

ПРОГНОЗУВАННЯ ПРОВІДНОЇ ЛАНКИ МІГРАЦІЇ ТА ОЦІНКА ПОТЕНЦІЙНОЇ НЕБЕЗПЕЧНОСТІ ДЛЯ ДОВКІЛЛЯ ТА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ ПІДФЛУМЕТОФЕНУ ТА БІЦИКЛОПІРОНУ

Коршун Марія Михайлівна,

доктор медичних наук,
професор кафедри гігієни та екології № 3
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
м. Київ, Україна

Мартіянова Юлія Володимирівна,

асистент кафедри гігієни та екології № 3
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
м. Київ, Україна

Ткаченко Іван Іванович,

кандидат медичних наук,
доцент кафедри гігієни та екології № 3
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
м. Київ, Україна

За останні роки у світі все актуальніше постає проблема забруднення довкілля хімічними речовинами різного походження, у тому числі й засобами захисту сільськогосподарських культур, зокрема гербіцидами та фунгіцидами. Потенційна небезпека застосування пестицидів зумовлена як їх токсичними властивостями для живих організмів, зокрема ссавців, так і особливостями поведінки у навколишньому середовищі, а саме спроможністю зберігатися протягом тривалого часу та накопичуватися у ґрунті, здатністю до міграції у суміжні середовища (атмосферне повітря, підземні води, поверхневі водойми, сільськогосподарські рослини) і надходити в організм людини переважно перорально з харчовими продуктами рослинного і тваринного походження (до 70–80 % від добового надходження) та питною водою (до 10 % від добового надходження). Саме тому, згідно з законом України «Про пестициди та агрохімікати» (№ 86/95-ВР від 02.03.1995) основним принципом державної політики при поводженні з пестицидами і агрохімікатами визначено пріоритетність збереження здоров'я людини і охорони навколишнього природного середовища по відношенню до економічного ефекту від їх застосування. Усі хімічні засоби захисту рослин підлягають обов'язковій державній реєстрації, якій передують державні випробування з метою біологічної, токсиколого-гігієнічної та екологічної оцінки і розроблення регламентів їх застосування.

Метою даної роботи є прогнозування провідної ланки міграції у довкіллі та оцінка потенційної небезпеки забруднення ґрунту та суміжних із ним середовищ трикетоновим гербіцидом біциклопіроном та карбоксамідним фунгіцидом підіфлуметофеном.

Біциклопірон – діюча речовина препарату Акурон Уно 200 SL, РК (біциклопірон 200 г/л), який ефективно використовують у світі для боротьби з дикорослими трав'янистими рослинами на посівах кукурудзи [1]. Підіфлуметофен – діюча речовина препарату Міравіс 200 SC, КС (підіфлуметофен 200 г/л), що застосовують у боротьбі з різними видами грибкових захворювань капусти, моркви, огірків, томатів, картоплі, черешні, яблунь, винограду [2]. Обидві діючі речовини потребують всебічної токсиколого-гігієнічної оцінки і розроблення регламентів їх застосування.

Одним з найважливіших критеріїв, які визначають потенційну небезпеку ксенобіотика для навколишнього середовища та здоров'я населення, є персистентність сполуки у довкіллі. За стабільністю у різних типах ґрунтів підіфлуметофен, період напіврозпаду (DT_{50}) якого становить: в лабораторних дослідах – 398–4170 днів, в натурних – 29–8540 днів [3,4], можна віднести до високостійких речовин (1 клас небезпечності) у відповідності до чинної в Україні гігієнічної класифікації пестицидів за ступенем небезпечності [5]. DT_{50} біциклопірону залежно від ґрунтово-кліматичних умов коливається в широкому діапазоні як в лабораторних (19,8–434 діб), так і в натурних (1,7–36 діб) дослідах [6, 7], що, виходячи з принципу агравації, дозволяє віднести речовину до високостійких пестицидів (1 клас) в екстремальних лабораторних умовах та до стійких речовин (2 клас) в натурних (польових) дослідженнях.

В попередніх наукових роботах нами, на підставі використання різних оціночних алгоритмів і даних літератури про фізико-хімічні властивості та поведінку у ґрунті, було доведено, що, у разі невинного та некоректного застосування, існує висока ймовірність забруднення поверхневих та підземних вод досліджуваними речовинами через значну стабільність у ґрунті підіфлуметофену [8] та низьку сорбційну здатність, високу розчинність і стабільність у воді та ґрунті біциклопірону [8, 9].

Для прогнозування провідної ланки міграції досліджуваних речовин у навколишньому середовищі проведено математичне моделювання поведінки біциклопірона та підіфлуметофена в системах «ґрунт – ґрунтові води», «ґрунт – рослини», «ґрунт – атмосферне повітря».

