

ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА ПОВЕДІНКИ НОВОЇ ДІЮЧОЇ РЕЧОВИНИ ЦИКЛОКСИДИМУ В ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Гулай Т.О., Омельчук С.Т., Антоненко А.М.

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, Україна
hulay18@ukr.net

Рецензенти: проф. Паустовський Ю.О., проф. Коршун М.М.

Актуальність. Рослини соняшнику дуже вимогливі до ґрунту і потребують оптимального зволоження, особливо до фази розвитку 2-3 пар листочків. На даному етапі вегетації важливо використовувати гербіциди, так як бур'яни можуть призвести до збідніння ґрунту на воду та поживні речовини, сприяти розвитку шкідників та хвороб.

Мета: гігієнічна оцінка поведінки нового гербіциду Стратос Ультра в об'єктах навколишнього середовища та обґрунтування гігієнічних нормативів його діючої речовини циклоксидиму в насінні соняшника та ґрунті.

Матеріали і методи. Натурні дослідження проведено на базі господарства «Кремінне» в Київській області, Броварського району, с. Гоголів. Стабільність циклоксидиму в ґрунті та рослинах оцінювали за розрахованими періодом напівруйнування (Φ_{50}) та періодом майже повного руйнування (Φ_{95}) речовини. Математична обробка отриманих результатів проведена в програмі «Microsoft Excel».

Результати. Після обробки початкові концентрації циклоксидиму у ґрунті та зеленій масі рослин становили $0,43 \pm 0,07$ мг/кг та $0,5 \pm 0,04$ мг/кг, відповідно. При цьому в ґрунтово-кліматичних умовах України Φ_{50} в польових умовах в середньому становить 8 діб (7,57 – 8,90 діб), Φ_{95} – 35 діб (35,37 – 38,97 діб), в інших країнах Європи Φ_{50} циклоксидиму в середньому складає 5 діб (1-10 діб), а Φ_{95} основного метаболіту циклоксидим-сульфоксиду (BH 517-TSO) – 16 діб. ГДК у воді водойм – $0,06$ мг/дм³.

Висновки. За стабільністю у ґрунті циклоксидим відноситься до IV класу (мало небезпечні), за стійкістю у воді – до I класу небезпечності. Орієнтовно допустима концентрація в ґрунті на рівні $0,3$ мг/кг. Максимально допустимий рівень у насінні соняшника $0,4$ мг/кг, а для соняшникової олії цей показник обґрунтовувати не потрібно.

Ключові слова: циклоксидим, гербіцид, забруднення ґрунту, гігієнічні нормативи, агроценоз, соняшник.

Актуальність. На сьогоднішній день, не зважаючи на економічні і політичні негаразди, Україна зберігає домінуючу позицію по вирощуванню та переробці соняшнику [11, 12]. Так, за даними державної служби статистики, Україна зберігає лідерство по експорту соняшникової олії і в минулому році посідала перше місце за обсягом експорту олії. Основними країнами-імпортерами вітчизняної олії є Індія, Китай та деякі країни ЄС (Іспанія, Нідерланди, Італія) [1, 10].

Соняшник відіграє важливу роль в харчовому раціоні населення, оскільки соняшникова олія є головним джерелом поліненасичених жирних кислот (ПНЖК), а саме омега-6, а нерафінована соняшникова олія також є джерелом вітаміну Е та фосфоліпідів [2, 3, 6].

Як відомо, рослини соняшнику дуже вимогливі до ґрунту і потребують оптимального зволоження, особливо до фази розвитку 2-3 пар листочків. В цей період вони ростуть повільно. Тому на даному етапі вегетації важливо використовувати гербіциди, так як бур'яни можуть призвести до збідніння ґрунту на воду та поживні речовини, сприяти розвитку шкідників та хвороб.

Однак, широке неконтрольоване застосування хімічних засобів захисту рослин, за умови порушення гігієнічних нормативів і регламентів, може як створити потенційну загрозу для організму людини, тварин, так і негативно вплинути на стан навколишнього середовища, а саме автохтонну мікрофлору ґрунту та водних систем.

Тому одне з головних завдань сучасної профілактичної медицини полягає в обґрунтуванні гігієнічних нормативів та регламентів безпечного застосування нових хімічних засобів захисту рослин.

