Zhang, Z.F. (2024). High-throughput screening of 222 pesticides in road environments in a megacity of northern China: A new approach to urban population exposure. *Environmental Research*, 257, 119379. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119379>.

325. Zincke, F., Fischer, A., Kittelmann, A., Kraus, C., Scholz, R. & Michalski, B. (2022). First update of the EU database of processing factors for pesticide residues. EFSA supporting publication, EN-7453, 22. doi:10.2903/sp.efsa.2022.EN-7453.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Ібрагімова І.В., Вавріневич О.П., Антоненко А.М., Омельчук С.Т., Бардов В.Г. (2022). Токсиколого-гігієнічна оцінка нової діючої речовини класу аверсектинів – мілбемектину і препарату на його основі Мілбенок 1 %, КЕ. *Медична наука України*, 18(3), 87-93. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.3.2022.13>

2. Iryna Ibrahimova, Olena Vavrinevych, Sergii Omelchuk (2023). Assessment of the risk of adverse effects of different pesticide groups for humans consuming apples and grapes treated with pesticides. *Wiadomości Lekarskie*. Vol. LXXVI, 2008-2014. DOI: 10.36740/WLek202309115

3. Ібрагімова, І.В. & Вавріневич, О.П. (2023). Оцінка ризику та гігієнічна регламентація застосування інсектициду мілбенок на основі нової сполуки класу аверсектинів мілбемектину. *Вісник Вінницького національного медичного університету*, 27(4), 635-640. doi: 10.31393/reports-vnmedical-2023-27(4)-18

4. Ібрагімова І.В., & Вавріневич, О.П. (2024). Гігієнічна оцінка ризику для людини при застосуванні інсектицидів на основі етофенпроксу за токсичними параметрами. *Медична наука України*, 20(1), 107-114. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.1.2024.14>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Вавріневич О.П., Ібрагімова І.В., Омельчук С.Т. (2021). Гігієнічна оцінка безпечності повітря робочої зони під час застосування інсектицидів для захисту яблуневих садів. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини*: зб. матеріалів науково-практичної конференції з

міжнародною участю, 17 березня 2021 р. Київ С.Т. Омельчук (ред.). (с. 47-48). Київ: Медінформ. [НАЦІОНАЛЬНИЙ \(librarynmu.com\)](http://librarynmu.com)

6. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т. (2021). Гігієнічна оцінка можливості виникнення гострих токсичних ефектів у працівників при застосуванні інсектицидів для захисту яблуневих садів та виноградників. *Актуальні питання громадського здоров'я та екологічної безпеки України (сімнадцяті марзєєвські читання)*, збірка тез доповідей науково-практичної конференції, 21-22 жовтня 2021 р. Вип. 21, (с.173-175). Київ. <http://ir.librarynmu.com/bitstream/123456789/11200/1/14.pdf>

7. Ібрагімова, І.В., Омельчук, С.Т. & Антоненко, А.М. (2022). Наукове обґрунтування орієнтовно безпечного рівня впливу (ОБРВ) нової сполуки мілбемектину у повітрі робочої зони. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини*: зб. матеріалів науково-практичної конференції з міжнародною участю, 16 березня 2022 р. м. Київ. С.Т. Омельчук (ред.). (с. 41-42). Київ: Медінформ. <http://ir.librarynmu.com/handle/123456789/7426>

8. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П., Омельчук, С.Т. & Бардов, В.Г. (2022). Обґрунтування орієнтовно допустимої концентрації нового інсектоакарициду мілбемектину в ґрунті: матеріали XIX Конгрес Світової федерації Українських лікарських товариств (СФУЛТ). *Науково-практичний часопис Всеукраїнського Лікарського Товариства, Українські медичні вісті*, 3-4(92-93), 134-135.

9. Ібрагімова, І.В. (2022). Обґрунтування гранично допустимої концентрації мілбемектину у воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення: тези Annual Young Medical Scientists' Conference 2022, AYMSCConf 2022. *Ukrainian scientific medical youth journal*, 3(133), с. 84. <https://doi.org/10.32345/USMYJ.SUPPLEMENT.3.2022>

10. Вавріневич, О.П., Ібрагімова, І.В. & Омельчук, С.Т. (2023). Гігієнічна оцінка безпечності яблук та винограду, вирощених при застосуванні сучасних інсектицидів. *Екологічні та гігієнічні проблеми сфери життєдіяльності людини* зб. матеріалів науково-практичної конференції з міжнародною

участю, 15 березня 2023 р. Київ С.Т. Омельчук (ред.). (с. 68-69). Київ: Медінформ. Доступно з: <http://ir.librarynmu.com/handle/123456789/7083>

11. Ібрагімова, І.В., Вавріневич, О.П. & Омельчук, С.Т. (2023). Гігієнічна оцінка ймовірності виникнення гострих токсичних ефектів у працівників при виконанні робіт з фунгіцидами для обробки садів та виноградників. *Гігієна праці та професійних захворювань: минуле, сьогодення та майбутнє* : матеріали Науково-практичної конференції, присвяченої 100-й річниці заснування Інституту робітничої медицини (нині – Науково-дослідний інститут гігієни праці та профзахворювань ХНМУ), Харків, 10 травня 2023 р. В. В. М'ясоєдов, М. Г. Щербань, О. Г. Мельник (ред. кол.). (с. 56-57). Харків. <https://repo.knmu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/14b7d187-c1d6-4780-ad1a-6b0a3be205b1/content>

12. Ібрагімова, І.В., & Вавріневич, О.П. (2024). Гігієнічна оцінка ризику для людини при застосуванні інсектицидів на основі етофенпроксу за токсичними параметрами. *Медична наука України*, 20(1), 107-114. doi: <https://doi.org/10.32345/2664-4738.1.2024.14>

Інші наукові праці:

13. Ібрагімова, І.В., Омельчук, С.Т. & Вавріневич, О.П. (2024). *Алгоритм вибору критеріїв оцінки небезпечності пестицидів, дозволених до застосування на виноградниках та яблуневих садах в агропромисловому комплексі України, як основи обґрунтування диференційованих підходів їх моніторингу. Інформаційний лист. Київ. 4 с.*