З метою прогнозування порогової концентрації пестициду в ґрунті, при якій його міграція в ґрунтові води не перевищить гранично допустимої концентрації у воді водойм господарсько-питного призначення (ГДКв.в.), використовували 4 рівняння регресії, які наведені в [10, 11].

Порогові концентрації біциклопірона в ґрунті, які були розраховані за цими рівняннями, становили 0,24; 0,02; 0,06; -0,06 мг/кг. Від'ємний результат (-0,06) нами не врахований, оскільки він позбавлений сенсу. З інших 3 значень, згідно з принципом агравації, обрано найменше – 0,02 мг/кг, яке визнане пороговою концентрацією біциклопірона в ґрунті за водно-міграційним показником шкідливості. Тобто міграція біциклопірона у ґрунтові води не перевищить

ГДКв.в., якщо концентрація речовини у ґрунті буде не більше 0,02 мг/кг. Щодо підіфлуметофена, то з 4 значень (0,24; 0,18; 0,10; 0,05 мг/кг), отриманих за рівняннями, пороговою концентрацією у ґрунті визнано найменше – 0,05 мг/кг, яке забезпечує дотримання ГДКв.в.. Отже при вмісті у ґрунті біциклопірона на рівні 0,02 мг/кг і нижче та підіфлуметофена на рівні 0,05 мг/кг і нижче міграція кожної речовини у ґрунтовий потік не перевищить 10% від її допустимого добового надходження в організм людини, тобто ґрунтова вода буде безпечною.

Математичне моделювання рівнів транслокації біциклопірона та підіфлуметофена з ґрунту в рослини проведено з використанням 5 рівнянь регресії, які запропоновані у [10, 12, 13].

Порогові концентрації біциклопірона в ґрунті, які були розраховані за цими рівняннями, становили 0,41; -0,14; 0,28; 0,21; 0,18 мг/кг. Від’ємний результат (-0,14) нами не врахований, оскільки він позбавлений сенсу. З інших 4 значень, згідно принципу агравації, обрано найменше – 0,18 мг/кг, яке визнане пороговою концентрацією біциклопірона в ґрунті за транслокаційним показником шкідливості. Тобто міграція біциклопірону з ґрунту в товарні частини сільськогосподарських рослин не перевищить максимально допустимого рівня (МДР) у зерні кукурудзи (0,02 мг/кг), якщо концентрація речовини у ґрунті буде не більше 0,18 мг/кг. Щодо підіфлуметофена, то з 5 результатів (0,27; -0,37; 0,28; 0,05; 0,13 мг/кг), отриманих за рівняннями, від’ємне значення (-0,37) виключили як позбавлене сенсу, а пороговою концентрацією у ґрунті визнали найменшу – 0,05 мг/кг, яка забезпечує дотримання МДР у сільськогосподарській сировині та харчових продуктах рослинного походження (0,01 мг/кг). Отже, при вмісті у ґрунті біциклопірона на рівні 0,18 мг/кг і нижче та підіфлуметофена на рівні 0,05 мг/кг і нижче міграція кожної речовини у товарні частини сільськогосподарських рослин не перевищить гігієнічних нормативів, тобто сільськогосподарська сировина та харчові продукти будуть безпечними.

З метою моделювання процесу міграції досліджуваних речовин з ґрунту в атмосферне повітря розраховували максимально можливу концентрацію речовини в повітрі за рівнянням Менделєєва-Клапейрона [14].

Розрахована максимально можлива концентрація біциклопірона в повітрі при температурі 25 °С склала $8,06 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ і була на 3 порядки нижчою, ніж орієнтовно безпечний рівень впливу (ОБРВ) в повітрі робочої зони та майже на 1 порядок вищою, ніж ОБРВ в атмосферному повітрі. Тоді як максимально можлива концентрація підіфлуметофена в повітрі при температурі 20 °С склала $3,2 \cdot 10^{-5}$ мг/м³ і була на 2 порядки нижчою, ніж ОБРВ в атмосферному повітрі та на 4 порядки нижчою, ніж ОБРВ в повітрі робочої зони.

Таким чином, найменші порогові концентрації в ґрунті біциклопірона (0,02 мг/кг) та підіфлуметофена (0,05 мг/кг) встановлені за водно-міграційним показником шкідливості, а провідною ланкою міграції у довкіллі є система «ґрунт – ґрунтові води» для обох речовин та «ґрунт – рослини» для підіфлуметофена.

