

## ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

УДК: 614.7:632.95:633.85

# ПРОГНОЗУВАННЯ НЕБЕЗПЕЧНОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ТА ПІДЗЕМНИХ ВОД ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ПЕСТИЦИДІВ РІЗНИХ КЛАСІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ ОЛІЙНИХ КУЛЬТУР В ҐРУНТОВО- КЛІМАТИЧНИХ УМОВАХ УКРАЇНИ

Т.В. Руда, М.М. Коршун

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, м. Київ, Україна

**РЕЗЮМЕ.** Пестициди, депонуючись в ґрунті, мають здатність потрапляти до підземних і поверхневих вод з подальшим їх забрудненням. **Метою дослідження** була гігієнічна оцінка небезпечності забруднення ґрунту та ґрунтових вод сучасними пестицидами з різних хімічних класів, які застосовуються в системах хімічного захисту олійних культур.

**Матеріали та методи.** Проведено натурні дослідження з вивчення динаміки залишкових кількостей досліджуваних пестицидів у ґрунті при їх застосуванні наземним та авіаційним способами; визначено періоди напівруйнування ( $DT_{50}$ ) досліджуваних діючих речовин (д.р.) у ґрунті методом математичного моделювання; оцінено імовірність міграції досліджуваних д.р. у підземні води за константою сорбції органічним вуглецем ( $K_{oc}$ ), індексом потенційного вимивання (GUS) та індексом потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод (LEACH); використано інтегральний вектор небезпечності забруднення ґрунтових вод (R) та інтегральний показник небезпечності при потрапленні пестицидів у воду (ПНВ) для оцінки можливості негативного їх впливу на здоров'я людини.

**Результати.** Встановлено, що усі досліджувані д.р. за стабільністю у ґрунтах України належать до помірно (III клас) або мало (IV клас) небезпечних пестицидів (окрім піметрозину, який за максимальними значеннями  $DT_{50}$  належить до небезпечних – II клас). Найменшу імовірність міграції у підземні води мають стробілуринові фунгіциди; найбільшу – гербіциди нікосульфурон та дикамба. Пікоксистробін та дифлуфензопір мають середній рівень небезпечності за інтегральним вектором R, небезпечні та помірно небезпечні за ПНВ; дикамба, дифеноконазол та піметрозин мають високий рівень небезпечності за інтегральним вектором R, надзвичайно та високонебезпечні за ПНВ. Оцінки небезпечності для людини забруднення підземних та поверхневих вод внаслідок міграції пестициду з ґрунту за різними методиками не завжди однотайні та доповнюють одна одну. Для захисту олійних культур перевагу слід надавати пестицидам з найменшим ризиком забруднення ґрунту, підземних та поверхневих водойм, а саме, пікоксистробіну, дифлуфензопіру та піраклостробіну.

**Ключові слова:** фунгіциди, гербіциди, інсектициди, ґрунт, підземні води, оцінка небезпечності

Ґрунтово-кліматичні умови більшості регіонів України є придатними для вирощування стратегічно важливих сільськогосподарських культур, зокрема олійних. Однією з передумов успішного ведення сільського господарства є забезпечення ефективного захисту даних культур від шкідників, хвороб та забур'яненості шляхом застосування інсектицидів, фунгіцидів та гербіцидів. Останні, окрім корисної дії щодо збереження врожаю, несуть потенційну небезпеку для об'єктів навколишнього середовища та здоров'я людини. Основним депо пестицидів у довкіллі є ґрунт, у зв'язку з чим існує загроза потраплення хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) з ґрунту до підземних, передусім ґрунтових, і поверхневих вод з подальшим їх забрудненням [1]. Варто зазначити, що майже 70 % сільського населення України проживає в умовах децентралізованого водопостачання і споживає воду з колода-

зів, тобто ґрунтову воду, яка з найбільшою ймовірністю (порівняно з міжпластовими, зокрема артезіанськими, водами) може забруднюватись пестицидами.

**Тому метою нашого дослідження** була гігієнічна оцінка небезпечності забруднення ґрунту та ґрунтових вод сучасними пестицидами з різних хімічних класів, які застосовуються в системах хімічного захисту олійних культур.

**Матеріали та методи.** В ході роботи були досліджені: стробілуринові (азоксистробін, піраклостробін, пікоксистробін) та триазолові (дифеноконазол) фунгіциди, інсектицид піметрозин з класу піридино-вих азометинів, гербіциди нікосульфурон з класу сульфонілсечовин з піримідиновим гетероциклом, дикамба – похідне бензойної кислоти та семікарбазон дифлуфензопір. Препарати, до складу яких входять вищезазначені діючі речовини (д.р.), були рекомендовані для застосування в систе-

## ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

мах хімічного захисту соняшнику, кукурудзи та ріпаку (табл. 1).

Натурні гігієнічні експерименти з вивчення динаміки залишкових кількостей досліджуваних пестицидів у ґрунті при їх застосуванні наземним та авіаційним способами проведені в умовах Поліської (Київська, Хмельницька області) та Лісостепової (Черкаська, Чернівецька області) зон України згідно з [2].

За допомогою методу математичного моделювання, що передбачає розрахункове відтворення процесів руйнації пестицидів за фактичними даними, визначили періоди напівруйнування ( $DT_{50}$ ) досліджуваних речовин у ґрунті, які дозволили спрогнозувати їх персистентність.

