

Ю.В. Мартіянова¹, О.М. Коршун², А.О. Ліпавська², М.М. Коршун¹

¹Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, м. Київ, Україна

²Інститут гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця, м. Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ МІГРАЦІЇ СУЧАСНИХ ПЕСТИЦИДІВ АМІКАРБАЗОНУ, БІЦИКЛОПІРОНУ ТА ПІДІФЛУМЕТОФЕНУ З ҐРУНТУ ДО ҐРУНТОВИХ ВОД (результати експериментальних досліджень)

РЕЗЮМЕ. Розширення асортименту та обсягів використання в сільському господарстві засобів захисту рослин підвищує небезпеку забруднення ґрунту, а в подальшому підземних та поверхневих вододжерел, особливо високостійкими в ґрунті пестицидами.

Мета. Встановлення та порівняльна оцінка особливостей міграції нових пестицидів – представників різних хімічних класів, з ґрунту до ґрунтових вод при моделюванні різних вихідних концентрацій та режимів зрошування.

Матеріали та методи. У лабораторному експерименті вивчено міграцію досліджуваних речовин у системі «ґрунт – ґрунтова вода» за допомогою фільтраційних колон конструкції академіка Гончарука Є.Г. Як орний шар ґрунту використовували модельний ґрунтовий еталон № 1 (МГЕ № 1) та чорнозем вилужений. Імітували три гідравлічні режими: протягом 30 діб на колону подавали річну, тримісячну або місячну норму опадів. Вихідні концентрації амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену відповідали 1 максимальній нормі витрати (м.н.в.), так і 0,5; 0,2 та 5 м.н.в. відповідно. Кількісне визначення у фільтраті досліджуваних речовин здійснювали методом високоефективної рідинної хроматографії.

Результати. Встановлено, що за вищих вихідних концентрацій в орному шарі ґрунту усіх трьох речовин та більшого гідравлічного навантаження на фільтраційну колону в разі обох гербіцидів концентрації сполук у фільтраті були вищими. Водночас при однакових орному шарі (МГЕ № 1) і гідравлічному навантаженні (максимальне) та майже однаковій вихідній концентрації в ґрунті (0,05 і 0,06 мг/кг) біциклопірон порівняно з підіфлуметофеном з'являвся у фільтраті значно раніше та в більшій кількості, його максимальну концентрацію у фільтраті досягнуто значно швидше, вона була у 17 разів вищою; підіфлуметофен виявлявся у фільтраті значно довше, ніж біциклопірон. Рівні міграції біциклопірону майже не залежали від типу орного шару ґрунту, тоді як підіфлуметофен у чорноземі вилуженому утримувався довше та мігрував повільніше, ніж у МГЕ №1.

Висновки. Виявлено як загальні закономірності, так і значні розбіжності в міграції досліджуваних речовин за профілем ґрунту до ґрунтового потоку. Доведено, що підіфлуметофен у порівнянні з біциклопіроном є менш рухливим, з'являється у фільтраті значно пізніше та мігрує з МГЕ № 1 повільніше; амікарбазон у порівнянні з біциклопіроном є більш рухливим, мігрує з чорнозему вилуженого довше та інтенсивніше. Найвища потенційна небезпека забруднення ґрунтових вод внаслідок вертикальної міграції з найпоширеніших в Україні чорноземних ґрунтів притаманна амікарбазону, найнижча – підіфлуметофену.

Ключові слова: засоби захисту рослин, гербіцид, фунгіцид, ґрунт, ґрунтові води, міграція, забруднення, гранично допустима концентрація.

Y. Martiianova¹, O. Korshun², A. Lipavska², M. Korshun¹

¹National Medical University named after O.O. Bogomolets, Kyiv, Ukraine

²Institute of Hygiene and Ecology of the National Medical University named after O.O. Bogomolets, Kyiv, Ukraine

STUDY OF MIGRATION OF MODERN PESTICIDES AMICARBAZONE, BICYCLOPYRONE AND PYDIFLUMETHOFEN FROM SOIL TO GROUNDWATER (Results of experimental studies)

ABSTRACT. The expansion of the range and volume of application of plant protection products in agriculture increases the risk of contamination of soil, and subsequently of underground and surface water sources, especially with highly persistent pesticides in the soil.

Aim. Establishing and comparative assessment of migration characteristics of new pesticides — representatives of different chemical classes, from soil to groundwater when modelling different initial concentrations and irrigation regimes.