ДОДАТОК Б. АНАЛІЗ ОБСЯГІВ ЗАСТОСУВАННЯ ПЕСТИЦИДІВ В РІЗНИХ ОБЛАСТЯХ УКРАЇНИ

Таблиця Б.1

Динаміка обсягів застосування пестицидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (кг) [46, 47, 48, 49, 50]

Області	2018		2019		2020		2021		2022	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Україна	25340951	100	24324580	95,99	24621738	97,16	26968450	106,42	19435462	76,70
Вінницька	1845072	100	1660319	89,99	1761453	95,47	1927520	104,47	1729668	93,75
Волинська	481780	100	545968	113,32	514887	106,87	569054	118,11	523765	108,71
Дніпропетровська	1404223	100	1469775	104,67	1458924	103,90	1577610	112,35	1340678	95,47
Донецька	644061	100	651425	101,14	671051	104,19	765256	118,82	148582	23,07
Житомирська	1027375	100	932533	90,77	873167	84,99	813192	79,15	720850	70,16
Закарпатська	65283	100	69028	105,74	55747	85,39	82001	125,61	72639	111,27
Запорізька	1062618	100	1070927	100,78	1092691	102,83	1296577	122,02	242408	22,81
Івано-Франківська	273549	100	288206	105,36	267883	97,93	357611	130,73	263553	96,35
Київська	1291921	100	1295498	100,28	1285391	99,49	1421013	109,99	1164360	90,13
Кіровоградська	1734447	100	1463969	84,41	1283663	74,01	1362630	78,56	1277010	73,63
Луганська	571214	100	591632	103,57	654735	114,62	840109	147,07	2936	0,51
Львівська	683347	100	669638	97,99	705793	103,28	771229	112,86	639952	93,65
Миколаївська	926042	100	875100	94,50	824269	89,01	889200	96,02	564440	60,95
Одеська	1029175	100	891331	86,61	756938	73,55	1008472	97,99	889576	86,44
Полтавська	1602720	100	1648139	102,83	1760472	109,84	1863123	116,25	1633719	101,93
Рівненська	543259	100	470476	86,60	590517	108,70	633274	116,57	613695	112,97
Сумська	1620588	100	1395547	86,11	1565073	96,57	1734532	107,03	1310464	80,86
Тернопільська	1097416	100	1071444	97,63	927828	84,55	1084602	98,83	1009955	92,03
Харківська	1628601	100	1583960	97,26	1561482	95,88	1573514	96,62	758692	46,59
Херсонська	988781	100	1050805	106,27	932700	94,33	1131786	114,46	32670	3,30
Хмельницька	1832279	100	1627076	88,80	1783504	97,34	1583963	86,45	1755705	95,82
Черкаська	1252924	100	1220615	97,42	1308931	104,47	1296098	103,45	1227384	97,96
Чернівецька	160348	100	183979	114,74	177117	110,46	174365	108,74	167793	104,64
Чернігівська	1573928	100	1597190	101,48	1807522	114,84	2211719	140,52	1344968	85,45

Темпи приросту пестицидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (%)

Області	2018←2019	2019←2020	2020←2021	2020←2022	2018←2022
Україна	-4,01	1,21	9,53	-27,93	-23,30
Вінницька	-10,01	5,74	9,43	-10,26	-6,25
Волинська	13,32	-6,04	10,52	-7,96	8,71
Дніпропетровська	4,67	-0,74	8,14	-15,02	-4,53
Донецька	1,14	2,92	14,04	-80,58	-76,93
Житомирська	-9,23	-6,80	-6,87	-11,36	-29,84
Закарпатська	5,74	-23,82	47,09	-11,42	11,27
Запорізька	0,78	1,99	18,66	-81,30	-77,19
Івано-Франківська	5,36	-7,59	33,50	-26,30	-3,65
Київська	0,28	-0,79	10,55	-18,06	-9,87
Кіровоградська	-15,59	-14,05	6,15	-6,28	-26,37
Луганська	3,57	9,64	28,31	-99,65	-99,49
Львівська	-2,01	5,12	9,27	-17,02	-6,35
Миколаївська	-5,50	-6,17	7,88	-36,52	-39,05
Одеська	-13,39	-17,75	33,23	-11,79	-13,56
Полтавська	2,83	6,38	5,83	-12,31	1,93
Рівненська	-13,40	20,33	7,24	-3,09	12,97
Сумська	-13,89	10,83	10,83	-24,45	-19,14
Тернопільська	-2,37	-15,48	16,90	-6,88	-7,97
Харківська	-2,74	-1,44	0,77	-51,78	-53,41
Херсонська	6,27	-12,66	21,35	-97,11	-96,70
Хмельницька	-11,20	8,77	-11,19	10,84	-4,18
Черкаська	-2,58	6,75	-0,98	-5,30	-2,04
Чернівецька	14,74	-3,87	-1,55	-3,77	4,64
Чернігівська	1,48	11,64	22,36	-39,19	-14,55

Динаміка обсягів застосування фунгіцидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (кг) 46, 47, 48, 49, 50]

Області	2018		2019		2020		2021		2022	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Україна	4801587	100	4925326	102,58	4866907	101,36	5515310	114,86	3884085	80,89
Вінницька	424017	100	405750	95,69	444457	104,82	568332	134,04	463612	109,34
Волинська	107499	100	140392	130,60	121791	113,30	129788	120,73	105761	98,38
Дніпропетровська	238419	100	269046	112,85	286947	120,35	322722	135,36	259509	108,85
Донецька	139478	100	143210	102,68	151531	108,64	189306	135,72	33698	24,16
Житомирська	177393	100	177993	100,34	156333	88,13	153157	86,34	156131	88,01
Закарпатська	18000	100	22097	122,76	14338	79,66	13263	73,68	8144	45,24
Запорізька	188983	100	233418	123,51	262774	139,05	318751	168,67	53717	28,42
Івано-Франківська	64038	100	64539	100,78	53922	84,20	58583	91,48	58870	91,93
Київська	224661	100	245462	109,26	231787	103,17	261119	116,23	198735	88,46
Кіровоградська	210636	100	230087	109,23	231560	109,93	258904	122,92	234880	111,51
Луганська	80318	100	83916	104,48	100263	124,83	147889	184,13	230	0,29
Львівська	166545	100	161402	96,91	154124	92,54	165410	99,32	160034	96,09
Миколаївська	252779	100	238739	94,45	218764	86,54	244559	96,75	134676	53,28
Одеська	439043	100	358576	81,67	247868	56,46	355145	80,89	255102	58,10
Полтавська	163112	100	181636	111,36	219800	134,75	242682	148,78	279020	171,06
Рівненська	79937	100	99416	124,37	108780	136,08	115586	144,60	133817	167,40
Сумська	203497	100	211952	104,15	211954	104,16	209458	102,93	204347	100,42
Тернопільська	245799	100	268252	109,13	216405	88,04	237317	96,55	244433	99,44
Харківська	244959	100	257671	105,19	289996	118,39	289493	118,18	111063	45,34
Херсонська	282534	100	295867	104,72	326432	115,54	371592	131,52	7520	2,66
Хмельницька	354811	100	333900	94,11	314797	88,72	350013	98,65	333039	93,86
Черкаська	213762	100	201929	94,46	190783	89,25	219359	102,62	208856	97,70
Чернівецька	39993	100	62220	155,58	58706	146,79	43009	107,54	41019	102,57
Чернігівська	241374	100	237856	98,54	252795	104,73	249873	103,52	197872	81,98