Мета: гігієнічна оцінка поведінки нового гербіциду Стратос Ультра в об'єктах навколишнього середовища та обґрунтування гігієнічних нормативів його діючої речовини циклоксидиму в насінні соняшника та ґрунті.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Натурні дослідження проведено згідно діючих вказівок [8] на базі господарства «Кремінне» в Київській області, Броварського району, с. Гоголів при допустимих метеорологічних умовах. Обробку

посівів соняшнику препаратом Стратос Ультра здійснено за допомогою штангового обприскувача ОПШ-2000, поєднаного з трактором МТЗ-82, при максимальній нормі витрат 2,5 кг/га, одноразово.

Проби ґрунту та насіння соняшника були відібрані відповідно до діючих вимог [13]. Визначення залишкових кількостей циклоксимиду у досліджуваних об'єктах проводили методом газорідної хроматографії. Межа кількісного визначення циклоксимиду в ґрунті та насінні соняшнику становила 0,1 мг/кг.

Обґрунтовували максимально допустимий рівень (МДР) досліджуваної речовини в насінні і олії соняшника та її орієнтовно допустиму концентрацію (ОДК) у ґрунті. На сьогоднішній день в різних країнах для обґрунтування ОДК в ґрунті існують різні методичні підходи [5, 8, 9]. В Україні є чинною на сьогоднішній день методика, затверджена у 1988 році [8]. Методики [5, 9] мають для нас інформативний характер, і використовуються для перевірки безпечності обґрунтованого нормативу.

Стабільність циклоксимиду в ґрунті та рослинах оцінювали за розрахованими періодом напівруйнування (τ_{50}) та періодом майже повного руйнування (τ_{95}) речовини [7].

Математична обробка отриманих результатів проведена на персональному комп'ютері за допомогою програми «Microsoft Excel».

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В результаті проведених натурних досліджень в агрокліматичних умовах України встановлено, що після обробки початкові концентрації досліджуваної речовини у ґрунті та зеленій масі рослин становили $0,43 \pm 0,07$ мг/кг та $0,5 \pm 0,04$ мг/кг, відповідно (рис.). У подальшому залишкові кількості цикло-

ксимиду достатньо швидко знижувались майже однаково у всіх об'єктах агроценозу. Особливо інтенсивно це відбувалось у перші 10 днів після обробки, залишкові кількості досліджуваної речовини на 10 добу складали $0,16 \pm 0,07$ мг/кг у ґрунті та $0,17 \pm 0,04$ мг/кг у зеленій масі рослини соняшнику. На 30 день після обробки вміст циклоксимиду був меншим за межу кількісного визначення (МКВ) методом.

Фактичні дані про динаміку залишкових кількостей циклоксимиду на посівах соняшнику дозволили нам розрахувати методом найменших квадратів величину константи швидкості руйнації (k), періоди напівруйнування (τ_{50}) та майже повного руйнування (τ_{95}) досліджуваної речовини в ґрунті та рослинах (табл. 1).

Таблиця 1
Швидкість руйнації циклоксимиду в об'єктах агроценозу при наземній обробці посівів соняшника препаратом Стратос Ультра (n=3)

Об'єкт	Показники швидкості руйнації		
	k , доба ⁻¹	τ_{50} , доба	τ_{95} , доба
ґрунт	$0,0845 \pm 0,0143$	8	13,64
соняшник	$0,0506 \pm 0,0011$	35	59,12

Було вивчено поведінку циклоксимиду в різних типах ґрунтів (глинистий, суглинистий, піщаний, супіщаний) в лабораторних аеробних і анаеробних та натурних (польових) умовах. Встановлено, що в натурних умовах циклоксимид у ґрунті розпадається швидше, ніж в лабораторних, завдяки фотодеградації на поверхні ґрунту та під впливом ґрунтових мікроорганізмів. У ґрунтово-кліматичних умовах України τ_{50} в польових умовах в середньому становить 8 діб (7,57 – 8,90 діб), τ_{95} – 35 діб (35,37 – 38,97 діб). Таким чином, за стабільністю в ґрунті у ґрунтово-кліматичних умовах України циклоксимид

