

UDC 614.76+628.19]:632.95  
DOI 10.32345/USMYJ.2(124).2021.77-88

## ПРОГНОЗУВАННЯ СТУПЕНЮ НЕБЕЗПЕЧНОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ГРУНТУ, ПІДЗЕМНИХ ТА ПОВЕРХНЕВИХ ВОДОДЖЕРЕЛ ПЕСТИЦИДАМИ З КЛАСІВ ТРІАЗОЛОНІВ, ТРИКЕТОНІВ ТА КАРБОКСАМІДІВ ЗАЛЕЖНО ВІД ГРУНТОВО-КЛІМАТИЧНИХ УМОВ

Мартіянова Юлія, Коршун Марія

Кафедра гігієни та екології № 3, НМУ імені О.О. Богомольця, м. Київ, Україна

**Анотація.** Домінуюче місце в боротьбі зі шкідниками, бур'янами та хворобами рослин займають хімічні засоби захисту, використання яких забезпечує отримання високих врожайів сільськогосподарських культур. Водночас, поряд з високим економічним ефектом, існує потенційна небезпека широкого застосування пестицидів, зумовлена їх токсичністю для живих організмів, зокрема ссавців, та здатністю накопичуватися у ґрунті, мігрувати у контактуючі з ним середовища і, вкриті-реши, надходити в організм людини переважно перорально з харчовими продуктами та питною водою. Метою нашого дослідження є гігієнічна оцінка потенційної небезпеки забруднення ґрунту та міграції в системі «ґрунт - підземні та поверхневі джерела водопостачання» трьох нових пестицидів з різних хімічних класів у широкому діапазоні ґрунтово-кліматичних умов. Методи. Об'єктами дослідження були стійкість, еко-токсикологічна небезпечність та міграційна здатність двох гербіцидів: амікарбазону з хімічного класу тріазолонових сполук та біциклопірону з класу трикетонів, і фунгіциду підіфлуметофену з класу карбоксамідів. На основі даних про фізико-хімічні властивості, стабільність у ґрунті та параметри токсикометрії було проведено оцінку небезпечності досліджуваних речовин в системі «ґрунт-вода», для чого визначено еко-токсикологічну небезпечність (екотокс); оцінено імовірність міграції пестицидів з ґрунту в підземні води за константою сорбції органічним вуглецем ( $K_{oc}$ ), скринінговим індексом вимивання LIX, індексом потенційного вимивання (GUS) та індексом потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод ( $LEACH_{mod}$ ).

Результати та обговорення. Встановлено, що підіфлуметофен є високостійким (I клас) та мало мобільним (IV клас за  $K_{oc}$ ) у ґрунті пестицидом, з широким (від мінімального до майже максимального) потенціалом вилугування за скринінговим індексом LIX, якому притаманна від дуже низької до високої здатність до вимивання за індексами GUS (від V до II класу) та  $LEACH_{mod}$  (від III до I класу). Амікарбазон є стійким (II клас), мобільним (II клас за  $K_{oc}$ ) та вимивним за LIX (практично у будь-яких ґрунтово-кліматичних умовах) пестицидом з високою (I клас) за  $LEACH_{mod}$  та від низької (IV клас) до дуже високої (I клас) за GUS здатністю до вилугування. Біциклопірон – високостійкий (I клас) в лабораторних та стійкий (II клас) в польових дослідках; за  $K_{oc}$  є від дуже мобільного (I клас) до мало мобільного (IV клас), що зумовило широкий (від 0 до майже 1) потенціал вилугування за LIX, високу (I клас) здатність до вимивання за  $LEACH_{mod}$  та від дуже низької (V клас) до дуже високої (I клас) ймовірності вилугування за GUS. Еко-токсикологічна небезпечність досліджуваних пестицидів за різних ґрунтово-кліматичних умов є нижчою на 1–5 порядків в порівнянні з ДДТ; до того ж ризик негативного впливу на наземні біоценози біциклопірону є меншим, ніж амікарбазону та підіфлуметофену. Висновок. Досліджувані речовини є вимивними за скринінговим індексом LIX та показали високу імовірність небезпечного забруднення поверхневих та ґрунтових вод за індексами GUS та  $LEACH_{mod}$ , хоча за певних ґрунтово-кліматичних умов підіфлуметофену та бі-

*циклопірону притаманна низька, амікарбазону – помірна здатність до вимивання за індексом GUS. Кінцева оцінка ризику для здоров'я людини міграції досліджуваних пестицидів в системі «грунт–вода» буде надана за результатами досліджень їх поведінки в ґрунтово-кліматичних умовах України.*

**Ключові слова:** ґрунт, міграція, пестициди, підземні води, стабільність.

**Вступ.** Однією з найбільш актуальних медико-біологічних та еколого-гігієнічних проблем розвитку агропромислового виробництва сьогодення є застосування різноманітних хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) для отримання високих врожаїв сільськогосподарських культур. Наразі світовий ринок пропонує розмаїття асортименту ХЗЗР, зокрема гербіцидів та фунгіцидів, дія яких полягає в знищенні чи пригніченні росту шкідливих рослин (бур'янів) та захисті сільськогосподарських культур від збудників хвороб (фітопатогенів) відповідно. Водночас, поряд з високим економічним ефектом, існує потенційна небезпека широкого застосування пестицидів, зумовлена як їх токсичними властивостями для живих організмів, зокрема ссавців, так і особливостями поведінки у довкіллі. Відомо, що отрутохімікати певних хімічних класів спроможні зберігатися та накопичуватися у ґрунті протягом тривалого часу, інтенсивно мігрувати у контактуючі з ґрунтом середовища (атмосферне повітря, товарні частини сільськогосподарських рослин, підземні води та поверхневі водойми) і, врешті-решт, надходити в організм людини, яка не має професійного контакту з ХЗЗР, переважно перорально з харчовими продуктами рослинного і тваринного походження (до 70–80 % від добового надходження) та питною водою (до 10 % від добового надходження).