Клас небезпечності досліджуваних речовин за стабільністю у ґрунті визначали згідно з ДСанПін 8.8.1.002-98 (I клас – високостійкі пестициди ( $DT_{50}$  більше 60 діб), II – стійкі (31-60 діб), III – помірно стійкі

(11-30 діб) та IV – малостійкі (менше 11 діб)) та за Міжнародною класифікацією IUPAC (I клас – високостійкі ( $DT_{50}$  більше 100 діб), II – помірно стійкі (30-100 діб), III – мало стійкі (менше 30 діб)) [3, 4].

Потенційний ризик досліджуваних пестицидів для навколишнього середовища оцінювали за методикою Мельникова Н.Н. [5] шляхом розрахунку величини екотоксичності (екотоксу) за формулою:

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

де E – екотоксикологічна небезпечність, умовні одиниці;

P – період напіврозпаду у ґрунті, тижні;

$LD_{50}$  – середньосмертельна доза речовини при пероральному надходженні в організм білих щурів, мг/кг.

Екотокс дозволяє порівняти екотоксичність досліджуваної речовини та інсекти-

Таблиця 1

**Умови застосування досліджуваних препаратів та їх діючих речовин**

Препарат	Діюча речовина, вміст у препараті	Регіон застосування (кліматична зона), норма витрати препарату, максимальна кількість обробок (культура)	
		наземна обробка	авіаційна обробка
Кельвін Плюс, ВГ	дикамба, 424 г/кг; дифлufenзопір, 170 г/кг; нікосульфурон 106 г/кг	Київська область (Полісся), 0,4 кг/га, одноразово (кукурудза)	—
Пленум 50 WG, ВГ	піметрозин, 50 г/л	Київська область (Полісся), 0,25 кг/га, одноразово (ріпак)	—
Аканто, КС	пікоксистробін, 250 г/л	Київська область (Полісся), 1,0 л/га, дворазово (кукурудза, соняшник)	Черкаська область (Лісостеп), 1,0 л/га, одноразово (кукурудза, соняшник)
Ретенго, КЕ	піраклостробін, 200 г/л	—	Черкаська область (Лісостеп), кукурудза - 0,5 л/га; соняшник - 0,75 л/га, одноразово
Амістар Голд 250 SC, КС	азоксистробін, 125 г/л; дифенокназол, 125 г/л	Хмельницька область (Полісся), 1,0 л/га, дворазово (соняшник)	Чернівецька область (Лісостеп), 1,0 л/га, дворазово (соняшник)

## ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

циду діхлордифенілтрихлоретану (ДДТ) і оцінити відносну небезпеку забруднення ґрунту даною речовиною, оскільки екотоксикологічна небезпечність ДДТ (при нормі витрат 1 кг/га, персистентності – 312 тижнів і LD<sub>50</sub> – 300 мг/кг) прийнята за умовну одиницю (у.о.) екотокс.

Імовірність міграції досліджуваних д.р. у підземні води в різних ґрунтово-кліматичних умовах України прогнозували за наступними показниками: константа сорбції органічним вуглецем (K<sub>oc</sub> – organic-carbon sorption constant), індекс потенційного вимивання (GUS – Groundwater Ubiquity Score) та індекс потенційного забруднення ґрунтових і річкових вод (LEACH).

Для оцінки міграційної здатності за константою K<sub>oc</sub> використали Міжнародну класифікацію SSLRC (Soil Survey and land research centre), згідно з якою всі речовини поділяють на 5 класів: I – дуже мобільні (K<sub>oc</sub> менше 15 мл/г), II – мобільні (15–74 мл/г), III – помірно мобільні (75–499 мл/г), IV – маломобільні (500–4000 мл/г), V – немобільні (більше 4000 мл/г) [6].

GUS розраховували за формулою [7]:

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

де: DT<sub>50</sub> – період напівруйнування речовини у ґрунті, доба;

K<sub>oc</sub> – константа сорбції органічним вуглецем, мл/г.

Якщо величина GUS > 2,8 – пестицид ймовірно вимивається у ґрунтові води; якщо < 1,8 – пестицид ймовірно не вимивається в ґрунтові води; 1,8 – 2,8 – ймовірність вимивання пестициду в ґрунтові води незначна. Якщо GUS > 4,0 можливість вимивання вважається дуже високою (I клас), 3,0–4,0 – високою (II), 2,0–3,0 – помірною (III), 1,0–2,0 – низькою (IV), 0,1–1,0 – дуже низькою (V), < 0,1 – надзвичайно низькою [7].

LEACH розраховували за формулою [8]:

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

де: S<sub>w</sub> – розчинність речовини у воді, мг/л;

DT<sub>50field</sub> – період напівруйнування речовини у ґрунті в натурних умовах, доба;

K<sub>oc</sub> – константа сорбції органічним вуглецем.

Якщо LEACH > 2,0 ризик забруднення поверхневих та підземних вод вважається високим (I клас), 1,1–2,0 – помірним (II) та 0,0–1,0 – низьким (III).

Розрахунки показників GUS та LEACH проводили, виходячи з даних літератури стосовно коефіцієнтів сорбції K<sub>oc</sub> та розчинності у воді [9]; щодо періодів напівруйнування досліджуваних речовин у ґрунті використовували результати власних натурних досліджень у ґрунтово-кліматичних умовах України.