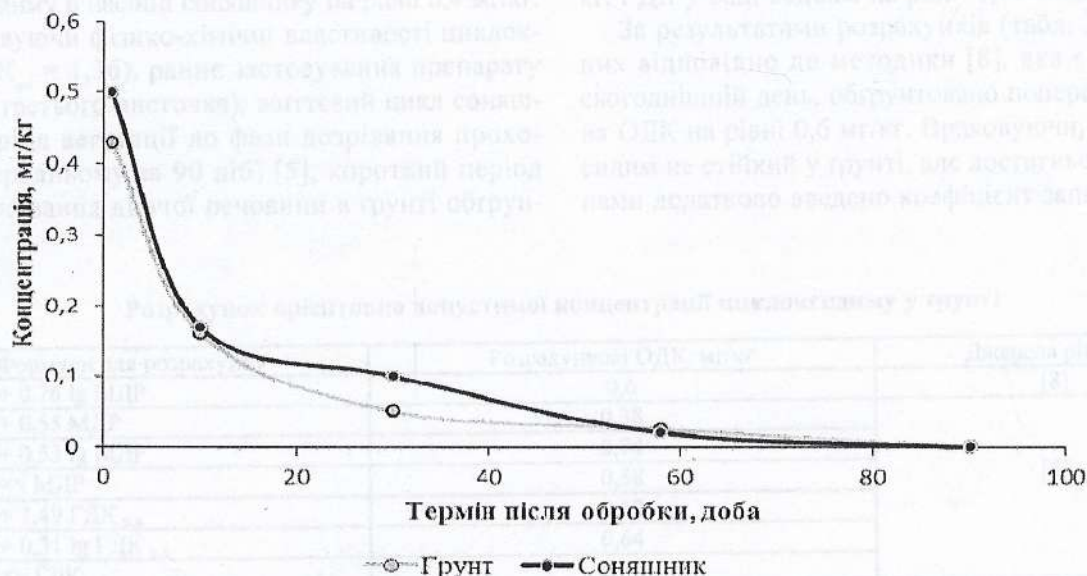


Рис. Динаміка залишкових кількостей циклоксимиду у ґрунті та насінні соняшника після обробки посівів соняшника препаратом Стратос Ультра

можна віднести до 3 класу небезпеки, у відповідності до гігієнічної класифікації пестицидів [4]. За результатами натурних досліджень, які проведені в інших країнах Європи [16, 17], τ_{50} досліджуваної сполуки в середньому складає 5 діб (1-10 діб), τ_{50} основного метаболіту – 16 діб [16, 17].

Також, за даними літератури [15, 18], період напівруйнування циклоксидиму в лабораторних аеробних умовах залежить від типу ґрунту: в піщаному ґрунті τ_{50} складає 3 доби, а в глинистому – 7 діб. Що стосується анаеробних умов, то швидкість руйнації циклоксидиму сповільнюється, і τ_{50} в середньому складає 56 діб [15, 18].

Величина коефіцієнту сорбції органічним вуглецем у ґрунті (K_{oc}) циклоксидиму коливається в межах 7-183 мл/г, в середньому складає 95 мл/г [17], що свідчить про його достатню рухливість по профілю ґрунту. Основні метаболіти менш рухливі – вони помірно адсорбуються в піщаних, супіщаних та суглинистих ґрунтах, значно адсорбуються імлистою глиною: $K_{oc} = 88-216$ мл/г та $72-308$ мл/г, відповідно [17].

Отримані результати власних натурних досліджень та дані літератури були використані нами при гігієнічному нормуванні циклоксидиму у сільськогосподарських культурах і ґрунті.

Обґрунтування МДР циклоксидиму в насінні соняшнику та соняшниковій олії проводили згідно [8]. Для цього був розрахований безпечний вміст досліджуваної речовини у насінні соняшника, виходячи з допустимого добового надходження (ДДН) речовини до організму людини (1,8 мг/добу) і допустимої добової дози (ДДД) гербіциду на рівні 0,03 мг/кг. Встановлено, що максимальне можливе надходження в організм людини не перевищить 10 % від ДДН.

Отримані результати наших досліджень дозволили рекомендувати максимально допустимий рівень циклоксидиму в насінні соняшнику на рівні 0,4 мг/кг.

