

ИНДИКАТОРНЫЕ КРИТЕРИИ И ПРОГНОЗ ОПАСНОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ГЕРБИЦИДАМИ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ КИСЛОТ

С.Г. Сергеев, к.мед.н., А.П. Гринько, к.хим.н.,
И.В. Лепешкин, к.мед.н., Н.В. Колонтаева

Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя, г. Киев

РЕЗЮМЕ. Запропоновано метод прогнозу небезпечності забруднення підземних вод гербицидами — ефірами кислот і оцінки можливості їх негативного впливу на здоров'я людини. Метод ґрунтується на розрахунку та оцінці єдиного числового значення показників можливості міграції речовин із ґрунту в підземні води (індекс GUS), тривалості забруднення води (напівперіод гідролізу), токсичності та кумулятивності (зона біологічної дії). Показана залежність небезпечності забруднення підземних вод гербицидами від величини наведених показників. Метод має індикаторне значення та може служити основою для наступної оцінки ризику і попередження забруднення підземних вод пестицидами різного призначення.

Ключові слова: підземні води, забруднення, гербициди, метод прогнозу небезпечності.

РЕЗЮМЕ. Предложен метод прогноза опасности загрязнения подземных вод гербицидами — эфирами кислот и оценки возможности их негативного воздействия на здоровье человека. Метод основан на расчете и оценке общего числового значения показателей возможности миграции веществ из почвы в подземные воды (индекс GUS), длительности загрязнения воды (полупериод гидролиза), токсичности и кумулятивности (зона биологического действия). Показана зависимость опасности загрязнения подземных вод гербицидами от величины указанных показателей. Метод имеет индикаторное значение и может служить основой для последующей оценки риска и предупреждения загрязнения подземных вод пестицидами различного назначения.

Ключевые слова: подземные воды, загрязнение, гербициды, метод прогноза опасности.

SUMMARY. The method of prognosis of hazard groundwater contamination by acid's ester herbicides and estimation of their possibility of negative influence on a human health is offered. Method is based on a calculation and estimation of single factor of next indices: substances migration possibility from soil into groundwater (GUS index), duration of water contamination (aqueous hydrolysis half-life), toxicity and cumulative effect (zone of biological action). Dependence of herbicides hazard groundwater contamination from indices indicated above is shown. Method has an indicator significance and can be used as basis for subsequent risk assessment and prevention groundwater contamination by different purpose pesticides.

Key words: groundwater, contamination, herbicides, method of prognosis of hazard.

В Украине широко применяется ряд эффективных гербицидов на основе сложных эфиров ароматических кислот (далее — эфиров кислот) [1]. Существенное преимущество этих веществ связано с общим свойством: эфиры кислот быстрее, чем соли проникают через кутикулярные мембраны листьев сорняков, а после гидролиза эфира растворимая в воде кислота оказывает системный гербицидный эффект. Поступившие в почву эфиры кислот также подвергаются гидролизу [2]. Следствием такого превращения является изменение физико-химических свойств исходных действующих веществ гербицидов, что, в свою очередь, может изменять их токсичность, способность мигрировать и накапливаться в объектах окружающей среды, в т.ч. в подземных водах.

Анализ результатов токсиколого-гигиенической оценки пестицидов и гербицидов свидетельствует о том, что опасность для здоровья человека определяется токсичностью вещества, которое может поступать в организм с загрязненной водой, а опас-

ность загрязнения подземных вод — параметрами стойкости в почве, миграции из почвы в воду и стойкости в воде.

Из этого следует, что характеристика возможности загрязнения подземных вод гербицидами и опасности их воздействия на человека может быть достаточно полной, если будут учтены показатели стойкости и миграции в системе почва-вода и токсичности для млекопитающих.

В связи с изложенным, актуальным является интегральный прогноз опасности загрязнения подземных вод гербицидами на основе приведенных показателей.

Цель работы состояла в разработке метода прогноза опасности загрязнения подземных вод гербицидами и оценки возможности их негативного воздействия на здоровье человека.

Материалы и методы исследований

Объектом исследования были показатели миграции из почвы в подземные воды (GUS, показатель возможности присутствия в подземных водах), длительности загрязнения воды (полупериод гидролиза),

токсичности и кумулятивности (зона биологического действия), которые характеризуют возможность загрязнения подземных вод пестицидами и опасность для человека.

Предметом исследования была информация из [3] о гербицидах — эфирах кислот, относящихся к химическим группам гидроксibenзонитрилов (иоксинила октаноат) и арилоксифеноксипропионатом (хизалофоп-п-этил и галоксифоп-Р-метилловый эфир), а также их основных метаболитах, образующихся в почве (табл. 1).