Materials and Methods. In a laboratory experiment, the migration of the investigated substances in the soil – ground water system was studied with the help of filtration columns designed by the Academician E.H. Honcharuk. Soil Standard Model no 1 (SSM no 1) and leached chernozem were used as arable soil layers. Three hydraulic regimes were simulated: annual, three-month, or monthly precipitation rates were supplied to the column for 30 days. The initial concentrations of amicarbazone, bicyclopyrone, and pydi-

flumetofen corresponded to both one maximum consumption rate (m.c.r.) and 0.5, 0.2 and 5 m.c.r. respectively. Quantitative determination of the studied substances in the filtrate was carried out by the method of high-performance liquid chromatography.

The results. *It was established that with higher initial concentrations of all three substances in the topsoil and greater hydraulic load on the filtration column in the case of both herbicides, the concentrations of compounds in the filtrate were higher. At the same time, with the same arable soil layer (SSM no 1) and hydraulic load (maximum) and almost the same initial concentration in the soil (0.05 and 0.06 mg/kg), bicyclopyrone appeared in the filtrate much earlier and in larger quantities, its maximum concentration in the filtrate was reached much faster; it was 17 times higher. It took much more time to detect pydiflumetofen than bicyclopyrone. The migration levels of bicyclopyrone were almost independent of the type of arable soil layer, while pydiflumetofen in leached chernozem retained longer and migrated more slowly than in SSM no 1.*

Conclusions. *Both general regularities and significant differences in the migration of the studied substances to the ground water depending on the soil profile were revealed. It has been proven that, compared to bicyclopyrone, pydiflumetofen is less mobile, appears in the filtrate much later and migrates from SSM no 1 more slowly. Compared to bicyclopyrone, amicarbazone is more mobile, migrates from leached chernozem longer and more intensively. The highest potential danger of groundwater contamination due to vertical migration from chernozem, the most common soil type in Ukraine, is inherent to amicarbazone, the lowest — to pydiflumetofen.*

Keywords: *plant protection products, herbicide, fungicide, soil, groundwater, migration, pollution, threshold limit value.*

Вступ. Аналіз агрохімічної ситуації в Україні засвідчує стале щорічне розширення асортименту та обсягів застосування засобів захисту рослин (ЗЗР). Зокрема, загальна кількість дозволених до використання препаратів з 2014 р. по 2019 р. збільшилась на 47 % [1]; пестицидне навантаження на 1 га ріллі з 2000 р. по 2018–2019 рр. підвищилось з 0,4 кг до (1,3–1,4) кг за діючою речовиною (д. р.); обсяги застосування в перерахунку на д. р. становили у 2017–2020 роках (23–25) тис. т щороку [2]. Зазначене призводить до постійного підвищення хімічного навантаження на ґрунти сільськогосподарського призначення, звідки д. р. ЗЗР можуть потрапляти до інших об'єктів довкілля, зокрема, в підземні та поверхневі водоносні горизонти, і, зрештою, до організму людини.

Як відомо, забезпечення населення якісною питною водою у достатній кількості є одним із основних критеріїв соціального благополуччя суспільства. В Україні на початок 2019 р. лише 30,1 % сільського населення, 89,9 % населення, що проживало в селищах міського типу (сmt), та 99,2 % міського населення мали доступ до централізованого водопостачання [3]. У 2020 р. централізованим водопостачанням було охоплено 99 % міст, 91,2 % сmt та лише 26,8 % сільських населених пунктів [4]. Тобто, більшість сільського населення користувалася водою з джерел нецентралізованого водопостачання, яка доволі часто не відповідала медико-санітарним нормативам, у тому числі, за санітарно-хімічними, зокрема, санітарно-токсикологічними показниками. Так, за даними [5] 2018 р. лише в Черкаській області в 30 % з 2390 досліджених проб питної води децентралізованих

Introduction. Analysis of agrochemical situation in Ukraine demonstrates the constant annual expansion of the range and scope of application of plant protection products (PPPs). In particular, the total number of formulations approved for use increased by 47 % from 2014 to 2019 [1]. Pesticide load per one hectare of arable land from 2000 to 2018–2019 increased from 0.4 kg to (1.3–1.4) kg by active substance (a.s.). The volume of application in terms of annual value in 2017–2020 was (23–25) thousand tons every year [2]. The above-mentioned leads to a constant increase in the chemical load on agricultural soils, from where the pollutants can enter other environmental objects, in particular underground and surface water sources, and, eventually, an organism of a person.