Оскільки всі вищеперераховані показники дозволяють оцінити лише можливість потрапляння досліджуваних пестицидів у ґрунтові води, для розуміння небезпечності такого надходження для здоров'я людини використали інтегральний вектор небезпечності забруднення ґрунтових вод (R) згідно з методикою С.Г. Сергєєва з співавт. [10] та інтегральний показник небезпечності при потрапленні пестицидів у воду (ІПНВ) згідно з розробленим за нашої участі способом прогнозування негативного впливу на здоров'я населення пестицидів при їх надходженні в організм з водою [11]. Обидва показники інтегрують 3 характеристики: здатність сполуки до міграції з ґрунту у підземні води, тривалість забруднення води за періодом напівруйнування внаслідок гідролізу (τ<sub>50</sub>) та токсичність і кумулятивність речовини. У той же час для оцінки можливості міграції речовини з ґрунту у підземні води за методикою [10] використовується значення GUS, а за методикою [11] – показник LEACH, який визначає можливість забруднення не лише підземних, а й поверхневих вод (зокрема, річок) та враховує, крім коефіцієнта K<sub>oc</sub>, і періоду напівруйнування речовини у ґрунті ще й розчинність речовини у воді. Для оцінки токсичності та кумулятивності пестициду за методикою [10] використовується зона біологічної дії (Z<sub>biol.ef.</sub>), а за методикою [11] – значення допустимої добової дози (ДДД).

Розрахунок зони біологічної дії (Z<sub>biol.ef.</sub>) провели за формулою:

$$Z_{biol.ef.} = LD_{50} / Lim_{ch},$$

де: LD<sub>50</sub> – середньосмертельна доза для щурів при одноразовому введенні в шлунок, мг/кг;

Lim<sub>ch</sub> – поріг хронічної дії при пероральному надходженні в організм щурів, мг/кг.

## ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

Оцінку індексу GUS,  $\tau_{50}$  у воді та зони біологічної дії провели згідно з [10] за шкалою, яка передбачає 4 рівні небезпечності: низький (30 балів), середній (50), високий (80) і дуже високий (100).

Інтегральний вектор небезпечності (R) розраховували за формулою:

$$R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

де x, y, z – бальна оцінка індексу потенційного вимивання, періоду напівруйнації внаслідок гідролізу у воді та зони біологічної дії відповідно.

Для розрахунку інтегрального показника небезпечності при потраплянні у воду (ІПНВ) значення LEACH,  $\tau_{50}$  у воді та ДДД оцінили в балах за шкалою, яка передбачає 4 градації [11], та застосували формулу:

$$\text{ІПНВ} = \text{LEACH}^* + \tau_{50}^* + \text{ДДД}^*,$$

де: LEACH\*,  $\tau_{50}^*$ , ДДД\* – бальна оцінка індексу LEACH,  $\tau_{50}$  у воді (для ґрунтових вод – внаслідок гідролізу при рН=7, для поверхневих вод – у водній фазі системи «вода–осад») та ДДД відповідно.

При величині ІПНВ 3-4 бали речовина визнається малонебезпечною для людини при міграції в системі «ґрунт – вода» (4 клас), 5-6 – помірно небезпечною (3 клас), 7-8 – небезпечною (2 клас), 9-10 – високо-небезпечною (1Б клас), 11-12 – надзвичайно небезпечною (1А клас).

**Результати дослідження та їх обговорення.** За результатами математичного моделювання процесів деградації досліджуваних речовин у натурних умовах України встановлено, що найменший період напівруйнавання в ґрунті ( $3,4 \pm 0,5$  доби) має дифлуфензопір (табл. 2). Дифеноконазол ( $DT_{50}$   $29,1 \pm 5,6$  доби) та піметрозин ( $27,2 \pm 3,3$  доби) є найстійкішими серед досліджуваних д.р.. Згідно з українською класифікацією пестицидів за ступенем небезпечності [3] за середнім значенням  $DT_{50}$  у ґрунтах України досліджувані речовини належать до помірно (III клас) або мало (IV клас) стійких (відповідно до помірно або малонебезпечних) пестицидів. У той же час за максимальними значеннями  $DT_{50}$  у певних ґрунтово-кліматичних умовах азоксистробін, дифенко-

назол і піметрозин виявились стійкими (небезпечними – II клас). Згідно з класифікацією IUPAC [4] азоксистробін, дифеноконазол і піметрозин – помірно стійкі (II клас), решта речовин – малостійкі (III клас).

Результати натурних досліджень у ґрунтово-кліматичних умовах України щодо персистентності у ґрунті піраклостробіну, пікоксистробіну, нікосульфурону, дикамби, дифлуфензопіру та піметрозину збігаються з даними інших авторів, отриманими в умовах країн Європи; щодо азоксистробіну, то дана речовина в Україні виявилась менш стійкою (табл. 2).

Для оцінки потенційного ризику використання досліджуваних пестицидів для наземних екосистем за результатами власних досліджень розраховували їх екотоксикологічну небезпечність (екотокс). Встановили, що величина екотоксу в ґрунтово-кліматичних умовах України коливається в межах від  $8,55 \times 10^{-6}$  (дифлуфензопір) до  $5,19 \times 10^{-4}$  (дифеноконазол), тобто, екотоксикологічна небезпечність досліджуваних пестицидів для біоценозів на 4–6 порядків нижча, ніж ДДТ (табл. 2).