Напрямок розв'язання окресленої проблеми визначено у законі України «Про пестициди та агрохімікати» (№ 86/95-ВР від 02.03.1995), в якому основним принципом державної політики при поводженні з пестицидами визнано пріоритетність збереження здоров'я людини і охорони навколишнього природного середовища по відношенню до економічного ефекту від їх застосування. Законом передбачено, що усі ХЗЗР підлягають обов'язковій державній реєстрації, якій передують державні випро-

бування з метою біологічної, токсиколого-гігієнічної та екологічної оцінки і розроблення регламентів їх застосування, у тому числі гігієнічних, які мають гарантувати безпечність для здоров'я як сільськогосподарських працівників, так і населення в цілому.

**Метою** нашого дослідження є гігієнічна оцінка потенційної небезпеки забруднення ґрунту та міграції в системі «ґрунт – підземні та поверхневі джерела водопостачання» трьох нових пестицидів з різних хімічних класів у широкому діапазоні ґрунтово-кліматичних умов.

**Методи.** Об'єктами дослідження були стійкість, екотоксикологічна небезпечність та міграційна здатність двох гербіцидів: амікарбазону ( $C_{10}H_{19}N_5O_2$ ) з хімічного класу триазолонових сполук та біциклопірону ( $C_{19}H_2OF_3NO_5$ ) з класу трикетонів, і фунгіциду підіфлуметофену ( $C_{16}H_{16}Cl_3F_2N_3O_2$ ) з класу карбоксамідів. За механізмом дії на шкідливі організми амікарбазон належить до інгібіторів фотосинтезу рослин, біциклопірон – до інгібіторів 4-гідроксифенілпіруват-діоксигенази рослин, підіфлуметофен – до інгібіторів сукцинатдегідрогенази фітопатогенів (Pesticide Properties Data Base [PPDB]).

Вищезазначені діючі речовини входять до складу низки препаратів, які на сьогодні включені у процедуру державної реєстрації в Україні та потребують всебічної гігієнічної оцінки. Серед них – комбіновані препарати Віжн, ВГ та Віжн Про Твін Пак на основі амікарбазону (вміст діючої речовини амікарбазону у препаративній формі 280 г/кг) і монопрепарат Акурон Уно 200 SL, РК на основі біциклопірону (200 г/л), які рекомендовані для захисту посівів кукурудзи від бур'янів. На інших сільськогосподарських культурах зазначені препарати не застосовують у зв'язку з їх фітотоксичністю. На відміну від цього, препарати на основі підіфлуметофену рекомендовані для боротьби

із грибовими хворобами широкого спектру культур: овочевих і плодових – монопрепарат Міравіс 200 SC, КС (вміст діючої речовини підфлуметофену у препаративній формі 200 г/л) і комбінований препарат Міравіс Прайм 400 SC, КС (150 г/л), зернобобових – комбінований препарат Міравіс Дуо 200 SC, КС (75 г/л), хлібних зернових культур – комбіновані препарати Міравіс Нео 300 SE, СЕ (75 г/л) та Міравіс Ейс 275 SE, СЕ (150 г/л).

Оцінку потенційної небезпеки амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену здійснювали на підставі даних джерел інформації про їх фізико-хімічні властивості, поведінку у ґрунті та параметри токсикометрії.

Стабільність досліджуваних речовин у ґрунті оцінювали за періодом напіврозпаду ( $DT_{50}$ ), який був визначений в лабораторних експериментах в аеробних умовах та в польових (натурних) дослідженнях. Оцінку здійснювали відповідно до чинної в Україні гігієнічної класифікації пестицидів (ДСанПіН 8.8.1.002-98 «Пестициди. Класифікація за ступенем небезпечності», 2000). Згідно з цією класифікацією пестициди за стабільністю у ґрунті поділяють на чотири класи: I клас – високостійкі ( $DT_{50} > 60$  діб), II – стійкі ( $DT_{50} = 31-60$  діб), III – помірно стійкі ( $DT_{50} = 11-30$  діб) та IV – мало стійкі ( $DT_{50} < 11$  діб). За Міжнародною класифікацією IUPAC пестициди за стабільністю у ґрунті поділяють на три класи: I клас – високостійкі ( $DT_{50} > 100$  діб), II – помірно стійкі (30-100 діб), III – мало стійкі ( $< 30$  діб) (National Pesticide Information Center [NPIC]).