Темпи приросту фунгіцидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (%)

Області	2018←2019	2019←2020	2020←2021	2020←2022	2018←2022
Україна	2,58	-1,20	13,32	-29,58	-19,11
Вінницька	-4,31	8,71	27,87	-18,43	9,34
Волинська	30,60	-15,27	6,57	-18,51	-1,62
Дніпропетровська	12,85	6,24	12,47	-19,59	8,85
Донецька	2,68	5,49	24,93	-82,20	-75,84
Житомирська	0,34	-13,86	-2,03	1,94	-11,99
Закарпатська	22,76	-54,11	-7,50	-38,60	-54,76
Запорізька	23,51	11,17	21,30	-83,15	-71,58
Івано-Франківська	0,78	-19,69	8,64	0,49	-8,07
Київська	9,26	-5,90	12,65	-23,89	-11,54
Кіровоградська	9,23	0,64	11,81	-9,28	11,51
Луганська	4,48	16,30	47,50	-99,84	-99,71
Львівська	-3,09	-4,72	7,32	-3,25	-3,91
Миколаївська	-5,55	-9,13	11,79	-44,93	-46,72
Одеська	-18,33	-44,66	43,28	-28,17	-41,90
Полтавська	11,36	17,36	10,41	14,97	71,06
Рівненська	24,37	8,61	6,26	15,77	67,40
Сумська	4,15	0,00	-1,18	-2,44	0,42
Тернопільська	9,13	-23,96	9,66	3,00	-0,56
Харківська	5,19	11,15	-0,17	-61,64	-54,66
Херсонська	4,72	9,36	13,83	-97,98	-97,34
Хмельницька	-5,89	-6,07	11,19	-4,85	-6,14
Черкаська	-5,54	-5,84	14,98	-4,79	-2,30
Чернівецька	55,58	-5,99	-26,74	-4,63	2,57
Чернігівська	-1,46	5,91	-1,16	-20,81	-18,02

Динаміка обсягів застосування гербіцидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (кг) 46, 47, 48, 49, 50]

Області	2018		2019		2020		2021		2022	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Україна	17950450	100	16645834	92,73	17660338	98,38	19244645	107,21	13926866	77,59
Вінницька	1191851	100	1052090	88,27	1171049	98,25	1156246	97,01	1098231	92,14
Волинська	302602	100	329011	108,73	340910	112,66	382507	126,41	362031	119,64
Дніпропетровська	1042718	100	1055098	101,19	1044180	100,14	1129617	108,33	946304	90,75
Донецька	434859	100	446743	102,73	455451	104,74	536131	123,29	98503	22,65
Житомирська	745521	100	650974	87,32	637026	85,45	582265	78,10	508101	68,15
Закарпатська	38859	100	41415	106,58	37874	97,47	64465	165,89	60273	155,11
Запорізька	772697	100	701930	90,84	685333	88,69	833941	107,93	166170	21,51
Івано-Франківська	160988	100	181145	112,52	181144	112,52	266303	165,42	177584	110,31
Київська	945925	100	921052	97,37	950410	100,47	1054651	111,49	887226	93,79
Кіровоградська	1382815	100	1015841	73,46	944965	68,34	1011160	73,12	934825	67,60
Луганська	439815	100	464274	105,56	488906	111,16	595533	135,41	2266	0,52
Львівська	403638	100	403773	100,03	470876	116,66	522052	129,34	435919	108,00
Миколаївська	550496	100	513069	93,20	496208	90,14	551138	100,12	348314	63,27
Одеська	397974	100	357280	89,77	395892	99,48	526884	132,39	509405	128,00
Полтавська	1333146	100	1357513	101,83	1454866	109,13	1516353	113,74	1266562	95,01
Рівненська	412861	100	313366	75,90	445077	107,80	465459	112,74	432660	104,80
Сумська	1323387	100	1097381	82,92	1286070	97,18	1453042	109,80	1027299	77,63
Тернопільська	703403	100	642872	91,39	603309	85,77	737064	104,79	661181	94,00
Харківська	1257456	100	1199368	95,38	1168670	92,94	1192233	94,81	596044	47,40
Херсонська	545945	100	565435	103,57	450698	82,55	613355	112,35	18010	3,30
Хмельницька	1311370	100	1099423	83,84	1347782	102,78	1098285	83,75	1275102	97,23
Черкаська	931667	100	897837	96,37	1039233	111,55	1002717	107,63	931677	100,00
Чернівецька	101074	100	99722	98,66	102769	101,68	118213	116,96	111745	110,56
Чернігівська	1219383	100	1239222	101,63	1461640	119,87	1835031	150,49	1071434	87,87

Темпи приросту гербіцидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (%)