Враховуючи фізико-хімічні властивості циклоксидиму ($K_{ow} = 1,36$), раннє застосування препарату (до фази третього листочка), життєвий цикл соняшника (період вегетації до фази дозрівання проходить в середньому за 90 діб) [5], короткий період напівруйнування діючої речовини в ґрунті обґрун-

товувати МДР циклоксидиму в соняшниковій олії не потрібно.

В результаті органолептичних досліджень було виявлено, що запах та смак, колір, форма, консистенція насіння соняшника, вирощеного при застосуванні препарату Стратос Ультра, не відрізнялась від аналогічних контрольних зразків, при вирощуванні яких не застосовували досліджуваний препарат.

Для визначення ймовірної концентрації циклоксидиму у насінні соняшнику ми використовували формулу:

$$C_t = C_0 \times e^{-kt}$$

де, C_t – концентрація речовини на момент часу t , мг/кг; C_0 – вихідна концентрація речовини, мг/кг; e – основа натурального логарифма; k – константа швидкості руйнації, доба⁻¹ (табл. 1); t – час після останньої обробки, доба (константа швидкості протікання процесу).

Отримані розрахункові результати концентрації циклоксидиму у насінні соняшнику (0,019 мг/кг) у 21 раз нижчі рекомендованого нами МДР (0,4 мг/кг), що підтверджує відсутність необхідності обґрунтування МДР в олії.

Обґрунтування орієнтовно допустимої концентрації (ОДК) досліджуваної діючої речовини у ґрунті проведено згідно з [5, 8, 9]. Для розрахунку використовували значення МДР в сільськогосподарських рослинах, гранично допустиму концентрацію (ГДК) у воді водойм та можливість міграції в системі «ґрунт – ґрунтові води». Враховуючи, що дана діюча речовина використовується не тільки на посівах соняшника, для якого МДР складає 0,4 мг/кг, а й на інших сільськогосподарських культурах, таких як картопля, кукурудза, соя, рапс, цукровий буряк, для яких МДР становить 0,2 мг/кг, з урахуванням принципу аґравації для своїх розрахунків ми використали МДР циклоксидиму в рослинах на рівні 0,2 мг/кг, ГДК у воді водойм на рівні 0,06 мг/дм³ (табл. 2).

За результатами розрахунків (табл. 2), проведених відповідно до методики [8], яка є чинною на сьогоднішній день, обґрунтовано попереднє значення ОДК на рівні 0,6 мг/кг. Враховуючи, що циклоксидим не стійкий у ґрунті, але достатньо мобільний, нами додатково введено коефіцієнт запасу 2.

Таблиця 2

Розрахунок орієнтовно допустимої концентрації циклоксидиму у ґрунті

Формули для розрахунку	Розрахункові ОДК, мг/кг	Джерела рівнянь
$Y = 1,15 + 0,76 \lg \text{МДР}$	0,6	[8]
$Y = 0,27 + 0,55 \text{МДР}$	0,38	
$Y = 1,11 + 0,53 \lg \text{МДР}$	0,74	
$Y = 1,29 \times \sqrt{\text{МДР}}$	0,58	
$Y = 0,24 + 2,49 \text{ГДК}_{\text{в.в}}$	0,39	
$Y = 1,02 + 0,31 \lg \text{ГДК}_{\text{в.в}}$	0,64	
$Y = 2,28 \times \sqrt{\text{ГДК}_{\text{в.в}}}$	0,56	[5]
$Y = 0,568 + 0,084 \ln \text{ГДК}_{\text{в.в}}$	0,33	
		[9]

Примітка. Y – ОДК у ґрунті, мг/кг; в.в. – вода водойм

Таким чином, нами була рекомендована величина ОДК циклоксимиду в ґрунті на рівні 0,3 мг/кг. Розроблений метод визначення циклоксимиду в ґрунті дозволяє контролювати запропонований гігієнічний норматив, оскільки його межа кількісного визначення циклоксимиду в ґрунті становила 0,1 мг/кг.

Крім того, необхідно зазначити, що додатково для вирішення питання безпечного застосування препарату Стратос Ультра в умовах агропромислового комплексу України необхідно вивчити умови праці, провести дослідження повітря робочої зони, визначити ступінь екотоксикологічної небезпеки, оцінити ризик забруднення підземних вод.