Оцінку потенційної небезпечності амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену для наземних екосистем було проведено за методикою Мельникова Н.Н. (1996), яка передбачає визначення екотоксу (E) з врахуванням норм витрат, персистентності речовини у ґрунті та основного параметра токсикометрії – величини середньої смертельної дози при пероральному надходженні речовини в організм білих щурів ( $LD_{50}$ ). За одиницю екотоксу, прийнято вважати екотоксикологічну небезпечність високостійкого хлорорганічного пестициду дихлордифенілтрихлоретану (ДДТ) при нормі витрат 1 кг/га, персистентності – 312 тижнів і  $LD_{50} = 300$  мг/кг. Екотокс дозволяє

порівняти екотоксичність досліджуваної речовини та ДДТ і оцінити відносну небезпеку забруднення довкілля цією речовиною.

Величину екотоксу розраховували за формулою (Mel'nikov, N.N., 1996):

$$E = \frac{P \times N}{LD_{50}},$$

де  $P$  – період напіврозпаду речовини у ґрунті, тижні;  $N$  – норма витрати препарату за діючою речовиною, кг/га;  $LD_{50}$  – середня смертельна доза за перорального надходження в організм білих щурів, мг/кг.

Оцінку міграційної здатності досліджуваних речовин у системі «ґрунт–вода» проводили за чотирма показниками:  $K_{oc}$  (константа сорбції органічним вуглецем), LIX – скринінговий індекс вимивання, GUS (Groundwater Ubiquity Score) – індекс потенційного вимивання, який характеризує ймовірність міграції речовини з ґрунту в підземні води та LEAC- $N_{mod}$  – індекс вилуговування для оцінки потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод.

Згідно з Міжнародною класифікацією SSLRC (Soil Survey and Land Research Centre), оцінюючи міграційну здатність пестицидів за константою  $K_{oc}$ , виділяють 5 класів: I – дуже мобільні ( $K_{oc} < 15$  мл/г), II – мобільні (15-74 мл/г), III – помірно мобільні (75-499 мл/г), IV – мало мобільні (500-4000 мл/г), V – не мобільні ( $> 4000$  мл/г) (Agricultural Substances Databases Agriculture & Environment Research Unit).

Розрахунок скринінгового індексу вимивання LIX проводили за формулою (Claudia A.S., 2002):

$$LIX = \exp(-k \cdot K_{oc}),$$

де  $k$  – константа швидкості руйнації речовини за рівнянням першого порядку,  $\text{доба}^{-1}$ ,  $K_{oc}$  – коефіцієнт сорбції органічним вуглецем, мл/г.

Індекс LIX варіюється від 0 (мінімальний потенціал вилуговування) до 1 (максимальний потенціал вилуговування) і дозволяє виявити невимивні ( $LIX = 0$ ) та вимивні ( $LIX \geq 0,1$ ) пестициди, тоді як діапазон від 0 до 0,1 характеризується як зона переходу (Claudia A.S., 2002).

Індекс потенційного вимивання розраховували за формулою (Gustafson D.I., 1989):

$$GUS = \lg DT_{50} \times (4 - \lg K_{oc}),$$

де  $GUS$  – індекс потенційного вимивання, у.о.;  $DT_{50}$  – період напіврозпаду речовини у ґрунті, доба;  $K_{oc}$  – константа сорбції органічним вуглецем, мл/г.

Потенціал вимивання пестициду у ґрунтові води є високим, якщо величина  $GUS > 2,8$ ; помірним – якщо  $GUS$  у межах  $1,8-2,8$ ; низьким – якщо  $GUS$  у межах  $0-1,8$ ; дуже низьким – якщо  $GUS < 0$  (Groundwater Ubiquity Score [ $GUS$ ]). Також існує більш деталізована шкала оцінки, за якою можливість вимивання вважається дуже високою (I клас), якщо  $GUS > 4,0$ ; високою (II) – якщо  $GUS$  у межах  $3,0-4,0$ ; помірною (III) – у межах  $2,0-3,0$ ; низькою (IV) – у межах  $1,0-2,0$ ; дуже низькою (V) – у межах  $0,1-1,0$  та надзвичайно низькою (VI) – якщо  $GUS < 0,1$  – (Vogue, Kerle & Jenkins, 1994).

Для оцінки потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод використовували формулу (Papa E. et al, 2004):

$$LEACH_{mod} = \frac{S_w \times DT_{50 field}}{K_{oc}},$$

де  $LEACH_{mod}$  – індекс вилуговування, бали;  $S_w$  – розчинність речовини у воді, мг/л;  $DT_{50 field}$  – період напівруйнування речовини у ґрунті в натурних умовах, доба;  $K_{oc}$  – константа сорбції органічним вуглецем, мл/г.

Згідно з класифікацією за  $LEACH_{mod}$  пестициди розділяють на 3 класи: I клас – високий ризик забруднення поверхневих та підземних вод ( $LEACH_{mod} > 2,0$ ), II клас – помірний ризик ( $LEACH_{mod} 1,1-2,0$ ), III клас – низький ( $LEACH_{mod} < 1,0$ ).

**Результати та обговорення.** Потенційна небезпечність хімічних засобів захисту рослин для здоров'я населення та навколишнього середовища пов'язана не лише з їх токсичними властивостями, а й з їх поведінкою у довкіллі, а саме зі стійкістю та міграційною здатністю. Міграція пестицидів з ґрунту у водні об'єкти та накопичення їх залишків у ґрунті та в підземних водах залежать як від ґрунтово-кліматичних умов (механічний склад, рН, вміст гумусу у ґрунті, його температура та вологість, інсоляція), так і від хімічної будови та фізико-хімічних властивостей речовини. Зокрема, на персистентність пестицидів у ґрунті впли-

ває адсорбція їх ґрунтовими колоїдами, гідролітична стійкість, фотолітична деградація, мікробіологічна деструкція тощо (Goncharuk, E.I., 1986).