Області	2018←2019	2019←2020	2020←2021	2020←2022	2018←2022
Україна	-7,27	5,74	8,97	-27,63	-22,41
Вінницька	-11,73	10,16	-1,26	-5,02	-7,86
Волинська	8,73	3,49	12,20	-5,35	19,64
Дніпропетровська	1,19	-1,05	8,18	-16,23	-9,25
Донецька	2,73	1,91	17,71	-81,63	-77,35
Житомирська	-12,68	-2,19	-8,60	-12,74	-31,85
Закарпатська	6,58	-9,35	70,21	-6,50	55,11
Запорізька	-9,16	-2,42	21,68	-80,07	-78,49
Івано-Франківська	12,52	0,00	47,01	-33,32	10,31
Київська	-2,63	3,09	10,97	-15,87	-6,21
Кіровоградська	-26,54	-7,50	7,01	-7,55	-32,40
Луганська	5,56	5,04	21,81	-99,62	-99,48
Львівська	0,03	14,25	10,87	-16,50	8,00
Миколаївська	-6,80	-3,40	11,07	-36,80	-36,73
Одеська	-10,23	9,75	33,09	-3,32	28,00
Полтавська	1,83	6,69	4,23	-16,47	-4,99
Рівненська	-24,10	29,59	4,58	-7,05	4,80
Сумська	-17,08	14,67	12,98	-29,30	-22,37
Тернопільська	-8,61	-6,56	22,17	-10,30	-6,00
Харківська	-4,62	-2,63	2,02	-50,01	-52,60
Херсонська	3,57	-25,46	36,09	-97,06	-96,70
Хмельницька	-16,16	18,43	-18,51	16,10	-2,77
Черкаська	-3,63	13,61	-3,51	-7,08	0,00
Чернівецька	-1,34	2,96	15,03	-5,47	10,56
Чернігівська	1,63	15,22	25,55	-41,61	-12,13

Динаміка обсягів застосування інсектицидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (кг) [46, 47, 48, 49, 50]

Області	2018		2019		2020		2021		2022	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Україна	1808226	100	1903345	105,26	1539862	85,16	1541816	85,27	1121433	62,02
Вінницька	157084	100	126738	80,68	83007	52,84	133570	85,03	117817	75,00
Волинська	36464	100	38932	106,77	35056	96,14	32405	88,87	31845	87,33
Дніпропетровська	103129	100	113016	109,59	105314	102,12	109595	106,27	107853	104,58
Донецька	51118	100	47185	92,31	58276	114,00	36940	72,26	13873	27,14
Житомирська	64734	100	54201	83,73	49998	77,24	44202	68,28	34893	53,90
Закарпатська	6434	100	4163	64,70	2600	40,41	3269	50,81	2983	46,36
Запорізька	79231	100	107139	135,22	116565	147,12	118790	149,93	19555	24,68
Івано-Франківська	22037	100	25470	115,58	18450	83,72	19239	87,30	15277	69,32
Київська	76739	100	80692	105,15	71423	93,07	62587	81,56	53011	69,08
Кіровоградська	109012	100	180118	165,23	84443	77,46	75009	68,81	80965	74,27
Луганська	39747	100	35983	90,53	36983	93,05	30180	75,93	276	0,69
Львівська	54433	100	59207	108,77	45071	82,80	55406	101,79	25184	46,27
Миколаївська	96202	100	97257	101,10	99545	103,47	86104	89,50	68664	71,37
Одеська	136338	100	139969	102,66	103043	75,58	108898	79,87	109485	80,30
Полтавська	96239	100	98688	102,54	77683	80,72	85888	89,24	70637	73,40
Рівненська	29009	100	30448	104,96	22527	77,66	31536	108,71	29658	102,24
Сумська	63409	100	53757	84,78	41316	65,16	49270	77,70	46413	73,20
Тернопільська	81241	100	88492	108,93	58223	71,67	60127	74,01	59395	73,11
Харківська	98556	100	105556	107,10	86198	87,46	70435	71,47	37825	38,38
Херсонська	152171	100	144293	94,82	137760	90,53	128655	84,55	5206	3,42
Хмельницька	95642	100	108218	113,15	70683	73,90	75961	79,42	87522	91,51
Черкаська	79175	100	83829	105,88	61218	77,32	49385	62,37	52399	66,18
Чернівецька	11546	100	11624	100,68	8961	77,61	6383	55,28	9276	80,34
Чернігівська	68536	100	68370	99,76	65519	95,60	67982	99,19	41421	60,44

Темпи приросту інсектицидів в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (%)

Області	2018←2019	2019←2020	2020←2021	2020←2022	2018←2022
Україна	5,26	-23,60	0,13	-27,27	-37,98
Вінницька	-19,32	-52,68	60,91	-11,79	-25,00
Волинська	6,77	-11,06	-7,56	-1,73	-12,67
Дніпропетровська	9,59	-7,31	4,06	-1,59	4,58
Донецька	-7,69	19,03	-36,61	-62,44	-72,86
Житомирська	-16,27	-8,41	-11,59	-21,06	-46,10
Закарпатська	-35,30	-60,12	25,73	-8,75	-53,64
Запорізька	35,22	8,09	1,91	-83,54	-75,32
Івано-Франківська	15,58	-38,05	4,28	-20,59	-30,68
Київська	5,15	-12,98	-12,37	-15,30	-30,92
Кіровоградська	65,23	-113,30	-11,17	7,94	-25,73
Луганська	-9,47	2,70	-18,39	-99,09	-99,31
Львівська	8,77	-31,36	22,93	-54,55	-53,73
Миколаївська	1,10	2,30	-13,50	-20,25	-28,63
Одеська	2,66	-35,84	5,68	0,54	-19,70
Полтавська	2,54	-27,04	10,56	-17,76	-26,60
Рівненська	4,96	-35,16	39,99	-5,96	2,24
Сумська	-15,22	-30,11	19,25	-5,80	-26,80
Тернопільська	8,93	-51,99	3,27	-1,22	-26,89
Харківська	7,10	-22,46	-18,29	-46,30	-61,62
Херсонська	-5,18	-4,74	-6,61	-95,95	-96,58
Хмельницька	13,15	-53,10	7,47	15,22	-8,49
Черкаська	5,88	-36,94	-19,33	6,10	-33,82
Чернівецька	0,68	-29,72	-28,77	45,32	-19,66
Чернігівська	-0,24	-4,35	3,76	-39,07	-39,56

Динаміка обсягів застосування регуляторів росту рослин в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (в кг) 46, 47, 48, 49, 50]