В качестве показателя возможности миграции из почвы в подземные воды использовали индекс GUS (Groundwater Ubiquity Score) [4], который характеризует химический потенциал вещества к выщелачиванию (вымыванию) в подземные воды. Показатель объединяет меру стойкости вещества в почве и меру сродства вещества к поглощению органическим углеродом почвенных частиц, имеет индикаторное значение, поскольку не учитывает конкретные условия среды. GUS рассчитывается по формуле:

Таблица 1

Исходные действующие вещества гербицидов — эфиров кислот и их основные метаболиты [3]

№	Наименование исходного вещества	Метаболит		
		Наименование	Среда формирования	Максимальная доля от количества внесенного исходного вещества
1	Иоксинила октаноат	иоксинил	почва	0,526
2	Хизалофоп-п-этил	хизалофоп	почва	0,838
3	Галоксифоп-Р-метилловый эфир	галоксифоп-Р	почва	0,91
		3-хлор-5-трифторметил-пиридин-2-ол	почва	0,72

$GUS = \log(DT_{50}) \times (4 - \log(Koc))$, (1)
где: DT_{50} — полупериод деградации в почве, сут., представляет среднее значение по результатам лабораторных и полевых исследований в аэробных условиях; Koc (organic-carbon sorption constant) — константа сорбции органическим углеродом.

При оценке индекса GUS за основу была принята классификация [4]: более 2,8 — есть вероятность выщелачивания пестицида; от 2,8 до 1,8 — промежуточное положение; менее 1,8 — выщелачивание пестицида маловероятно.

В качестве показателя длительности загрязнения воды веществом использовали полупериод гидроли-

за — степень химического разложения, вызванного водой при pH 7, выраженный как DT_{50} , сут. Возможность изменения стабильности вещества от pH воды не учитывали.

Полупериод гидролиза, сут., оценивали по классификации, представленной в [3]: более 30 — пестицид нестойкий; от 30 до 100 — средне стойкий; от 100 до 365 — стойкий; более 365 — очень стойкий.

Значения названных показателей для гербицидов-эфиров кислот и их основных метаболитов приведены в табл. 2.

После поступления в почву эфиры кислот подвергаются трансформации, их основным метаболитом

является кислотная форма (табл.1) [2, 5]. Аналогичный метаболизм присущ эфирам кислот и в организме млекопитающих [5]. В качестве показателя, характеризующего токсичность и кумулятивность исходной молекулы и основного метаболита, использовали зону биологического действия, $Z_{\text{biol.ef.}}$, которая рассчитана по формуле [6]:

$$Z_{\text{biol.ef.}} = LD_{50}/Lim_{\text{ch}}, (2)$$

где: LD_{50} — среднесмертельная доза при введении в желудок, мг/кг, характеризует токсичность эфира кислоты (в пересчете на кислоту) при однократном воздействии; Lim_{ch} — порог хронического действия при пероральном поступлении, мг/кг, характеризует токсичность при многократном воздействии кислоты и продуктов ее метаболизма. Исходные дозы и величины $Z_{\text{biol.ef.}}$ представлены в табл. 3.

Использована классификация кумулятивности веществ по зоне биологического действия при энтеральном введении [7].

Для прогноза возможности загрязнения подземных вод гербицидами и их негативного воздействия на здоровье человека использовали бальную систему оценки выбранных показателей и принцип установления интегрального вектора опасности [11].

Результаты и их обсуждение

Величины показателей возможности миграции гербицидов из почвы в подземные воды (GUS), полупериода гидролиза в воде (DT_{50}) и зоны биологического действия ($Z_{\text{biol.ef.}}$) были разделены на четыре уровня опасности. Каждому уровню опасности присвоены следующие значения в баллах: низкий — 30, средний — 50, высокий — 80, очень высокий — 100.

Шкала оценки величин показателей опасности загрязнения подземных вод и токсичности гербицидов представлена в табл. 4.

Интегральный вектор опасности R рассчитывали по формуле:

$$R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, (3)$$

где x — GUS , y — DT_{50} , z — $Z_{\text{biol.ef.}}$, выраженные в баллах.

Шкала оценки величины интегрального вектора опасности загрязнения подземных вод гербицидами представлена в табл. 5.