ВИСНОВКИ

1. За стабільністю у ґрунті діюча речовина препарату Стратос Ульта – циклоксимид – відноситься до IV класу (мало небезпечні); за стійкістю у воді – до I класу небезпечності.

2. Максимально допустимий рівень циклоксимиду на рівні 0,4 мг/кг, а для соняшникової олії цей рівень обґрунтовувати не потрібно.

Конфлікт інтересів. Автори заявляють, що не мають конфлікту інтересів, який може сприйматися таким, що може завдати шкоди неупередженості статті.

Джерела фінансування. Ця стаття не отримала фінансової підтримки від державної, громадської або комерційної організації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Аналіз ринку соняшникової олії України. – 2014. URL: <http://pro-consulting.ua/ua/products/134127-analiz-rynka-podsolnechnogo-masla-ukrainy-2014-god.html> (дата звернення: 06.10.2017).
2. Виробництво соняшникової олії в Україні. – 2015. URL: <https://www.rbc.ua/ukr/news/proizvodstvo-podsolnechnogo-masla-ukraine-1434965875.html> (дата звернення: 06.10.2017).
3. Виробництво соняшникової олії в Україні. – 2015/16. URL: <https://agropolit.com/news/456-virobnitstvo-sonyashnikovoyi-oliyi-u-2015-16-mr-zroste-na-8-9-kapshuk> (дата звернення: 06.10.2017).
4. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності: ДСанПін 8.8.1.002-98. [Затв.28.08.98]. К.: М-во охорони здоров'я України, 1998. 20 с.
5. Коршун М.М. До питання удосконалення розрахункового нормування вмісту пестицидів у ґрунті / Гігієна населених місць. Київ, 2004. Вип. 43. С. 156-164.
6. Маслак О. Привабливість олійних культур // Агробізнес сьогодні. 2015. № 22. С. 10-12.
7. Мельников Н.Н. К вопросу о загрязнении почвы хлорорганическими соединениями // Агрохимия. 1996. № 10. С. 72-74.
8. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ № 4263-87. [Утв. 13.03.87]. К., 1988. 210 с.
9. Перспективы развития гигиенического нормирования химических антропогенных соединений в почве / Е.Г. Моложанова и др. // Гигиена населенных мест. Киев, 2001. Вип. 38. Т. 1. С. 247-249.
10. Розвиток Української олійно-жирової промисловості. – 2013. URL: http://ua-energy.org/upload/files/09_EIF_Kapshuk2.pdf (дата звернення: 06.10.2017).
11. Соняшник – фаворит українських аграріїв у 2016 році. URL: http://agrotransat.com.ua/news/podsolnechnik_favorit_ukrainskih_agrariyv_v_2016_godu.html?lang=ua (дата звернення: 06.10.2017).
12. Сарафонов І.С. Місце України на світовому ринку рослинної олії // Збірник наукових праць ВНАУ. 2013. № 3. С. 238-247.
13. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичества пестицидов: МУ № 2051 – 79. М., 1980. 27с.
14. Фізіологія соняшника. – 2017. – URL: <http://www.maisadour-semences.fr/ua/фізіологія-соняшника.php> (дата звернення: 06.10.2017).
15. CYCLOXYDIM. – 2012. – URL: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation12/Cycloxydim.pdf (дата звернення: 06.10.2017).
16. Opinion of the committee for risk assessment on a dossier proposing harmonised classification and labelling at eu level. – 2012. URL: <https://echa.europa.eu/documents/10162/fcc5a384-2297-4a1c-958e-47896a9907ad> (дата звернення: 06.10.2017).
17. PPDB: Pesticide Properties DataBase. – 2015. URL: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/189.htm> (дата звернення: 06.10.2017).
18. Roberts T. Metabolic Pathways of Agrochemicals. USA: Bookcraft (Bath) Ltd, 1992. Part 1. 827 с.

Отримано: 06.10.2017

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОВЕДЕНИЯ НОВОГО ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА ЦИКЛОКСИДИМА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Гулай Т.А., Омельчук С.Т., Антоненко А.Н.

Національний медичний університет імені А.А. Богомольця, Київ, Україна

Актуальность. Растения подсолнечника очень требовательны к почве и требуют оптимального увлажнения, особенно в фазу развития 2-3 пар листочков. На данном этапе вегетации важно использовать гербициды, так как сорняки могут привести к обеднению почвы водой и питательными веществами, способствовать развитию вредителей и болезней.