Серед із домінуючих чинників, які визначають швидкість детоксикації та інтенсивність міграції ХЗЗР, є сорбційно-десорбційна рівновага в системі пестицид – ґрунт. Досліджувані речовини по різному сорбуються ґрунтом. За середніми значеннями константи сорбції  $K_{oc}$  (табл. 3) дикамба належить до дуже мобільних пестицидів (I клас), нікосульфурон – до мобільних (II клас), азоксистробін та дифлуфензопір – до помірно-мобільних (III клас), пікоксистробін, дифеноконазол та піметрозин – до маломобільних (IV клас), піраклостробін – до немобільних (V).

Водночас прогноз забруднення ґрунтових вод лише за  $K_{oc}$  не можна вважати остаточним, оскільки потенційна небезпека підвищується за тривалої персистентності речовини у ґрунті, її високій розчинності у воді та значній гідролітичній стабільності. Тому оцінку ймовірності забруднення підземних та поверхневих вод досліджуваними д.р. було проведено за GUS та LEACH.

Встановлено (табл. 3), що в ґрунтово-кліматичних умовах України існує висока ймовірність вимивання в ґрунтові води

ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ  
ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

Таблиця 2

Стабільність у ґрунті та екоотоксикологічна небезпечність досліджуваних пестицидів

Клас пестицидів	Діюча речовина, вид обробки*	DT <sub>50</sub> <sup>1</sup> , доба			Класифікація		DT <sub>50</sub> <sup>2</sup> , доба	Норма витрат и (N), кг/га	DL <sub>50</sub> , мг/кг	Екоотоксикологічна небезпека	
		M±m	Максимальне	M±m	ДСанПН середнє/максимальне	ІУРАС середнє/максимальне				Екотокс** (E), у.о.	Ранг
Стробілуринові фунгіциди	Азоксистробін, I	25,7±1,7	28,8	22,4±3,4	III/III	III/III	180,7 (120,9-261,9)	0,125	5000	1,03×10 <sup>-4</sup>	VII
	Азоксистробін, II	19,0±6,7	31,9		III/II	III/II				1,14×10 <sup>-4</sup>	
Стробілуринові фунгіциди	Піраклостробін, II	8,3±1,2	10,5	8,3±1,2	IV/IV	III/III	32 (8-55)	0,15	5000	4,5×10 <sup>-5</sup>	IV
	Пікоксистробін, I	8,8±0,7	10,0	9,1±0,9	IV/IV	III/III	19,3 (2,6-37,0)	0,25	5000	7,14×10 <sup>-5</sup>	V
Сульфонілсечовини	Пікоксистробін, II	9,4±1,8	12,4		IV/III	III/III				8,86×10 <sup>-5</sup>	
	Нікосульфурон, I	13,9±2,6	19,0	13,9±2,6	III/III	III/III	19,3 (8,9-63,3)	0,04	5000	2,17×10 <sup>-5</sup>	III
Триазоли	Дифеноконазол, I	38,5±2,1	42,2	29,1±5,6	II/II	II/II	85 (20-265)	0,125	1453	5,19×10 <sup>-4</sup>	VIII
	Дифеноконазол, II	19,7±8,1	35,9		III/II	III/II				4,41×10 <sup>-4</sup>	
Похідні бензойної кислоти	Дикамба, I	4,3±0,9	5,8	4,3±0,9	IV/IV	III/III	3,9 (3,2-4,9)	0,1696	1581	8,89×10 <sup>-5</sup>	VI
	Дифлуфензолір, I	3,4±0,5	4,4	3,4±0,5	IV/IV	III/III	4,5 (3-6)	0,0680	5000	8,55×10 <sup>-6</sup>	I
Семікарбазони	Піметрозин, I	27,2±3,3	32,0	27,2±3,3	III/II	III/II	22,6 (3,81-183)	0,0125	5820	9,82×10 <sup>-6</sup>	II

Примітки: 1. DT<sub>50</sub><sup>1</sup> – результати власних досліджень; 2. DT<sub>50</sub><sup>2</sup> – дані досліджень в країнах ЄС [9]; 3. \* I – штангова обробка; II – авіаційна обробка; 4. \*\* Екотокс розраховано, виходячи з максимального значення DT<sub>50</sub><sup>1</sup>.

**ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ  
ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ**

Таблиця 3

Мобільність досліджуваних пестицидів у ґрунті

Клас пестицидів	Діюча речовина	DT <sub>50</sub> <sup>1</sup> , доба		K <sub>oc</sub> <sup>2</sup> , мл/г		S <sub>w</sub> <sup>2</sup> , мг/л	GUS <sup>1</sup>			GUS <sup>2</sup>		LEACH <sup>1</sup>	
		Середнє	Максимальне	Значення	Клас середнє/мінімальне		Середнє	Максимальне	Клас середнє/максимальне	Значення	Клас	Середнє	Максимальне
Стробілуринові фунгіциди	Азоксистробін I	25,7	28,8	423	207	6,7	1,93	2,45	IV/III	2,65	III	0,41	0,93
	II	19,0	31,9				1,75	2,52	IV/III			0,30	1,03
	M±m	22,4	31,9				1,85	2,52	IV/III			0,35	1,03
Сульфонілсечовини	Нікосульфурон	8,3	10,5	9315	4240	1,9	0,03	0,38	VI/V	0,06	VI	0,002	0,005
	Дифеноконазол I	8,8	10,0				0,99	1,12	V/IV			0,03	0,04
	II	9,4	12,4	898	750	3,1	1,02	1,22	IV/IV	1,45	IV	0,03	0,05
Триазоли	M±m	9,1	12,4				1,01	1,22	IV/IV			0,03	0,05
	Нікосульфурон	13,9	19,0	21	7,9	7500	3,06	3,97	III/II	3,25	II	4964	18037
	Дифеноконазол I	38,5	42,2				0,67	2,28	V/III			0,15	1,58
Похідні бензойної кислоти	II	19,7	35,9	3760	400	15,0	0,54	2,18	V/III	0,90	V	0,08	1,35
	M±m	29,1	42,2				0,61	2,28	V/III			0,12	1,58
	Дикамба	4,3	5,8	12,36	3,45	250000	1,84	2,64	IV/III	1,75	IV	86974	420289
Семікарбазони	Дифлуфензопір	3,4	4,4	87	18	5850	1,10	1,76	IV/IV	2,36	III	229	1430
Піридинові азометини	Піметрозин	27,2	32,0	1049	246	270	1,41	2,42	IV/III	0,65	V	7	35