It is known that the provision of population with quality drinking water in sufficient quantity is one of the basic criteria of social well-being of society. In Ukraine at the beginning of 2019, only 30.1 % of the rural population, 89.9 % of the population living in urban-type settlements, and 99.2 % of the urban population had access to centralized water supply [3]. In 2020, centralized water supply covered 99 % of big cities, 91.2 % of urban-type settlements, and only 26.8 % of rural settlements [4]. That is, the majority of the rural population used water from non-centralized water supply sources, which quite often did not meet medical and sanitary standards, including sanitary and chemical, in particular sanitary and toxicological indicators. Thus, according to the data [5], in 2018 only in the Cherkasy region, nitrate concentration exceeded the maximum permissible in 30 % of 2,390 drinking water samples from

джерел водопостачання концентрація нітратів перевищувала гранично допустиму [5]. За даними досліджень, у кожній пробі підземної води виявляли пестициди в концентрації (10^{-6} – 10^{-3}) мг/дм³ від 1 до 8 найменувань, які належали до різних класів хімічних сполук та ефект одночасної дії яких на організм людини не був досліджений [6]. У зв'язку з цим для щоденного забезпечення сільського населення якісною, безпечною для здоров'я водою конче необхідно запобігти потраплянню д. р. пестицидів, у першу чергу, стійких у ґрунті, до ґрунтових вод – основних джерел нецентралізованого водопостачання в сільській місцевості.

У наших попередній роботах [7, 8] на підставі результатів математичного моделювання було доведено, що лімітуючою ланкою міграції нових пестицидів: триазолонового гербіциду амікарбазону, трикетонного гербіциду біциклопірону та піразолкарбоксамідного фунгіциду підіфлуметофену, є система «ґрунт – ґрунтові води».

Мета. Встановлення та порівняльна оцінка особливостей міграції нових пестицидів – представників різних хімічних класів, з ґрунту до ґрунтових вод при моделюванні різних вихідних концентрацій та режимів зрошування.

Матеріали та методи. Об'єктами дослідження були гербіциди амікарбазон і біциклопірон, які є д. р. препаратів для боротьби з бур'янами на посівах кукурудзи, та фунгіцид підіфлуметофен, формуляції на основі якого рекомендовані для захисту широкого спектра сільськогосподарських культур (зернових, овочевих, плодових) [9]. Інформація про фізико-хімічні властивості, періоди напіврозпаду у воді та ґрунті, показники, що характеризують рухливість та вилуговування досліджуваних речовин, наведена в табл. 1.

У трьох серіях лабораторних експериментів вивчали вертикальну міграцію досліджуваних д. р. у системі «ґрунт – ґрунтові води» за допомогою фільтраційних колон конструкції академіка Гончарука Є.Г., що призначені для забезпечення вільної фільтрації води та моделювання природного процесу можливого потрапляння пестицидів з ґрунту до підземних (ґрунтових) вод з подальшою оцінкою рівня їхнього забруднення [12]. Фільтраційні колони мали висоту 105 см та площу перетину 40×40 см². Нижні 80 см

decentralized water supply sources [5]. According to [6], in each groundwater sample, pesticides (from 1–3 to 8 names belonging to different classes of chemical compounds) were detected in a concentration of (10^{-6} – 10^{-3}) mg/dm³ and the effect of their simultaneous action on the human body has not been studied. That means that for the daily supply of the rural population with high quality water that is safe for health, it is necessary to prevent the penetration of pesticides active substances, primarily the ones persistent in the soil, into groundwater – the main sources of non-centralized water supply in rural areas.

In our previous works [7, 8], based on the results of mathematical modelling, it was proved that the limiting link of the migration of new pesticides: the triazolone herbicide amicarbazone, the triketone herbicide bicyclopyrone, and the pyrazole carboxamide fungicide pydiflumetofen is the system soil – groundwater.

Therefore, taking into account the aforementioned, the aim of this research was to establish and compare the characteristics of the migration of new pesticides – representatives of different chemical classes, from soil to groundwater when simulating different initial concentrations and irrigation regimes.

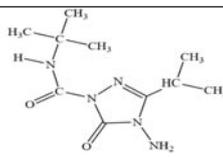
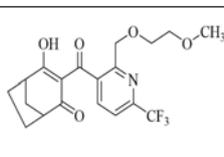
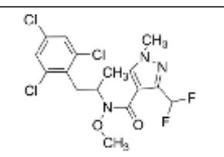
Materials and methods. The objects of the research were the herbicides amicarbazone and bicyclopyrone, which are the formulations for controlling weeds on corn crops, and the fungicide pydiflumetofen, formulations based on which are recommended for the protection of a wide range of agricultural crops (cereals, vegetables, fruits) [9]. Information on physicochemical properties, half-life periods in water and soil, indicators characterizing the mobility and leaching of the studied substances is given in the Table 1.