Області	2018		2019		2020		2021		2022	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Україна	756084	100	824104	109,00	532528	70,43	635937	84,11	478751	63,32
Вінницька	71276	100	74574	104,63	60852	85,38	66083	92,71	49032	68,79
Волинська	26421	100	36197	137,00	17024	64,43	23051	87,24	22107	83,67
Дніпропетровська	18565	100	30671	165,21	21416	115,36	15086	81,26	26493	142,70
Донецька	18358	100	13842	75,40	5787	31,52	2478	13,50	2508	13,66
Житомирська	39066	100	47935	122,70	27652	70,78	29596	75,76	19876	50,88
Закарпатська	1582	100	1344	84,96	932	58,91	1003	63,40	326	20,61
Запорізька	20928	100	27740	132,55	26082	124,63	24847	118,73	2965	14,17
Івано-Франківська	25685	100	16952	66,00	14367	55,94	12278	47,80	10643	41,44
Київська	41411	100	48285	116,60	31434	75,91	41635	100,54	25273	61,03
Кіровоградська	31161	100	31908	102,40	22436	72,00	17176	55,12	25619	82,21
Луганська	11306	100	6924	61,24	27230	240,85	64914	574,16	68	0,60
Львівська	58711	100	45214	77,01	35711	60,83	27570	46,96	18437	31,40
Миколаївська	24817	100	25308	101,98	9330	37,60	6392	25,76	11697	47,13
Одеська	54838	100	35232	64,25	9701	17,69	16959	30,93	11985	21,86
Полтавська	10007	100	9385	93,78	8104	80,98	16021	160,10	16516	165,04
Рівненська	21451	100	26814	125,00	12805	59,69	19850	92,54	17163	80,01
Сумська	30294	100	32397	106,94	22113	72,99	22250	73,45	32211	106,33
Тернопільська	66768	100	70912	106,21	49482	74,11	49783	74,56	44629	66,84
Харківська	26182	100	20586	78,63	13215	50,47	20854	79,65	13728	52,43
Херсонська	8111	100	44285	545,99	17163	211,60	16586	204,49	1933	23,83
Хмельницька	68710	100	85297	124,14	50116	72,94	59164	86,11	59510	86,61
Черкаська	28286	100	36342	128,48	17635	62,35	23745	83,95	30768	108,77
Чернівецька	7735	100	10412	134,61	5884	76,07	6182	79,92	5135	66,39
Чернігівська	44415	100	45548	102,55	26057	58,67	52434	118,05	30129	67,84

Таблиця Б.10

Темпи приросту г регуляторів росту рослин в різних областях України за період з 2018 року по 2022 рік (у %)

Області	2018←2019	2019←2020	2020←2021	2020←2022	2018←2022
Україна	9,00	-54,75	19,42	-24,72	-36,68
Вінницька	4,63	-22,55	8,60	-25,80	-31,21
Волинська	37,00	-112,62	35,40	-4,10	-16,33
Дніпропетровська	65,21	-43,22	-29,56	75,61	42,70
Донецька	-24,60	-139,19	-57,18	1,21	-86,34
Житомирська	22,70	-73,35	7,03	-32,84	-49,12
Закарпатська	-15,04	-44,21	7,62	-67,50	-79,39
Запорізька	32,55	-6,36	-4,74	-88,07	-85,83
Івано-Франківська	-34,00	-17,99	-14,54	-13,32	-58,56
Київська	16,60	-53,61	32,45	-39,30	-38,97
Кіровоградська	2,40	-42,22	-23,44	49,16	-17,79
Луганська	-38,76	74,57	138,39	-99,90	-99,40
Львівська	-22,99	-26,61	-22,80	-33,13	-68,60
Миколаївська	1,98	-171,25	-31,49	82,99	-52,87
Одеська	-35,75	-263,18	74,82	-29,33	-78,14
Полтавська	-6,22	-15,81	97,69	3,09	65,04
Рівненська	25,00	-109,40	55,02	-13,54	-19,99
Сумська	6,94	-46,51	0,62	44,77	6,33
Тернопільська	6,21	-43,31	0,61	-10,35	-33,16
Харківська	-21,37	-55,78	57,81	-34,17	-47,57
Херсонська	445,99	-158,03	-3,36	-88,35	-76,17
Хмельницька	24,14	-70,20	18,05	0,58	-13,39
Черкаська	28,48	-106,08	34,65	29,58	8,77
Чернівецька	34,61	-76,95	5,06	-16,94	-33,61
Чернігівська	2,55	-74,80	101,23	-42,54	-32,16

Таблиця В.1

**Результати дослідження впливу мілбемектину на процес біохімічного споживання кисню у воді модельних
водойм [x±S_x]**

Строки досліджень, доба	БСК за концентрацій речовини, мг O ₂ /дм ³										
	Контроль		0,0003 мг O ₂ /дм ³			0,003 мг O ₂ /дм ³			0,03 мг O ₂ /дм ³		
	\bar{x}	S _x	\bar{x}	S _x	%*	\bar{x}	S _x	%*	\bar{x}	S _x	%*
1	1,888	0,166	1,723	0,067	91,2	1,677	0,152	88,8	5,365	0,056	284,1
3	2,523	0,066	2,566	0,072	101,7	2,595	0,088	102,8	6,714	0,082	266,1
5	3,375	0,113	3,163	0,098	93,7	3,200	0,052	94,8	7,766	0,077	230,1
7	4,271	0,086	4,250	0,045	99,5	4,190	0,083	98,1	8,298	0,090	194,3
10	3,744	0,066	3,770	0,050	100,7	3,896	0,106	104,1	8,826	0,096	235,8
15	4,475	0,051	4,430	0,068	99,0	4,285	0,068	95,8	9,054	0,069	202,3
20	5,956	0,079	5,932	0,073	99,6	5,901	0,055	99,1	9,279	0,084	155,8