Примітки: <sup>1</sup> – результати власних досліджень; <sup>2</sup> – дані, наведені в [9].

## ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

лише нікосульфурону (середня величина GUS становить 3,06, максимальна – 3,97, II клас). За середніми значеннями GUS можливість вимивання азоксистробіну, пікоксистробіну, дикамби, дифлуфензопіру та піметрозину є низькою – IV клас; дифенокназолу – дуже низькою (V клас), піраклостробіну – надзвичайно низькою (VI клас). За найгірших умов можливість вимивання азоксистробіну, дифенокназолу, дикамби і піметрозину є поміжною (III клас).

Результати, які отримані нами стосовно ймовірності забруднення підземних вод досліджуваними пестицидами, або збігаються з оцінкою інших фахівців (нікосульфурон, пікоксистробін), або свідчать про меншу небезпеку забруднення підземних вод в ґрунтово-кліматичних умовах України (дифлуфензопір) (табл. 3). Виняток становлять піметрозин, який в умовах України має від низької до помірної (III–IV клас), а не дуже низьку (V клас), можливість вимивання, та дифенокназол і дикамба, які за агравованих умов мають помірну (III клас), а не дуже низьку та низьку можливість вимивання відповідно.

Оцінюючи потенційне вимивання за показником LEACH, встановлено: нікосульфурону, дикамби, дифлуфензопіру та піметрозину притаманний високий ризик вимивання в ґрунтові та поверхневі води (I клас). Це пов'язано, в першу чергу, з високою розчинністю ( $S_w$ ) досліджуваних речовин у воді (табл. 3). Решті д.р. – азоксистробіну, піраклостробіну, пікоксистробіну та дифенокназолу, притаманний низький ризик забруднення (III клас), що пов'язано з низькою розчинністю у воді порівняно з такою для вищеперерахованих пестицидів.

Таким чином, серед досліджуваних пестицидів найменшу ймовірність міграції у підземні води в ґрунтово-кліматичних умовах України мають стробілуринові фунгіциди. Так, піраклостробін та пікоксистробін вирізняються малою мобільністю за  $K_{oc}$ , низькою можливістю вимивання у ґрунтові води за GUS та низьким ризиком забруднення підземних і поверхневих вод за LEACH; азоксистробін – помірно мобільний, з низькою/поміжною можливістю вимивання та низьким ризиком забруднення підземних і поверхневих вод за  $K_{oc}$ , GUS та LEACH відповідно.

Найбільшу ймовірність міграції у системі «ґрунт – вода» серед досліджуваних пестицидів мають гербіциди нікосульфурон та дикамба, які є дуже мобільними за  $K_{oc}$ , мають високий ризик забруднення підземних і поверхневих вод за LEACH, а нікосульфурон ще й високу можливість вимивання за GUS. Одержані нами дані щодо оцінки міграційної здатності азоксистробіну, піраклостробіну, нікосульфурону та дифенокназолу збігаються з результатами досліджень, які були проведені в інші вегетаційні сезони при застосуванні інших препаративних форм для захисту інших сільськогосподарських культур [12, 13].

Слід підкреслити, що усі 3 застосовані нами критерії дозволили оцінити ризик потрапляння досліджуваних пестицидів у ґрунтові води, але жодний з них не дав відповідь на питання, наскільки це небезпечно для здоров'я людини. Саме тому на наступному етапі було застосовано методику розрахунку інтегрального вектора небезпечності (R) [10] та інтегрального показника небезпечності при потраплянні пестицидів у воду (ІПНВ) [11]. При цьому, спираючись на принцип агравації – один з ключових принципів гігієнічної регламентації та оцінки потенційно небезпечних чинників навколишнього середовища, для розрахунку R та ІПНВ використали максимальні значення GUS та LEACH, що були отримані на попередньому етапі дослідження для екстремальних ґрунтово-кліматичних умов України, в яких досліджувані речовини продемонстрували найбільшу стабільність (максимальні значення  $DT_{50}$ ) при найменшій сорбційній здатності (мінімальні значення  $K_{oc}$ ).

Встановлено, що за даними [9] усі досліджувані пестициди, окрім дифлуфензопіру та пікоксистробіну, гідролітично стабільні та у стерильних буферних розчинах з рН 7 при 20 °C майже не руйнуються впродовж 30 діб (табл. 4). За гідролітичною стабільністю рівень небезпечності усіх досліджуваних пестицидів, окрім дифлуфензопіру та пікоксистробіну, високий [10].

Згідно з [10] за індексом GUS рівень небезпечності пікоксистробіну, піраклостробіну та дифлуфензопіру низький, нікосульфурону – дуже високий, азоксистробіну, дифенокназолу, дикамби та піметрозину – середній (табл. 4).

**ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ**  
**ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ**

Таблиця 4  
Оцінка небезпечності для людини забруднення підземних та поверхневих вод внаслідок міграції пестицидів з ґрунту

Речовина	GUS**		LEACH***		$\tau_{50}$ у воді*, доба			$Z_{\text{biol.ef.}}^{**}$		ДДД***, мг/кг		Інтегральний вектор небезпечності		ІННВ підземні/поверх неві	
	GUS	оцінка, бали	LEACH	оцінка, бали	$\tau_{50}^1$	$\tau_{50}^2$	оцінка, бали *** 1/2	$Z_{\text{biol.ef.}}$	оцінка, бали	ДДД	оцінка, бали	R	рівень небезпечності	оцінка, бали	клас
Азоксистробін	2,52	50	1,03	4	> 30	6,1	80	250	50	0,03	1	106,8	високий	9/7	1Б/2
Піраклостробін	0,38	30	0,005	1	> 30	2,0	80	1667	80	0,03	1	117,0	високий	6/3	3/4
Пікоксистробін	1,22	30	0,05	2	24	7,5	30	410	50	0,01	2	65,6	середній	7/6	2/3
Нікосульфурон	3,97	100	18037	4	> 30	65	80	34	30	2,0	1	131,5	високий	9/9	1Б/1Б
Дифеноконазол	2,28	50	1,58	4	> 30	3,0	80	40	30	0,002	4	99,0	високий	12/9	1А/1Б
Дикамба	2,64	50	420289	4	> 30	40	80	63	30	0,004	3	99,0	високий	11/11	1А/1А
Дифлуфензопір	1,76	30	1430	4	24	-	30	192	50	0,04	1	65,6	середній	8/-	2/-
Піметрозин	2,42	50	35	4	> 30	6,0	80	1572	80	0,003	3	123,7	високий	11/9	1А/1Б

Примітки: <sup>1</sup> \* – значення показників наведені згідно з [9]; <sup>2</sup> \*\* – оцінка здійснена згідно з [10]; <sup>3</sup> \*\*\* – оцінка здійснена згідно з [11]; <sup>4</sup> <sup>1</sup> – гідроліз при рН 7 (міграція у підземні води); <sup>5</sup> <sup>2</sup> – водна фаза системи «вода–осад» (міграція у поверхневі водойми).



## ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

Досліджувані пестициди малотоксичні при одноразовому введенні у шлунок і, згідно з гігієнічною класифікацією пестицидів за ступенем небезпечності (ДСанПіН 8.8.1.002-98), за значенням  $LD_{50}$  при пероральному надходженні (табл. 2) є малонебезпечними. В той же час за зоною біологічної дії піраклостробін і піметрозин – високонебезпечні, азоксистробін, пікоксистробін і дифлуфензопір – середньонебезпечні, і лише нікосульфурон, дифеноконазол та дикамба – малонебезпечні (табл. 4).

Інтегральний вектор небезпечності (R) досліджуваних пестицидів (табл. 4) зменшується у ряду: нікосульфурон → піметрозин → піраклостробін → азоксистробін → дифеноконазол, дикамба → пікоксистробін, дифлуфензопір та згідно з оціночною шкалою, запропонованою в [10], свідчить про високий рівень небезпечності (окрім пікоксистробіну та дифлуфензопіру, для яких він середній) для здоров'я населення потенційного забруднення підземних вод внаслідок вертикальної міграції з ґрунту.

Інтегральний показник небезпечності (ІПНВ) при потраплянні досліджуваних пестицидів до підземних вод (табл. 4) зменшується у ряду: дифеноконазол, дикамба, піметрозин (надзвичайно небезпечні) → азоксистробін, нікосульфурон (високо небезпечні) → дифлуфензопір, пікоксистробін (небезпечні) → піраклостробін (помірно небезпечний) [11]. ІПНВ при потраплянні більшості досліджуваних пестицидів до поверхневих водойм нижчий, ніж до підземних, оскільки їх зникнення з водної фази системи «вода – осад» відбувається швидше, ніж руйнація внаслідок гідролізу у буферному розчині з  $pH=7$ . ІПНВ при надходженні у поверхневі води зменшується у ряду: дикамба, (надзвичайно небезпечний) → дифеноконазол, нікосульфурон, піметрозин (високо небезпечні) → азоксистробін (небезпечний) → пікоксистробін (помірно небезпечний) → піраклостробін (мало небезпечний). Отримані нами дані щодо оцінки інтегрального показнику небезпечності (ІПНВ) при потраплянні у воду азоксистробіну та піраклостробіну добре кореспондуються з результатами раніше проведених досліджень [12].

Порівняльний аналіз результатів, отриманих на підставі обох методик з інтегральної оцінки небезпечності для здоров'я населення забруднення підземних та поверхневих вод внаслідок міграції з ґрунту, свідчить, що серед досліджуваних пестицидів найменш небезпечними є пікоксистробін та дифлуфензопір, а найбільш небезпечними – дикамба, дифеноконазол та піметрозин. У той же час оцінки за обома методиками не завжди однастайні. Так, рівень небезпечності для населення забруднення підземних вод піраклостробіном за інтегральним вектором R високий, а за показником ІПНВ піраклостробін помірно небезпечний при забрудненні підземних вод та мало небезпечний при забрудненні поверхневих водойм. Крім того, жодна з методик не враховує норми витрат та кратність використання пестициду, не передбачає визначення можливої концентрації сполуки у підземних та поверхневих водах, а тому не дозволяє прогнозувати та оцінити можливе добове надходження пестициду в організм людини у разі забруднення джерел водопостачання.