Амікарбазон за стабільністю у ґрунті в лабораторних (аеробних) умовах можна віднести як до помірно стійких (III клас небезпечності), так і до високостійких (I клас) пестицидів відповідно до (Пестициди. Класифікація за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.002-98, 2000), оскільки період напіврозпаду у різних типах ґрунтів коливався у широкому діапазоні – 14–87 днів (табл. 1). В польових дослідженнях амікарбазон деградував з періодом напіврозпаду 18–87 днів (Public Release Summary (PRS), 2018; US EPA-Pesticides, 2005; PPDB), а на ділянках цукрового очерету в Австралії – навіть 4–18 днів (Public Release Summary (PRS), 2018), що дозволяє віднести амікарбазон як до високо стійких (I клас), так і до мало стійких (IV клас) пестицидів за ДСанПіН 8.8.1.002-98 «Пестициди. Класифікація за ступенем небезпечності». Основним шляхом руйнації речовини у ґрунті визнають біодеградацію. Очікують, що деградація амікарбазону відбуватиметься швидше в лужних ґрунтах через можливий додатковий внесок гідролізу, тоді як фотоліз не вважають важливим шляхом деградації у ґрунті (Public Release Summary (PRS), 2018).

Стабільність біциклопірону досліджено у різних типах ґрунтів: суглинку, піщано-глинистому суглинку, глинистому суглинку, мулистому суглинку, мулистій глині, суглинистому піску (Malhat F.M., 2017). Період напіврозпаду ( $DT_{50}$ ) сполуки коливався у широкому діапазоні залежно від механічного складу ґрунту, його рН, вмісту органічної речовини: в лабораторних дослідах – 19,8–434 днів, в польових – 1,7–36 днів (табл. 1). Згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 за стабільністю у ґрунті біциклопірон можна віднести в лабораторних умовах як до помірно стійких (III клас), так і до високостійких (I клас) пестицидів; в натурних – як до малостійких (IV клас), так і до стійких (II клас) пестицидів. За міжнародною класифікацією IUPAC біциклопірон також класифікується від мало стійкого (III клас) до високостійкого (I клас)

**Таблиця 1.** Оцінка стабільності у ґрунті амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену

Діюча речовина	Джерело інформації щодо значень DT <sub>50</sub>	DT <sub>50</sub> , доба				Клас*			
		лабораторні умови (ЛУ)		польові умови (ПУ)		за ДСанПін 8.8.1002-98		за IUPAC	
		min	max	min	max	ЛУ	ПУ	ЛУ	ПУ
Амікарбазон	Public Release Summary, 2018	14	87	4	30	III / I	IV / III	III / II	III / II
	US EPA-Pesticides, 2005	–	87	19	29	– / I	III / III	– / II	III / III
	PPDB	15	87	18	87	III / I	III / I	III / II	III / II
Біциклопірон	Public Release Summary, 2017	19,8	434	1,7	36	III / I	IV / II	III / I	III / II
	Malhat F.M., 2017	19,8	433	–	–	III / I	–	III / I	–
Підіфлуметофен	Public Release Summary, 2018	398	1690	–	–	I / I	–	I / I	–
	PPDB	469	4170 1440**	29	8540	I / I I**	III / I	I / I I**	III / I
	Department of agriculture, 2018	84	811	–	–	I / I	–	I / I	–

Примітки:

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

в лабораторних та помірно стійкого (II клас) в натурних умовах (табл. 1).

Період напіврозпаду підіфлуметофену у різних типах ґрунтів коливався у широкому діапазоні як в лабораторних (84–4170 днів), так і в польових (29–8540 днів) умовах (табл. 1). В більшості випадків за стабільністю у ґрунті цю речовину можна віднести до I класу небезпечності (високостійкий) і лише в окремих натурних дослідженнях – до II (стійкий, або III (помірно стійкий) класів небезпечності за ДСанПін 8.8.1.002-98.

Таким чином, узагальнюючи інформацію з урахуванням принципу агравації – одного з основних принципів профілактичної медицини, амікарбазон за стабільністю у ґрунті як в лабораторних, так і в польових умовах можна віднести за ДСанПін 8.8.1.002-98 до високо стійких (I клас небезпечності) пестицидів, за міжнародною класифікацією IUPAC – до помірно стійких (II клас) пестицидів; біциклопірон – до високостійких (I клас за обома класифікаціями) в лабораторних експериментах та до помірно стійких (II клас за міжнародною

класифікацією IUPAC) – в польових дослідженнях; підіфлуметофен – до високостійких пестицидів як в лабораторних, так і в натурних умовах (I клас за обома класифікаціями). Найвищу стабільність у різних ґрунтово-кліматичних умовах має підіфлуметофен; наступним є біциклопірон; найшвидше деградує у ґрунті амікарбазон.