Примітка: * – % у порівнянні із контролем

**Результати дослідження впливу етофенпроксу на процес біохімічного споживання кисню у воді модельних
водойм [x±S_x]**

Строки досліджень, доба	БСК за концентрацій речовини, мг O ₂ /дм ³										
	Контроль		0,0001 мг O ₂ /дм ³			0,001 мг O ₂ /дм ³			0,01 мг O ₂ /дм ³		
	\bar{x}	S _x	\bar{x}	S _x	%*	\bar{x}	S _x	%*	\bar{x}	S _x	%*
1	0,193	0,097	0,187	0,039	97,0	0,203	0,024	105,3	0,174	0,157	90,4
3	1,468	0,011	1,440	0,022	98,1	1,459	0,027	99,4	1,333	0,164	90,8
5	2,193	0,030	2,147	0,035	97,9	2,163	0,044	98,6	2,009	0,188	91,6
7	2,876	0,045	2,774	0,028	96,4	2,804	0,031	97,5	2,660	0,172	92,5
10	3,486	0,059	3,359	0,040	96,4	3,388	0,044	97,2	3,248	0,181	93,2
15	4,089	0,077	3,976	0,058	97,2	4,004	0,061	97,9	3,858	0,189	94,3
20	4,745	0,094	4,674	0,081	98,5	4,690	0,083	98,9	4,538	0,203	95,6

Примітка: * – % у порівнянні із контролем

Результати досліджень впливу мілбемектину на динаміку сапрофітної мікрофлори води водойм

Строки досліджень, доба	Кількість бактерій (мікробне число) за концентрацій речовини, мг/дм ³										
	Контроль		0,0003 мг/дм ³			0,003 мг /дм ³			0,03 мг/дм ³		
	\bar{x}	Sx	\bar{x}	Sx	t	\bar{x}	Sx	t	\bar{x}	Sx	t
1	28,97×10 ⁴	12,03×10 ⁴	41,47×10 ⁴	1,45×10 ⁴	0,66	22,00×10 ⁴	8,33×10 ⁴	0,48	13,13×10 ⁴	3,47×10 ⁴	1,26
3	47,05×10 ⁴	20,76×10 ⁴	24,63×10 ⁴	8,25×10 ⁴	1,00	7,95×10 ⁴	3,19×10 ⁴	1,86	10,17×10 ⁴	4,09×10 ⁴	1,74
5	17,48×10 ⁴	10,08×10 ⁴	0,94×10 ⁴	0,23×10 ⁴	1,64	1,07×10 ⁴	0,06×10 ⁴	1,63	1,14×10 ⁴	0,46×10 ⁴	1,62
7	32,83×10 ⁴	15,39×10 ⁴	4,55×10 ⁴	1,07×10 ⁴	1,83	4,49×10 ⁴	1,86×10 ⁴	1,83	7,86×10 ⁴	2,25×10 ⁴	1,61
10	4,11×10 ⁴	2,49×10 ⁴	1,36×10 ⁴	0,42×10 ⁴	1,09	0,21×10 ⁴	0,13×10 ⁴	1,56	2,06×10 ⁴	0,66×10 ⁴	0,80
15	6,74×10 ⁴	4,43×10 ⁴	0,75×10 ⁴	0,47×10 ⁴	1,34	3,58×10 ⁴	2,21×10 ⁴	0,64	6,48×10 ⁴	4,24×10 ⁴	0,04
20	3,91×10 ⁴	2,43×10 ⁴	2,56×10 ⁴	1,88×10 ⁴	0,44	0,68×10 ⁴	0,12×10 ⁴	1,33	2,87×10 ⁴	1,61×10 ⁴	0,36

Результати досліджень впливу етофенпроксу на динаміку сапрофітної мікрофлори води водойм

Строки дослі- джень, доба	Кількість бактерій (мікробне число) за концентрацій речовини, мг/дм ³										
	Контроль		0,0001 мг/дм ³			0,001 мг /дм ³			0,01 мг/дм ³		
	\bar{x}	Sx	\bar{x}	Sx	t	\bar{x}	Sx	t	\bar{x}	Sx	t
1	1,89×10 ⁵	0,28×10 ⁵	2,31×10 ⁵	0,28×10 ⁵	1,06	1,98×10 ⁵	0,34×10 ⁵	0,22	1,77×10 ⁵	0,12×10 ⁵	0,37
3	1,62×10 ⁵	0,55×10 ⁵	1,58×10 ⁵	0,71×10 ⁵	0,05	1,64×10 ⁵	0,55×10 ⁵	0,03	1,48×10 ⁵	0,68×10 ⁵	0,16
5	1,28×10 ⁵	0,47×10 ⁵	1,38×10 ⁵	0,56×10 ⁵	0,13	1,31×10 ⁵	0,56×10 ⁵	0,04	1,28×10 ⁵	0,52×10 ⁵	0,00
7	1,12×10 ⁵	0,43×10 ⁵	1,32×10 ⁵	0,55×10 ⁵	0,29	1,13×10 ⁵	0,51×10 ⁵	0,02	1,05×10 ⁵	0,44×10 ⁵	0,11
10	9,55×10 ⁴	4,70×10 ⁴	8,96×10 ⁴	3,65×10 ⁴	0,10	7,96×10 ⁴	3,59×10 ⁴	0,27	7,32×10 ⁴	3,34×10 ⁴	0,39
15	5,98×10 ⁴	3,02×10 ⁴	5,08×10 ⁴	2,35×10 ⁴	0,24	5,58×10 ⁴	2,53×10 ⁴	0,10	6,71×10 ⁴	3,23×10 ⁴	0,16
20	3,31×10 ⁴	1,64×10 ⁴	3,07×10 ⁴	1,61×10 ⁴	0,10	3,24×10 ⁴	1,59×10 ⁴	0,03	4,32×10 ⁴	2,20×10 ⁴	0,37

Результати дослідження впливу мілбемектину на динаміку вмісту азоту аміаку у воді [$X \pm Sx$]

Строки досліджень, доба	Азот аміаку за концентрацій речовини, мг /дм ³										
	Контроль		0,0003 мг/дм ³			0,003 мг /дм ³			0,03 мг/дм ³		
	\bar{x}	Sx	\bar{x}	Sx	%*	\bar{x}	Sx	%*	\bar{x}	Sx	%*
1	0,39	0,008	0,39	0,009	98,1	0,41	0,006	105,1	0,45	0,010	114,6
3	0,47	0,010	0,44	0,007	94,6	0,48	0,010	103,8	0,53	0,011	113,4
5	0,75	0,013	0,69	0,026	91,9	0,79	0,025	106,0	0,81	0,010	108,7
7	0,48	0,018	0,44	0,012	92,1	0,42	0,009	86,9	0,37	0,012	77,0
10	0,39	0,009	0,37	0,016	96,8	0,38	0,010	98,1	0,36	0,009	92,2
15	0,44	0,003	0,44	0,003	100,6	0,40	0,015	90,8	0,37	0,010	85,6
20	0,32	0,008	0,30	0,003	95,3	0,29	0,009	90,6	0,23	0,003	71,7
30	0,47	0,007	0,46	0,012	98,4	0,42	0,014	90,4	0,37	0,012	78,6