### Висновки

1. Встановлено, що усі досліджувані речовини за стабільністю у ґрунтах України належать до помірно (ІІІ клас) або мало (ІV клас) небезпечних пестицидів, і лише піметрозин за максимальними значеннями періоду напівруйнування – до небезпечних (ІІ клас). Серед усіх досліджуваних пестицидів найдовше персистує в ґрунті представник піридинових азометинів піметрозин; найшвидше зникає з ґрунту представник семікарбазонів дифлуфензопір.

2. Визначили, що екотоксикологічна небезпечність досліджуваних пестицидів для наземних біоценозів України коливається в межах від  $8,55 \times 10^{-6}$  до  $5,19 \times 10^{-4}$  та є на 4–5 порядків нижчою, ніж екотоксичність ДДТ.

3. Серед досліджуваних пестицидів найменшу імовірність міграції у підземні води в ґрунтово-кліматичних умовах України мають стробілуринові фунгіциди, серед яких піраклостробін та пікоксистробін вирізняються малою мобільністю за  $K_{oc}$ , низькою можливістю вимивання у ґрунтові води за GUS та низьким ризиком забруднення підземних і поверхневих вод

## ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

за LEACH; азоксистробін — помірно мобільний, з низькою/помірною можливістю вимивання та низьким ризиком забруднення підземних і поверхневих вод за  $K_{oc}$ , GUS та LEACH відповідно. Найбільшу імовірність міграції у системі «грунт — вода» мають гербіциди нікосульфурон та дикамба, які є дуже мобільними за  $K_{oc}$ , мають високий ризик забруднення підземних і поверхневих вод за LEACH, а нікосульфурон ще й високу можливість вимивання за GUS.

4. Встановлено, що за інтегральними оцінками небезпечності для людини забруднення підземних та поверхневих вод найменш небезпечними серед досліджуваних пестицидів є пікоксистробін та дифлуфензопір (середній рівень небезпечності за інтегральним вектором R, небезпечні та помірно небезпечні за ІПНВ), найбільш

небезпечними — дикамба, дифенокназол та піметрозин (високий рівень небезпечності за інтегральним вектором R, надзвичайно та високо небезпечні за ІПНВ).

5. Оцінки небезпечності для людини забруднення підземних та поверхневих вод внаслідок міграції пестициду з ґрунту за різними методиками не завжди однакові та доповнюють одна одну.

6. При захисті олійних культур застосування препаратів на основі дикамби, дифенокназолу, піметрозу та нікосульфурону на територіях з ґрунтами легкого механічного складу, високим стоянням ґрунтових вод та близьким розташуванням поверхневих водійм необхідно обмежувати. Перевагу слід надавати пестицидам з найменшим ризиком забруднення ґрунту, підземних та поверхневих водійм — пікоксистробіну, дифлуфензопіру, піраклостробіну.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Ибрагимов Э.Э. Оценка экологической опасности остаточных количеств пестицидов широко применяемых в земледелии Крыма / Э.Э. Ибрагимов // Культура народов Причерноморья. — 2005. — № 73. — С. 151–155.
2. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ № 4263-87. — [Утв. 13.03.87]. — К.: М-во здравоохранения СССР, 1988. — 210 с.
3. 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.
4. NPIC: National Pesticide Information Center. — [Електронний ресурс]. — OSU Extension Pesticide Properties Database. — Режим доступу: <http://npic.orst.edu/ingred/ppdmmove.htm>. — Назва з екрану.
5. Мельников Н.Н. К вопросу о загрязнении почвы хлорорганическими соединениями / Н.Н. Мельников. — Агрохимия. — 1996. — № 10. — С. 72–74.
6. Agricultural Substances Databases Agriculture & Environment Research Unit. — [Електронний ресурс]. — University of Hertfordshire. — Режим доступу: [http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/docs/Background\\_and\\_Support.pdf](http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/docs/Background_and_Support.pdf). — Назва з екрану.
7. Gustafson D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability // Environmental Toxicology and Chemistry. — 1989. — № 8. — Р. 339–357.
8. Claudia A. Spadotto. Screening method for assessing pesticide leaching potential // Pesticidas: R. Ecotoxicol. — Curitiba. — 2002. — V. 12. — P. 69–78.
9. PPDB: Pesticide Properties Data Base. — [Електронний ресурс]. — IUPAC. — Режим доступу: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm> — Назва з екрану.
10. Индикаторные критерии и прогноз опасности загрязнения подземных вод гербицидами на основе эфирных кислот / Сергеев С.Г. [и др.] // Современные проблемы токсикологии. — 2010. — № 2–3. — С. 76–79.
11. Пат. 105428 Україна, МПКА61В 10/00. Спосіб прогнозування негативного впливу на здоров'я населення пестицидів при їх потраплянні в організм з водою / Антоненко А.М., Вавріневич О.П., Коршун М.М., Омельчук С.Т., Бардов В.Г.; власник Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. - № у 2015 06527; заявл. 03.07.2015; опубл. 25.03.2016, Бюл. № 6.
12. Antonenko A. Prediction of pesticide risks to human health by drinking water extracted from underground sources / A. Antonenko, O. Vavrinevych, S. Omelchuk, M. Korshun // Georgian Medical News. — 2015. — № 7–8 (244-245). — P. 99–106.
13. Predicting of risks of groundwater and surface water pollution with different classes of herbicides in soil in Eastern Europe climate conditions / M. Korshun, O. Dema, O. Kucherenko [et al.] // Georgian Medical News. — 2016. — № 11 (260). — P. 86–90.

### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОПАСНОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУР В ПОЧВЕННО-КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ УКРАИНЫ

Т.В. Рудая, М.М. Коршун

Институт гигиены и экологии

Национального медицинского университета имени А.А. Богомольца

**РЕЗЮМЕ.** Пестициды, депонируясь в почве, обладают способностью попадать в подземные и поверхностные воды с последующим их загрязнением.

## ОРИГІНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОКСИКОЛОГІЯ ПЕСТИЦИДІВ

**Целью исследования** была гигиеническая оценка опасности загрязнения почвы и грунтовых вод современными пестицидами из разных химических классов, применяемых в системах химической защиты масличных культур.

**Материалы и методы.** Проведены натурные исследования по изучению динамики остаточных количеств исследуемых пестицидов в почве при их применении наземным и авиационным способами; определены периоды полураспада ( $DT_{50}$ ) исследуемых действующих веществ (д.в.) в почве методом математического моделирования; оценена вероятность миграции исследуемых д.в. в подземные воды по константе сорбции органическим углеродом ( $K_{oc}$ ), индексу потенциального вымывания ( $GUS$ ) и индексу потенциального загрязнения грунтовых и речных вод ( $LEACH$ ); был использован интегральный вектор опасности загрязнения грунтовых вод ( $R$ ) и интегральный показатель опасности при попадании пестицидов в воду (ИПОВ) для оценки возможности негативного их влияния на здоровье человека.

**Результаты.** Установлено, что все исследуемые д.в. за стабильностью в почвах Украины относятся к умеренно (III класс) или мало (IV класс) опасным пестицидам (кроме пиметрозина, который за максимальными значениями  $DT_{50}$  относится к опасным – II класс). Наименьшую вероятность миграции в подземные воды имеют стробилуриновые фунгициды; наибольшую – гербициды никосульфурон и дикамба. Пикоксистробин и дифлуфензопир имеют средний уровень опасности по интегральному вектору  $R$ , опасные и умеренноопасные по ИПОВ; дикамба, дифеноконазол и пиметрозин имеют высокий уровень опасности по интегральному вектору  $R$ , чрезвычайно и высокоопасные по ИПОВ. Оценки опасности для человека загрязнения подземных и поверхностных вод в результате миграции пестицида из почвы, полученные по разным методикам, не всегда сопоставимы и дополняют друг друга. Для защиты масличных культур предпочтение следует отдавать пестицидам с наименьшим риском загрязнения почвы, подземных и поверхностных водоемов, а именно, пикоксистробину, дифлуфензопиру и пираклостробину.

**Ключевые слова:** фунгициды, гербициды, инсектициды, почва, подземные воды, оценка опасности

### PREDICTION OF HAZARD FOR SOIL AND GROUNDWATER CONTAMINATION WITH DIFFERENT CLASSES OF PESTICIDES INTENDED TO PROTECT OIL CROPS IN SOIL AND CLIMATIC CONDITIONS OF UKRAINE

T.V. Ruda, M.M. Korshun

Institute of Hygiene and Ecology Bogomolets National Medical University, Kyiv, Ukraine

**ABSTRACT.** Depositing in soil, pesticides are able to enter ground- and surface water with their subsequent contamination.

**The study aimed** to perform hygienic assessment of soil and groundwater pollution with different chemical classes of pesticides used for chemical protection of oil crops.

**Materials and Methods.** Field survey was carried out to study migration dynamics of pesticides residual amounts in soil, which were applied by above-ground and aerial methods. Half-life period ( $DT_{50}$ ) was measured for the studied active substances (a.s.) in soil using mathematical modelling; migration probability was assessed into groundwater using the organic carbon sorption constant ( $K_{oc}$ ), leaching potential index or Groundwater ubiquity score ( $GUS$ ) and potential contamination index for ground- and river water ( $LEACH$ ). Integral vector of the groundwater contamination hazard ( $R$ ) and integral groundwater contamination index for pesticides (IGCHI) were used to assess the possible their negative impact on human health.

**Results.** It was found that all studied a.s. were rated to moderately (III class) or low (IV class) hazardous pesticides by their stability in soil of Ukraine (except pymetrozine, which was rated to hazardous (II class) pesticide by its maximum  $DT_{50}$ ). Strobilurin fungicides had the least migration probability into groundwater while nicosulfuron and dicamba herbicides – the highest one. Picoxystrobin and diflufenzopyr had the average hazard level by integral vector  $R$ ; they were hazardous and moderately hazardous by IGCHI. Dicamba, difenoconazole and pymetrozine had the high hazard level by integral vector  $R$ ; they were extra- and highly hazardous by IGCHI. Hazard assessment for the ground- and surface water contamination due to pesticide migration from soil was not the same by different procedures, they complemented each other. To protect oil-bearing crops, preference should be given to pesticides with the least contamination hazard for soil, groundwater and surface watercourses, namely: picoxystrobin, diflufenzopyr and pyraclostrobin.

**Key words:** fungicides, herbicides, insecticides, soil, underwater, hazard assessment.

Надійшла до редакції 3.04.2017 р.