Для оцінки відносної екоотоксикологічної небезпечності було розраховано екотокс досліджуваних пестицидів за методикою Мельникова Н.Н. (1996). Встановлено, що ризик негативного впливу усіх досліджуваних речовин на наземні біоценози за різних ґрунтово-кліматичних умов є нижчим на 1–5 порядків в порівнянні з ДДТ; до того ж екоотоксичність біциклопірону є нижчою, ніж амікарбазону та підіфлуметофену (табл. 2).

У порівнянні з екоотоксикологічною небезпечністю інших гербіцидів екотокс біциклопірону ( $1,54 \times 10^{-4}$ ), розрахований з урахуванням найвищої стійкості у польових дослідженнях, був нижчим, ніж екотокс сим-триазинів та шестичленних гетероциклів, співставним

з екотоксом імідазолінонів та вищим, ніж у оксазолів, сульфонілсечовин та деяких інших гербіцидів (табл. 3). Екотоксичність амікарбазону ( $1,71 \times 10^{-3}$ ) була нижчою, ніж сим-триазинів та деяких шестичленних гетероциклів, але вищою, ніж у імідазолінонів, оксазолів, сульфонілсечовин та гербіцидів з інших хімічних класів (табл. 3). Щодо фунгіциду підіфлуметофену, його екотоксикологічна небезпечність ( $8,78 \times 10^{-2}$ ), визначена з урахуванням найвищої стійкості у польових дослідженнях, була вищою у порівнянні з іншими фунгіцидами: етилен-біс-дитіокарбаматами, стробілуринами та амідами (табл. 3).

Оскільки стійкі екзогенні хімічні речовини (ЕХР) спроможні накопичуватися та створювати депо у ґрунті, а ґрунт, водночас, є провідною ланкою міграції ЕХР, у тому числі й досліджуваних сполук, у біосфері, нами було проведено оцінку ймовірності забруднення підземних вод та поверхневих водойм в різних ґрунтово-кліматичних умовах.

Оцінку ризику такої міграції проводили за коефіцієнтом сорбції органічним вуглецем ґрунту ( $K_{oc}$ ) та на підставі визначення трьох індексів: 1) скринінгового індексу вимивання LIX, виходячи з константи швидкості руйнації речовини у ґрунті за рівнянням першого порядку k та коефіцієнту сорбції органічним вуглецем (Claudia A.S., 2002); 2) індексу по-

тенційного вимивання GUS, базуючись на показниках  $DT_{50}$  у ґрунті та  $K_{oc}$  (Gustafson, 1989) та 3) індексу вилуговування  $LEACH_{mod}$ , спираючись на розчинність речовини у воді,  $DT_{50}$  у ґрунті в натурних умовах та  $K_{oc}$  (Papa E. et al, 2004).

Встановлено, що амікарбазон в лабораторних дослідженнях дуже рухливий у ґрунті. Оскільки амікарбазон не дисоціює, то очікують, що рН ґрунту навряд чи вплине на його рухливість (Public Release Summary, 2018).

Біциклопірон також має дуже високу рухливість у більшості ґрунтів (17 з 23 випробуваннях); найнижче значення  $K_{oc}$  становить 6 мл/г (табл. 4). В трьох інших ґрунтах було виявлено високу рухливість ( $K_{oc}$  в межах 50–150 мл/г), а ще у трьох ґрунтах – середню рухливість ( $K_{oc}$  в межах 150–500 мл/г). Не виявлено кореляційного зв'язку ( $r = 0,11$ ) між вмістом органічного вуглецю у ґрунті та адсорбцією біциклопірону (Public release summary on the evaluation of the new active bicyclopiron, 2017).

Коефіцієнт адсорбції підіфлуметофену визначено у 6 різних ґрунтах. Значення  $K_{oc}$  коливались від 1165 до 2206 мл/г (середнє геометричне значення – 1706 мл/г) та не були пов'язані з рН ґрунту. Речовину класифікували як таку, що має низьку або незначну потенційну рухливість у ґрунті (European Commission. Pydiflumetofen. 2019).

**Таблиця 2.** Оцінка екотоксикологічної небезпечності амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену

Діюча речовина	DT50 (min – max), доба		Норма витрати діючої речовини (N), кг/га	Середня смертельна доза (LD50), мг/кг	Екотокс (E)*, у.о.	
	Лабораторні умови	Польові умови			Лабораторні умови	Польові умови
Амікарбазон	14 – 87	4 – 87	0,14	1015	$2,76 \times 10^{-4}$ $1,71 \times 10^{-3}$	$7,88 \times 10^{-5}$ $1,71 \times 10^{-3}$
Біциклопірон	19,8 – 434	1,7 – 36	0,15	5000	$8,48 \times 10^{-5}$ $1,86 \times 10^{-3}$	$7,28 \times 10^{-6}$ $1,54 \times 10^{-4}$
Підіфлуметофен	84 – 4170	29 – 8540	0,36**	5000	$8,64 \times 10^{-4}$ $4,29 \times 10^{-2}$	$2,95 \times 10^{-4}$ $8,78 \times 10^{-2}$

Примітки:

- \* – в чисельнику – мінімальне значення, в знаменнику – максимальне значення;
- \*\* – норма витрати підіфлуметофену визначена з врахуванням регламентованої кратності обробок – дворазово за вегетаційний сезон.