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Таблиця В.6

Результати дослідження впливу етофенпроксу на динаміку вмісту азоту аміаку у воді [$\bar{X} \pm S_x$]

Строки досліджень, доба	Азот аміаку за концентрацій речовини, мг /дм ³										
	Контроль		0,0001 мг/дм ³			0,001 мг /дм ³			0,01 мг/дм ³		
	\bar{x}	S _x	\bar{x}	S _x	%*	\bar{x}	S _x	%*	\bar{x}	S _x	%*
1	0,42	0,009	0,42	0,008	100,6	0,41	0,009	97,0	0,39	0,009	93,5
3	0,47	0,009	0,47	0,007	99,5	0,45	0,006	94,7	0,43	0,009	92,0
5	0,53	0,011	0,52	0,004	98,1	0,51	0,009	96,7	0,49	0,010	91,5
7	0,38	0,009	0,39	0,009	103,3	0,37	0,009	96,7	0,34	0,009	90,1
10	0,36	0,006	0,37	0,009	103,5	0,33	0,009	93,0	0,30	0,004	84,5
15	0,46	0,009	0,47	0,009	102,7	0,45	0,006	97,3	0,39	0,012	84,2
20	0,34	0,009	0,36	0,006	103,6	0,33	0,009	96,4	0,29	0,006	83,2
30	0,30	0,008	0,31	0,006	102,5	0,31	0,006	102,5	0,30	0,006	99,2

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Результати дослідження впливу мілбемектину на динаміку вмісту азоту нітритів у воді [$X \pm S_x$]

Строки досліджень, доба	Азот нітритів (мг/дм ³) за концентрацій речовини, мг/дм ³										
	Контроль		0,0003			0,003			0,03		
	X	S _x	X	S _x	%*	X	S _x	%*	X	S _x	%*
1	0,07	0,002	0,06	0,002	96,9	0,06	0,002	97,7	0,06	0,001	87,7
3	0,13	0,003	0,13	0,004	94,4	0,12	0,004	91,8	0,21	0,006	154,3
5	0,08	0,001	0,08	0,001	98,2	0,08	0,001	100,6	0,10	0,002	123,7
7	0,09	0,001	0,10	0,001	104,3	0,10	0,001	103,8	0,11	0,002	119,0
10	0,14	0,003	0,12	0,009	90,1	0,13	0,006	92,3	0,18	0,003	131,0
15	0,20	0,005	0,20	0,006	98,8	0,18	0,005	89,4	0,14	0,002	67,7
20	0,10	0,001	0,10	0,002	100,3	0,09	0,001	93,7	0,09	0,002	89,8
30	0,09	0,001	0,09	0,001	97,3	0,09	0,001	93,5	0,08	0,001	87,5

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Результати дослідження впливу етофенпроксу на динаміку вмісту азоту нітритів у воді [X±Sx]

Строки досліджень, доба	Азот нітритів (мг/дм ³) за концентрацій речовини, мг/дм ³										
	Контроль		0,0001			0,001			0,01		
	X	Sx	X	Sx	%*	X	Sx	%*	X	Sx	%*
1	0,05	0,001	0,05	0,001	96,7	0,05	0,000	101,4	0,06	0,001	103,8
3	0,06	0,001	0,06	0,001	100,5	0,05	0,000	98,2	0,06	0,001	103,2
5	0,06	0,001	0,06	0,001	102,6	0,06	0,001	100,4	0,06	0,001	96,9
7	0,06	0,002	0,06	0,001	94,9	0,06	0,001	92,8	0,05	0,001	84,0
10	0,10	0,001	0,10	0,001	100,5	0,10	0,001	98,7	0,08	0,002	84,7
15	0,11	0,001	0,11	0,002	100,5	0,10	0,001	98,1	0,10	0,002	91,9
20	0,09	0,002	0,09	0,001	99,4	0,09	0,002	97,8	0,09	0,001	98,9
30	0,07	0,002	0,08	0,001	102,0	0,08	0,002	102,7	0,07	0,002	99,3

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Результати дослідження впливу мілбемектину на динаміку вмісту азоту нітратів у воді [$X \pm S_x$]

Строки досліджень, доба	Азот нітратів (мг/дм ³) за концентрацій речовини, мг/дм ³										
	Контроль		0,0003			0,003			0,03		
	X	S _x	X	S _x	%*	X	S _x	%*	X	S _x	%*
1	5,11	0,190	5,12	0,046	100,2	4,84	0,115	94,7	4,91	0,193	96,1
3	4,62	0,012	4,83	0,090	104,5	4,78	0,101	103,5	4,63	0,010	100,2
5	4,63	0,010	4,84	0,115	104,5	4,83	0,090	104,3	4,30	0,173	92,9
7	2,88	0,046	3,15	0,206	109,4	2,78	0,104	96,5	2,78	0,104	96,5
10	5,02	0,219	5,70	0,173	113,5	5,22	0,104	104,0	4,38	0,082	87,3
15	4,62	0,012	4,83	0,090	104,5	4,64	0,000	100,4	4,39	0,091	95,0
20	4,37	0,161	4,64	0,000	106,2	4,83	0,122	110,5	4,56	0,067	104,3
30	5,08	0,040	4,84	0,115	95,3	4,93	0,183	97,0	5,03	0,155	99,0

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Таблиця В.10

Результати дослідження впливу етофенпроксу на динаміку вмісту азоту нітратів у воді [$X \pm S_x$]