С использованием исходных параметров (табл. 2 и 3) и шкалы оцен-

Таблица 2

Параметры миграции и стойкости гербицидов-эфиров кислот и их основных метаболитов [3]

№	Наименование исходного вещества и метаболита	Индекс GUS	Полупериод гидролиза DT_{50} , сут
1	иоксинила октаноат	1,54	6
	иоксинил	1,21	> 365
2	хизалофоп-п-этил	0,22	112
	хизалофоп	2,32	> 365
3	галоксифоп-Р-метилловый эфир	-0,65	43
	галоксифоп-Р	2,03	> 365
	3-хлор-5-трифторметил-пиридин-2-ол	6,05	> 365

Таблица 3

Параметры токсичности действующих веществ гербицидов-эфиров кислот для крыс

№	Наименование действующего вещества	LD_{50} при введении в желудок, мг/кг		Lim_{ch} по лимитирующему эффекту, мг/кг	$Z_{\text{biol.ef.}}$
		эфир [3]	эфир в пересчете на кислоту		
1	Иоксинила октаноат	165	120	1,5 [8]	80
2	Хизалофоп-п-этил	1182	1094	3,7 [9]	296
3	Галоксифоп-Р-метилловый эфир	300	290	0,05 [10]	5770

Таблица 4

Шкала оценки величин показателей опасности загрязнения подземных вод и токсичности гербицидов

Наименование показателя	Уровень опасности (баллы)			
	низкий (30)	средний (50)	высокий (80)	очень высокий (100)
GUS	до 1,8	1,81-2,8	2,81-3,8	> 3,8
DT ₅₀ , сут.	до 30	31 — 100	101 — 365	> 365
Z _{biol.ef.}	до 100	101- 1000	1001-10 000	10 001-100 000

Таблица 5

Шкала оценки величины интегрального вектора опасности загрязнения подземных вод гербицидами

Наименование показателя	Уровень опасности			
	низкий	средний	высокий	очень высокий
Интегральный вектор опасности R	до 52,0	52,1-86,6	86,7-138,6	>138,6

Таблица 6

Величины исходных показателей, интегральных векторов и оценка уровней опасности загрязнения подземных вод гербицидами

№	Наименование исходного вещества и метаболита	Значения показателей, баллы				Уровень опасности загрязнения подземных вод
		GUS	DT ₅₀	Z _{biol.ef.}	R	
1	Иоксинил октаноат	30	30	30	51,9	низкий
	Иоксинил	30	100	30	108,6	высокий
2	Хизалофоп-п-этил	30	80	50	98,99	высокий
	Хизалофоп	50	100	50	122,5	высокий
3	Галоксифоп-Р-метиловый эфир	30	50	80	99	высокий
	Галоксифоп-Р	50	100	80	137,48	высокий
	3-хлор-5-трифторметил-пиридин-2-ол	100	100	80	162,48	очень высокий

ки (табл. 4) величины показателей выражали в баллах, затем рассчитывали интегральные векторы опасности загрязнения подземных вод гербицидами. Величины интегральных векторов оценивали по предложенной шкале (табл. 5). Результаты представлены в табл. 6.

Как следует из представленных результатов (табл. 6), значения интегральных векторов опасности загрязнения подземных вод гербицидами возрастают пропорционально зоне их биологического действия, а также при трансформации эфиров кислот в кислоты. При этом в результате трансформации иоксинила октаноата в иоксинил опасность последнего возрастает только в связи с увеличением полупериода гидролиза в воде, миграционный компонент опасности иоксинила октаноата и иоксинила остается неизменным, а при трансформации хизалофоп-п-этила в хизалофоп и галоксифоп-Р-метилового эфира в га-

локсифоп-Р и далее в 3-хлор-5-трифторметил-пиридин-2-ол опасность возрастает в связи с увеличением возможности миграции основных метаболитов из почвы в подземные воды и увеличением полупериода их гидролиза в воде.

Очевидно, что опасными в плане загрязнения подземных вод можно признать те вещества, которые имеют наибольшие значения интегрального вектора опасности и при этом сочетают высокие уровни показателей миграции из почвы, стойкости в воде и биологической активности (50 баллов и выше) по шкале оценки величин показателей опасности загрязнения подземных вод и токсичности (табл. 4).

В рассматриваемом ряду наибольшую опасность загрязнения подземных вод представляет галоксифоп-Р и 3-хлор-5-трифторметил-пиридин-2-ол. Эти вещества имеют наивысшие баллы показателей возможности миграции из почвы в под-

земные воды, полупериода гидролиза в воде и зоны биологического действия (табл. 6).