**Таблиця 3.** Порівняльна оцінка екотоксикологічної небезпечності гербіцидів та фунгіцидів різних хімічних класів та поколінь

Пестициди	Хімічний клас	Речовина	Екотокс	Джерело Інформації
Гербіциди	Сим-триазини	Атразин	$3,09 \times 10^{-2}$	Mel'nikov, N.N., 1997
		Пропазин	$1,17 \times 10^{-2}$	
		Симазин	$7,45 \times 10^{-2}$	
	Шестичленні гетероцикли	Бентазон	$1,02 \times 10^{-2}$	
		Метрибузин	$3,00 \times 10^{-3}$	
		Хлоридазон	$4,20 \times 10^{-4}$	
	Імідазоліони	Імазетапір	$2,07 \times 10^{-4}$	Gorbachevs`kij , R.V., & Korshun, M.M., 2012
		Імазапір	$1,13 \times 10^{-4}$	
		Імазамокс	$2,24 \times 10^{-5}$	
	Сульфоніламіно-карбонілтриазоліони	Тієнкарбазон-метил	$5,40 \times 10^{-5}$	Antonenko, A.M., 2014
	Бензоїлпіразоли	Топрамезон	$8,25 \times 10^{-5}$	
	Трикетони	Мезотріон	$3,90 \times 10^{-5}$	
	Оксазоли	Ізоксафлютол	$2,48 \times 10^{-5}$	
Сульфонілсечовини		Просульфурон	$3,04 \times 10^{-5}$	Karpenko, V.V., 2009
		Тритосульфурон	$1,60 \times 10^{-5}$	
		Трибенурон-метил	$3,76 \times 10^{-6}$	
		Метсульфурон-метил	$2,51 \times 10^{-6}$	
		Тріасульфурон	$1,24 \times 10^{-6}$	Antonenko, A.M., 2014
		Йодсульфурон-метил натрію	$1,20 \times 10^{-6}$	
Фунгіциди	Етилен-біс-дитіокарбамати	Метирам	$9,5 \times 10^{-4}$	Vavrinevich, O.P., Omel'chuk, S.T., & Bardov, V.G., 2014
		Манкоцеб	$7,00 \times 10^{-4}$	
	Стробілурини	Крезоксим-метил	$1,60 \times 10^{-4}$	Korshun, O.M., 2008
		Трифлуксистробін	$1,20 \times 10^{-4}$	
	Аміди	Флуксапіроксад	$1,39 \times 10^{-4}$	Antonenko, A.M., 2014
		Цифлуфенамід	$1,18 \times 10^{-5}$	

Узагальнені дані різних джерел інформації щодо значень коефіцієнту сорбції органічним вуглецем ґрунту ( $K_{oc}$ ) досліджуваних речовин (табл. 4) дозволили віднести амікарбазон до II класу, мобільний; підфлуметофен – до IV класу, мало мобільний; біциклопірон – залежно від типу ґрунту від дуже мобільний (I клас) до мало мобільний (IV клас) в окремих ґрунтах згідно з Міжнародною класифікацією SSLRC (Agricultural Substances Databases Agriculture & Environment Research Unit).

За скринінговим індексом вимивання LIX (табл. 4) амікарбазон можна класифікувати як

вимиивний пестицид практично у будь-яких ґрунтово-кліматичних умовах, тоді як індекс LIX біциклопірону та підфлуметофену варіює від 0 (мінімальний потенціал вилуговування, невимиивний пестицид) до майже 1 (максимальний потенціал вилуговування) як в лабораторних, так і в польових дослідженнях.

Здатність до вимивання за індексом GUS амікарбазону (1,42–5,39 у.о.) оцінена від низької (IV клас) до дуже високої (I клас); біциклопірону (0,30 – 8,50 у.о.) – від дуже низької (V клас) до дуже високої (I клас); підфлумето-

**Таблиця 4.** Оцінка мобільності амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену за коефіцієнтом сорбції органічним вуглецем ґрунту та індексом LIX

Діюча речовина	k* (min – max), доба-1		Джерело інформації щодо значень Koc	Koc, мг/г		Клас за SSLRC	LIX	
	Лабораторні умови	Польові умови		min	Max		Лабораторні умови	Польові умови
Амікарбазон	0,00793 – 0,04928	0,00793 – 0,1725	US EPA-Pesticides, 2005	16,7	37	II	0,1144 0,8760	0,0005 0,8760
			PPDB	23	44	II		
Біциклопірон	0,00159 – 0,03485	0,01917 – 0,40588	Public Release Summary, 2017	6	500	I – IV	0,0000 0,9905	0,0000 0,8914
Підфлуметофен	0,00017 – 0,00821	0,00008 – 0,02379	Public Release Summary, 2018	1949	3808	IV	0,0000 0,8247	0,0000 0,9102
			Public Release Summary, 2018; PPDB	1165	2206	IV		
			Department of agriculture, 2018	1383	2463	IV		

Примітка. \* – значення константи швидкості руйнації речовини за рівнянням першого порядку k розраховано за формулою: (Claudia A.S., 2002); значення DT<sub>50</sub> взято з табл. 2.

тофену (0,61–3,65 у.о.) – від дуже низької (V клас) до високої (II клас) (табл. 5).