Строки досліджень, доба	Азот нітратів (мг/дм ³) за концентрацій речовини, мг/дм ³										
	Контроль		0,0001			0,001			0,01		
	X	S _x	X	S _x	%*	X	S _x	%*	X	S _x	%*
1	4,78	0,101	4,84	0,082	101,3	4,73	0,064	99,0	4,93	0,122	103,1
3	4,73	0,064	4,84	0,082	102,3	4,74	0,058	100,2	4,89	0,096	103,4
5	4,67	0,057	4,78	0,101	102,4	4,61	0,098	98,7	4,44	0,098	95,1
7	4,09	0,122	4,29	0,127	104,9	4,19	0,074	102,4	3,85	0,096	94,1
10	3,85	0,096	3,90	0,058	101,3	3,80	0,082	98,7	3,66	0,162	95,1
15	3,70	0,129	3,80	0,082	102,7	3,51	0,122	94,9	3,15	0,104	85,1
20	4,98	0,087	4,93	0,122	99,0	4,78	0,101	96,0	4,19	0,074	84,1
30	5,17	0,085	5,22	0,104	101,0	4,93	0,122	95,4	4,39	0,091	84,9
35	5,21	0,074	5,26	0,087	101,0	5,25	0,050	100,8	5,17	0,085	99,2

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Результати дослідження впливу мілбемектину на вміст розчиненого у воді кисню [$X \pm Sx$]

Строки досліджень, доба	Рівень вмісту розчиненого кисню, мгО ₂ /дм ³ за концентрацій речовини										
	Контроль		0,0003 мг О ₂ /дм ³			0,003 мг О ₂ /дм ³			0,03 мг О ₂ /дм ³		
	\bar{x}	Sx	\bar{x}	Sx	%*	\bar{x}	Sx	%*	\bar{x}	Sx	%*
0	9,53	0,045	9,49	0,020	99,6	9,56	0,011	100,3	9,33	0,087	97,9
1	6,84	0,046	7,10	0,106	103,8	7,05	0,102	103,0	6,55	0,148	95,7
3	6,20	0,180	6,54	0,035	105,5	6,64	0,054	107,1	5,75	0,067	92,7
5	7,25	0,067	7,45	0,097	102,8	7,41	0,031	102,3	7,28	0,063	100,5
7	7,31	0,043	7,31	0,038	99,9	7,42	0,028	101,4	7,45	0,090	101,8
10	7,88	0,043	7,99	0,042	101,4	7,96	0,075	100,9	7,61	0,145	96,6
15	8,05	0,040	7,96	0,090	98,8	8,04	0,041	99,8	7,80	0,229	96,8
20	8,27	0,073	8,13	0,091	98,4	8,15	0,092	98,6	8,16	0,129	98,7

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Результати дослідження впливу етофенпроксу на вміст розчиненого у воді кисню [$\bar{X} \pm S_x$]

Строки досліджень, доба	Рівень вмісту розчиненого кисню, мгО ₂ /дм ³ за концентрацій речовини										
	Контроль		0,0001 мг О ₂ /дм ³			0,001 мг О ₂ /дм ³			0,01 мг О ₂ /дм ³		
	\bar{X}	S _x	\bar{X}	S _x	%*	\bar{X}	S _x	%*	\bar{X}	S _x	%*
0	9,46	0,038	9,43	0,024	99,6	9,50	0,009	100,3	9,27	0,092	97,9
1	6,78	0,041	7,04	0,112	103,8	6,99	0,107	103,1	6,49	0,150	95,7
3	6,14	0,182	6,48	0,033	105,6	6,58	0,060	107,2	5,68	0,074	92,6
5	7,18	0,071	7,38	0,095	102,8	7,35	0,027	102,4	7,22	0,066	100,5
7	7,25	0,042	7,24	0,042	99,9	7,36	0,027	101,5	7,39	0,096	101,9
10	7,82	0,040	7,93	0,039	101,4	7,89	0,074	101,0	7,55	0,146	96,6
15	7,99	0,041	7,90	0,093	98,8	7,98	0,044	99,8	7,73	0,231	96,8
20	8,20	0,079	8,07	0,096	98,4	8,08	0,093	98,6	8,10	0,133	98,7

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Таблиця В.13

Результати дослідження впливу мілбементину на активну реакцію води (рН) [$X \pm S_x$]

Строки досліджень, доба	рН води за концентрацій речовини, мг/дм ³										
	Контроль		0,0003			0,003			0,03		
	X	S _x	X	S _x	%*	X	S _x	%*	X	S _x	%*
1	7,01	0,009	7,01	0,017	100,0	6,98	0,026	99,5	6,96	0,026	99,3
3	7,40	0,003	7,41	0,008	100,2	7,42	0,016	100,3	7,36	0,018	99,5
5	7,09	0,000	7,08	0,008	99,8	7,11	0,012	100,3	7,05	0,020	99,4
7	6,86	0,009	6,90	0,014	100,6	6,86	0,007	100,1	6,87	0,009	100,2
10	6,88	0,003	6,89	0,006	100,2	6,88	0,000	100,1	6,89	0,006	100,1
15	7,00	0,007	7,02	0,010	100,3	7,00	0,010	100,0	7,01	0,012	100,2
20	7,37	0,006	7,38	0,003	100,1	7,37	0,006	100,0	7,36	0,000	99,9
30	7,84	0,005	7,85	0,006	100,1	7,85	0,006	100,2	7,85	0,006	100,2

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.

Таблиця В.14

Результати дослідження впливу етофенпроксу на активну реакцію води (рН) [X±Sx]

Строки досліджень, доба	рН води за концентрацій речовини, мг/дм ³										
	Контроль		0,0001			0,001			0,01		
	X	Sx	X	Sx	%*	X	Sx	%*	X	Sx	%*
1	7,16	0,029	7,14	0,037	99,8	7,14	0,028	99,8	7,16	0,032	100,1
3	7,74	0,035	7,75	0,029	100,1	7,75	0,025	100,2	7,75	0,034	100,2
5	7,40	0,029	7,38	0,028	99,8	7,38	0,030	99,8	7,39	0,031	99,9
7	7,16	0,014	7,17	0,009	100,1	7,11	0,038	99,3	7,16	0,050	100,1
10	7,12	0,029	7,12	0,030	99,9	7,15	0,038	100,4	7,12	0,032	99,9
15	7,32	0,017	7,30	0,029	99,7	7,28	0,054	99,5	7,35	0,023	100,4
20	7,64	0,023	7,65	0,025	100,1	7,63	0,035	99,8	7,62	0,034	99,7
30	7,82	0,049	7,86	0,022	100,5	7,85	0,033	100,4	7,85	0,030	100,3

Примітка: * – % у порівнянні із контролем.