Такая оценка согласуется с решением Комиссии Европейского Союза 2007/437/ЕС от 19.06.2007, в соответствии с которой галоксифоп-Р не включен в Дополнение I к Директиве 91/414/ЕЕС. Причиной прекращения регистрации галоксифоп-Р была информация о том, что использование данного вещества приводит к появлению стойких метаболитов, которые легко мигрируют в водоносные горизонты и могут представлять опасность при загрязнении питьевой воды.

Выводы

1. Предложен метод прогноза опасности загрязнения подземных вод пестицидами, основанный на принципах установления интегрального вектора. При установлении интегрального вектора использованы критерии, характеризующие возможность миграции веществ из почвы в подземные воды (GUS, показатель возможности присутствия в подземных водах), длительность загрязнения воды (полупериод гидролиза), токсичность и кумулятивность (зона биологического действия).
2. На примере гербицидов — эфиров кислот показано, что опасность загрязнения подземных вод пропорциональна величинам показателей зоны биологического действия, возможности миграции из почвы в подземные воды и длительности загрязнения воды; степень опасности увеличивается при превращении эфирной формы гербицида в кислотную.
3. В рамках описанного подхода опасными можно признать те вещества, которые имеют наибольшие значения интегрального вектора опасности и, при этом, сочетают высокие уровни показателей миграции из почвы, стойкости в воде и биологической активности (50 баллов и выше) в соответствии с предложенной шкалой оценки величин показателей опасности загрязнения подземных вод и токсичности.
4. Интегральный вектор опасности имеет индикаторное значение и

может служить основой для последующей оценки риска загрязнения подземных вод пестицидами.

5. Подход к оценке исходных показателей и интегрального вектора опасности может быть использован при обосновании необходи-

мости нормирования пестицидов в почве и их контроля в подземных водах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. — К.: Юнівест Медіа, 2008. — 448 с.
2. Roberts T. R. *Metabolic Pathways Of Agrochemicals, Part 1: Herbicides And Plant Growth Regulators (Hardcover)*/ T. R. Roberts — Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 1998 — 348 с.
3. The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704) [WWW dokument] URL, 2009: <http://sistem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>
4. Gustafson D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability/ D.I. Gustafson// *Environmental Toxicology and Chemistry* — 1989 — № 8 — P. 339 — 357.
5. Pesticide Manual / PM — C. D. S. Tomlin, ed. *The Pesticide Manual (15th Ed.)*. Alton: BCPC. ISBN 978 1 901396 18 8, 2009. — 642 p.
6. Токсикометрия химических веществ, загрязняющих окружающую среду [под общ. ред. А.А.Каспарова, И.В.Санюцкого]. — М.: ЦМП ГКНТ. — 1986. — С. 12.
7. Красовский Г.Н. Метод изучения кумулятивных свойств веществ на основе расчета эффективных доз с использованием функциональных показателей/ [Материалы 1-го симпозиума "Применение математических методов для оценки и прогнозирования реальной опасности накопления пестицидов во внешней среде и организме] /Г.Н. Красовский, С.А. Шиган, Б.Р. Витвицкая, М.В. Арсеньева — К.: Вища школа, 1971 — С. 47 — 52.
8. Гигиеническая регламентация применения гербицида Тотрил 225 ЕС, к.э. (д.в. — иоксинил октоноат, 225 г/л), производитель и заявитель — фирма "Байер КрoпСаенс АГ", Германия, на луке и чесноке в личных хозяйствах: отчет о НИР № ГР 0100U000254/ Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя — Киев, 2006. — 35 с.
9. Разработка гигиенических регламентов применения гербицида Миура, к.э. (д.в. — хизалофop-п-этил, 125 г/л) производства ЗАО фирма "Август" на ОАО "Вурнарский завод смесевых препаратов", Россия (заявитель — ЗАО фирма "Август", Россия) на картофеле, луке, рапсе и томатах: отчет о НИР № ГР 0100U000254./ Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя — Киев, 2007. — 21с.
10. Monographs of toxicological evaluations 898. Haloxyfop (Pesticide residues in food: 1995 evaluations Part II Toxicological & Environmental) [WWW dokument]URL,2010: <http://www.inchem.org/documents/jmpri/jmpmono/v95pr10.htm>
11. Проданчук Н.Г. Принципы установления интегрального класса опасности ксенобиотиков/ Н.Г. Проданчук, Е.И. Спыну, А.П. Кравчук [и др.]// *Современные проблемы токсикологии*. — 2003. — № 4. — С. 4 — 9.

Надійшла до редакції 16.06.2010 р.