Крім того нами визначено ризик потенційного забруднення поверхневих та підземних вод за індексом LEACH<sub>mod</sub>, що враховує не лише DT<sub>50</sub> та K<sub>oc</sub> речовини, але й її розчин-

ність у воді (S<sub>w</sub>) відповідно до методики (Papa E. et al, 2004). Встановлено (табл. 5), що ризик забруднення поверхневих та ґрунтових вод амікарбазоном (418,18–9095,45) та біциклопіроном (404,6–714000) є високим (I клас); підфлуметофеном (0,020–10,996) – як високим

**Таблиця 5.** Оцінка міграційної здатності амікарбазону, біциклопірону та підфлуметофену в системі «ґрунт-вода»

Діюча речовина	DT50 (min – max), доба		Koc (min – max), мг/г	GUS				LEACH <sub>mod</sub> **	
	ЛУ	ПУ		Значення, у.о.*		Клас		Значення, бали*	Клас
				ЛУ	ПУ	ЛУ	ПУ		
Амікарбазон	14 – 87	4 – 87	16,7 – 44	2,70 5,39	1,42 5,39	I – III	I – IV	418,18 9095,45	I
Біциклопірон	19,8 – 434	1,7 – 36	6 – 500	1,69 8,50	0,30 5,01	I – IV	I – V	404,6 714000	I
Підфлуметофен	84 – 4170	29 – 8540	1165 – 3808	0,80 3,38	0,61 3,67	II – V	II – V	0,02 11,0	I – III

Примітки:

1. ЛУ – лабораторні умови, ПУ – польові умови;
2. \* – в чисельнику – мінімальне значення, в знаменнику – максимальне значення;
3. \*\* – при визначенні LEACH<sub>mod</sub> враховано розчинність у воді (S<sub>w</sub>): амікарбазону – 4600 мг/л, біциклопірону – 119000 мг/л, підфлуметофену – 1,5 мг/л.



(I клас), так і низьким (III клас) залежно від ґрунтового-кліматичних умов.

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

#### Висновки:

1. Амікарбазон за стабільністю у ґрунті є стійким як в лабораторних (аеробних) умовах, так і в натурних дослідженнях; біциклопірон – високостійким в лабораторних експериментах та помірно стійким – в польових дослідках; підіфлуметофен – високостійким як в лабораторних, так і в натурних умовах. Найвищу стабільність у різних ґрунтового-кліматичних умовах має підіфлуметофен; наступним є біциклопірон; амікарбазон деградує у ґрунті найшвидше.
2. Екотоксикологічна небезпечність досліджуваних пестицидів за різних ґрунтового-кліматичних умов є нижчою на 1–5 порядків в порівнянні з високостійким хлорорганічним пестицидом дихлордифенілтрихлоретаном (ДДТ); до того ж ризик негативного впливу біциклопірону на наземні біоценози є меншим, ніж амікарбазону та підіфлуметофену. Екотоксичність гербіцидів біциклопірону та амікарбазону,

визначена з урахуванням найвищої стійкості у польових дослідженнях, була нижчою, ніж екотоксичність сим-триазинів та шестичленних гетероциклів, співставною з екотоксом імідазолінонових гербіцидів (біциклопірон) та вищою, ніж у оксазолів, сульфонілсечовин та гербіцидів з інших хімічних класів. Екотоксикологічна небезпечність фунгіциду підіфлуметофену була вищою у порівнянні з іншими фунгіцидами: етилен-біс-дитіокарбаматами, стробілуринами та амідами.

3. Досліджувані речовини (амікарбазон, біциклопірон та підіфлуметофен) є вимивними за скринінговим індексом LIX та показали високу ймовірність небезпечного забруднення поверхневих та підземних вод за індексами GUS та  $LEACH_{mod}$  (I клас), яка зумовлена високою стабільністю у ґрунті підіфлуметофену, низькою сорбційною здатністю амікарбазону та високою стабільністю і низькою сорбційною здатністю біциклопірону. В той же час за певних ґрунтового-кліматичних умов біциклопірон та підіфлуметофен є майже невимивними пестицидами за скринінговим індексом LIX; підіфлуметофену притаманна дуже низька здатність до вимивання за індексами GUS (V клас) та  $LEACH_{mod}$  (III клас), амікарбазону – низька (IV клас) та біциклопірону – дуже низька (V клас) здатність до вимивання за індексом GUS.
  4. Кінцева оцінка ризику для здоров'я людини міграції досліджуваних пестицидів з ґрунту у підземні та поверхневі водойми та екотоксикологічного ризику для наземних біоценозів при застосуванні у сільському господарстві препаратів на основі амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену буде надана після досліджень їх поведінки в системі «ґрунт – суміжні середовища» в ґрунтового-кліматичних умовах України.
- Конфлікт інтересів.** Не має ніякого конфлікту інтересів, який міг би завдати шкоди неупередженості дослідження.
- Фінансування.** Дана стаття не отримала фінансової підтримки від державної, громадської або комерційної організації.

## ЛІТЕРАТУРА

Agricultural Substances Databases Agriculture & Environment Research Unit. University of Hertfordshire. [http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/docs/Background\\_and\\_Support.pdf](http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/docs/Background_and_Support.pdf)

Antonenko, A.M. (2014). Oczinka ekotoksikologichnoї nebezpečnosti ta riziku zabrudnennya pidzemnix vod novimi pesticidami ingibitorami 4-gidroksifenilpiruvatdioksigenazi ta ingibitorami mikrosomal' nix fermentiv. *Aktual'ni problemi suchasnoi medicini*, 14(3), 43-47.