Оцінка екотоксикологічної небезпечності досліджуваних пестицидів для наземних біоценозів проведена за методикою Мельникова Н.Н. [15] з розрахунком екотоксу, який дозволяє порівняти небезпеку забруднення довкілля

досліджуваною речовиною з екотоксикологічною небезпечністю діхлордифенілтрихлоретану (ДДТ), яка прийнята за одиницю екотокса. Встановлено, що ризик негативного впливу біциклопірону на наземні біоценози коливається в межах від $7,28 \times 10^{-6}$ до $1,54 \times 10^{-4}$ і є нижчим, ніж екотокс підіфлуметофену ($3 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-2}$). У порівнянні з екотоксикологічною 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 імідазолінонових гербіцидів та вищим, ніж у оксазолів та сульфонілсечовин. Щодо підіфлуметофену, його екотоксикологічна небезпечність (9×10^{-2}) є вищою у порівнянні з іншими фунгіцидами: етилен-біс-дитіокарбатами, стробілуринами та амідами.

Висновок. Встановлено, що провідними ланками міграції у довкіллі біциклопірона та підіфлуметофена є системи «грунт – ґрунтові води» (обидві речовини) та «грунт – рослини» (тільки підіфлуметофен). Екотоксикологічна небезпечність біциклопірону та підіфлуметофену є нижчою (на 4–5 порядків та 1–4 порядки відповідно), ніж у ДДТ, але вищою, ніж у деяких сучасних гербіцидів та фунгіцидів. Кінцева оцінка ризику для здоров'я людини застосування у сільському господарстві препаратів на основі біциклопірону та підіфлуметофену буде надана після досліджень їх поведінки в системі «грунт – суміжні середовища» в ґрунтово-кліматичних умовах України.

Список літератури

1. Malhat F. M. BICYCLOPYRONE (295). Central Agricultural pesticides Laboratory. Giza, Egypt. 2017. P. 26-50. URL: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2017/BICYCLOPYRONE__295_.pdf
2. Pydiflumentonfen New Active Ingredient Review. – 2018. P. 1-2. URL: <https://www.mda.state.mn.us/sites/default/files/inline-files/Pydiflumentonfen.pdf>
3. Public release summary on the evaluation of pydiflumentonfen in the product Miravis Fungicide – 2018. P. 39–40. URL: https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/29011-pydiflumentonfen_draft_prs-final_.pdf
4. European Commission. Pydiflumentonfen. Volume 1. – 2019. P. 196–198. URL: <https://echa.europa.eu/documents/10162/da5eb3c8-0089-60e5-44e568936d4f26e6>
5. Пестициди. Класифікація за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.002-98 // 36. Важливих офіційних матеріалів з санітарних і протиепідемічних питань. – Київ, 2000. – Т. 9, Ч. 1. – С. 249–266.
6. Public release summary on the evaluation of the new active bicyclopypyrone in the product Talinor Herbicide – 2017. P. 2-30. URL: <https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/26736-prs-bicyclopypyrone-talinor-herbicide.pdf>
7. Malhat F. M. BICYCLOPYRONE(295). Central Agricultural pesticides Laboratory. Giza, Egypt. 2017. P. 26-50. URL: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2017/BICYCLOPYRONE__295_.pdf

8. Мартіянова Ю.В., Коршун М.М. Порівняльна оцінка потенційної небезпеки для здоров'я населення забруднення ґрунтових та поверхневих вод пестицидами різних хімічних класів // «Медичні та фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень» / Міжнародна науково-практична конференція (м. Одеса, 16-17 жовтня 2020р.) – С. 48-54.
9. Korshun M. M., Martiianova Y. V., Ghorbachevskyi R. V. CALCULATION AND HYGIENIC ESTIMATION OF POTENTIAL POLLUTION OF WATER SUPPLY SOURCES BY BICYCLOPYRONE // Publishing House “Baltija Publishing”. – 2020. – P. 190-194.
10. Методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. – Київ, 2005. – 2 с. (Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я / Укрмедпатентінформ, № 131-2005).
11. Перспективы развития гигиенического нормирования химических антропогенных соединений в почве / Е.Г. Моложанова, Л.П. Петрашенко, Т.В. Юрченко, Н.В. Колонтаева // Гигиена населенных мест. – Киев, 2001. – Вып. 38. – Т.1. – С. 247–249.
12. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ № 4263-87. – [Утв. 13.03.87] – К.: М-во здравоохранения СССР, 1988. – 210 с.
13. Временные методические указания по применению расчетного метода обоснования ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) пестицидов в почве: ВМУ № 2283-81. – Москва, 1982.
14. Гончарук Е.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство / Е.И. Гончарук Г.И. Сидоренко – М.: Медицина, 1986. – 320 с.
15. Мельников Н.Н. К вопросу о загрязнении почвы хлорорганическими соединениями / Н.Н. Мельников. – Агрохимия. – 1996. – № 10. – С. 72–74.