Цель: гигиеническая оценка поведения нового гербицида Стратос Ультра в объектах окружающей среды и обоснование гигиенических нормативов его действующего вещества циклоксидима в семенах подсолнечника и почве.

Материалы и методы. Натурные исследования проведены на базе хозяйства «Кременное» в Киевской области, Броварского района, с. Гоголев. Стабильность циклоксидима в почве и растениях оценивали за рассчитанным периодом полуразрушения (ϕ_{50}) и периодом почти полного разрушения (ϕ_{95}) вещества. Математическая обработка полученных результатов проведена в программе «Microsoft Excel».

Результаты. После обработки начальные концентрации циклоксидима в почве и зеленой массе растений составляли $0,43 \pm 0,07$ мг/кг и $0,5 \pm 0,04$ мг/кг, соответственно. При этом в почвенно-климатических условиях Украины ϕ_{50} в полевых условиях в среднем составляет 8 суток (7,57 – 8,90 суток), ϕ_{95} – 35 суток (35,37 – 38,97 суток), в других странах Европы ϕ_{50} циклоксидима в среднем составляет 5 суток (1-10 суток), а ϕ_{50} основного метаболита циклоксидим-сульфоксида (BH 517-TSO) – 16 суток. ПДК в воде водоемов – $0,06$ мг / дм³.

Выводы. Циклоксидим можно отнести к IV классу (мало опасные), по стойкости в воде – к I классу опасности. Ориентировочно допустимая концентрация в почве на уровне $0,3$ мг/кг. Максимально допустимый уровень в семенах подсолнечника $0,4$ мг/кг, а для подсолнечного масла этот показатель обосновывать не нужно.

Ключевые слова: циклоксидим, гербицид, загрязнение почвы, гигиенические нормативы, агроценоз, подсолнечник.

HYGIENIC EVALUATION OF A NEW ACTIVE INGREDIENT CYCLOXIDIM BEHAVIOR IN THE ENVIRONMENTAL OBJECTS

Hulai T.O., Omelchuk S.T., Antonenko A.M.

Bogomolets National medical university, Kyiv, Ukraine

Relevance. Sunflower plants are very demanding for the soil and require optimal moisture, especially for the development phase of 2-3 pairs of leaves. It is important to use herbicides at this stage of vegetation as weeds can lead to impoverishment of soil and nutrients, and contribute to the development of pests and diseases.

Objective of the work is the hygienic assessment of the behavior of the new herbicide Stratos Ultra in the objects of the environment and the justification of the hygienic norms of its active substance cycloxydim in sunflower seeds and soils.

Materials and methods. Natural research was conducted on the basis of the «Kremenne» farm in the Kyiv region, Brovary district, p. Gogoliv. The stability of cycloxydim in soils and plants was estimated according to the calculated half-life (ϕ_{50}) and almost complete destruction (ϕ_{95}) of the substance periods. Mathematical processing of the results obtained in the program Microsoft Excel.

Results. After treatment initial concentrations of the cycloxydim in the soil and green mass of plants were $0,43 \pm 0,07$ mg/kg and $0,5 \pm 0,04$ mg/kg, respectively. At the same time, in the soil-climatic conditions of Ukraine, ϕ_{50} in the field conditions is on average 8 days (7,57-8,90 days), ϕ_{95} – 35 days (35,37-38,97 days), in other European countries cycloxydim ϕ_{50} is on average 5 days (1-10 days), and ϕ_{50} of the main metabolite – cycloxydim-sulfoxide (BH 517-TSO) – 16 days. MAC in water of water reservoirs – $0,06$ mg/dm³.

Conclusions. Cycloxydim can be attributed to the IV class (low hazardous), for resistance to water – to the first class of danger. Approximately acceptable concentration in the soil is grounded at the level of $0,3$ mg/kg. Based on the results of the determination of the actual content of cycloxydim in sunflower seeds, The maximum acceptable level in sunflower seeds is $0,4$ mg/kg. and for sunflower oil is not substantiated.

Key words: cycloxydim, herbicide, soil contamination, hygienic standards, agroecology, sunflower.