Claudia A.S. (2002). Screening method for assessing pesticide leaching potential. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. Curitiba*. (12), 69-78. <https://doi.org/10.5380/pes.v12i0.3151>

Department of agriculture. Pydiflumentonfen. New Active Ingredient Review. CAS 1228284-64-7; EPA PC CODE 090110 (2018), 1-2. <https://www.mda.state.mn.us/sites/default/files/inline-files/Pydiflumetofen.pdf>

European Commission. Pydiflumetofen. Volume 1 (2019), 280. <https://echa.europa.eu/documents/10162/da5eb3c8-0089-60e5-44e5-68936d4f26e6>

Gorbachev's'kij , R.V., & Korshun , M.M. (2012). Gigienichna oczinka ekotoksikologichnix rizikov zastosuvannya imidazolinonovix gerbicidiv. *Zbirnik naukovix prac' spivrobotnikov NMAPO imeni P.L. Shupika*, 373-377.

Goncharuk , E.I., & Sidorenko , G.I. (1986). *Gigienicheskoe normirovanie ximicheskix veshhestv v pochve: Rukovodstvo*. M.: Medicina.

Groundwater Ubiquity Score (GUS). National pesticide information center. <http://npic.orst.edu/envir/gus.html>

Gustafson D.I. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*. (8), 339-357. <https://doi.org/10.1002/etc.5620080411>

Karpenko, V.V. (2009). *Hihienichna otsinka herbicidiv - pokhidnykh sulfonilsechovyny ta naukovе obgruntuvanniam rehlamentiv yikh bezpechnoho zastosuvannia na zernovykh kulturakh*. (Master's thesis). Natsionalnyi medychnyi universytet im. O.O. Bohomoltsia, Kyiv.

Korshun, O.M. (2008). *Ekoloho-hihienichne obgruntuvannia rehlamentiv bezpechnoho zastosuvannia suchasnykh khimichnykh zasobiv zakhystu yablunevykh sadiv*. (Doctoral dissertation). Instytut hihieny ta medychnoi ekolohii im. O.M. Marzieieva, Kyiv.

MalhatF.M.(2017). BICYCLOPYRONE(295). CentralAgriculturalpesticidesLaboratory.Giza, Egypt. 25-55. [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/JMPR/Evaluation2017/BICYCLOPYRONE\\_\\_295\\_.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2017/BICYCLOPYRONE__295_.pdf)

Mel'nikov, N.N. (1996). K voprosu o zagryaznenii pochvy` xlororganicheskimi soedineniyami. *Agroximiya*, 10, 72-74.

Mel'nikov, N.N., & Belan, S.R. (1997). Sravnitel'naya opasnost' zagryazneniya pochvy` gerbicidami – proizvodny`mi simm-triazinov i nekotory`x drugix shestichlenny`x geterociklicheskix soedinenij . *Agroximiya*, 2, 66-67.

National Pesticide Information Center [NPIC]. OSU Extension Pesticide Properties Database. <http://npic.orst.edu/ingred/ppdmmove.htm>

Papa E., Castiglioni S., Gramatica P., Dukhovny V., Kayumov O. and Calamari D. (2004). Screening the leaching tendency of pesticides applied in Amu Darya Basin (Uzbekistan) *Water Research*, (38), 3485-3494. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.053>

Pesticide Properties Data Base [PPDB]. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

Pesticide Properties Data Base [PPDB]. Amicarbazone. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1159.htm>

Pesticide Properties Data Base [PPDB]. Bicyclopyrone. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1652.htm>

Pesticide Properties Data Base [PPDB]. Pydiflumentonfen. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/3086.htm>

Pestytsydy. Klasyfikatsiia za stupenem nebezpečnosti: DSanPiN 8.8.1.002-98 (2000). Zb. Vazhlyvykh ofitsiinykh materialiv z sanitarnykh i protyepidemichnykh pytan. 9(1), 249-266.

Public release summary on the evaluation of the new product Amitron 700WG Herbicide (2018), 46. <https://apvma.gov.au/node/29506>

Public release summary on the evaluation of the new active bicyclopyrone in the product Talinor Herbicide. (2017), 62. <https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/26736-prs-bicyclopyrone-talinor-herbicide.pdf>

Public release summary on the evaluation of pydiflumetofen in the product Miravis Fungicide (2018), 60. <https://apvma.gov.au/node/29011>

US EPA-Pesticides. Amicarbazone: HED Human Health Risk Assessment for New Food Use Herbicide on Field Corn (2005), 11-12.

<https://archive.epa.gov/pesticides/chemicalsearch/chemical/foia/web/pdf/114004/114004-2005-08-10a.pdf>

Vavrinevich, O.P., Omel'chuk, S. T., & Bardov, V. G. (2014). Toksikologo-gigienichna oczinka zastosuvannya fungicidiv klasu etilen-bis-ditiokarbamativ v suchasnix texnologiyax ximichnogo zaxystu sil'skogospodars'kix kul'tur. *Visnik VDNZU «Ukrains'ka medichna stomatologichna akademiya»*, 14(1), 43-48.

Vogue, P.A., Kerle E. A., Jenkins, J.J. (1994). OSU Extension Pesticide Properties Database; National pesticide information center. <http://npic.orst.edu/ingred/ppdmmove.htm>