In three series of laboratory experiments, the vertical migration of the studied active substances in the soil – groundwater system was studied with the help of filtration columns designed by Academician E.H. Honcharuk. These columns ensure free water filtration and simulate the natural process of possible penetration of pesticides from the soil to ground waters with further assessment of the level of their pollution [12]. The filtration columns had a height of 105 cm and a

Основні властивості амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену (за даними [10, 11])

Table 1

The main properties of amicarbazone, bicyclopyrone and pydiflumetofen
(according to [10, 11])

Назва показника, одиниці вимірювання / Indicator, unit of measurement	Значення показника / indicator value			
	Амікарбазон / ami- carbazon	Біциклопірон / bicyclopyrone	Підіфлуметофен / pydiflumetofen	
Хімічна назва (IUPAC) / Chemical name (IUPAC)	4-аміно-N-терт- бутил-4,5-дигідро-3- ізопропіл-5-оксо- 1H-1,2,4-триазол-1- карбоксамід / 4- amino- N -tert-butyl- 4,5-dihydro-3-iso- propyl-5-oxo-1H- 1,2,4-triazole-1-car- boxamide	4-гідрокси-3-{2-[(2- метоксиетокси)мети- л]-6-(трифторме- тил)-3-піридилкар- боніл}біцикло[3.2.1] окт-3-ен-2-он / 4- hydroxy-3-[[2-[(2- methoxyethoxy)meth- oxy]ethyl]-6-(trifluo- romethyl)-3- pyridyl]carbonyl]bicy- clo[3.2.1]oct-3-en-2- one	3-(дифторметил)-N- метокси-1-метил-N- ((RS)-1-метил-2- (2,4,6-трихлорфе- ніл)етил)піразол-4- карбоксамід / 3- (difluoromethyl)-N- methoxy-1-methyl-N- ((RS)1-methyl-2- (2,4,6- trichlorophenyl)ethyl) pyrazole-4-carboxam- ide	
Структурна формула / Structural formula				
Емпірична формула / Empirical formula	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ O ₂	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ NO ₅	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₃ F ₂ N ₃ O ₂	
Молекулярна маса / Molecular weight	241,29	399,36	426,67	
Агрегатний стан, колір, запах / Aggregate state, colour, odour	Безбарвна криста- лічна тверда речовина / Colorless crystalline solid substance	Білий кристалічний порошок без запаху / Odorless white crystalline powder	Біла порошкоподіб- на тверда речовина без запаху / White, powdery, odorless solid substance	
Тиск пари (20°C), мПа / Vapour pressure (20°C), МПа	1,3×10 ⁻³	5,0×10 ⁻³	1,84×10 ⁻⁴	
Розчинність у воді при 20°C, мг/л / Solubility in water at 20°C, mg/l	4600	1200	1,5	
Коефіцієнт розподілу октанол/вода (20°C, рН 7): / Octanol/water partition coefficient (20°C, рН 7):	K _{o/w}	1,7×10 ¹	6,31×10 ⁻²	6,31×10 ³
	lg K _{o/w}	1,23	-1,2	3,8
Коефіцієнт адсорбції (K _{oc} /K _{foc}), мл/г / Adsorption coefficient (K _{os} /K _{fos}), ml/g	23 – 44/	6 – 500/	/1165 – 2206	
Період напіврозпаду у воді (20°C, рН 7), доба / Half-life in water (20°C, рН 7), days	Гідроліз (20°C, рН 7) / Hydrolysis (20°C, рН 7)	64	Стійкий / Resistant	Стійкий / Resistant
	Система «вода-осад» / water-sedi- ment system	116*	681	662

Основні властивості амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену (за даними [10, 11])

Table 1

**The main properties of amicarbazone, bicyclopyrone and pydiflumetofen
(according to [10, 11])**

Назва показника, одиниці вимірювання / Indicator, unit of measurement		Значення показника / indicator value		
		Амікарбазон / ami- carbazonе	Біциклопірон / bicyclopyrone	Підіфлуметофен / pydiflumetofen
Період напіврозпаду в грунті (DT ₅₀), доба / Half-life in soil (DT ₅₀), days	ЛУ / LC	15 – 87	19,8 – 434	469 – 4170
	ПУ / FC	18 – 87	1,7 – 36	29 – 8540***
Індекс потенціалу вилуговування GUS / GUS leaching potential index		4,89	0,3 – 8,5**	2,26
Індекс ґрунтових вод SCI-GROW (мкг/л) для норми витрати 1 кг(л)/га / Index of groundwater SCI-GROW (µg/l) for the consumption rate of 1 kg(l)/ha		3,77	6,41×10 ⁻⁴ – 2,52**	1,21×10 ⁻¹

Примітки:

1. IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, Міжнародний союз теоретичної прикладної хімії.
2. ЛУ – лабораторні умови, ПУ – польові умови.
3. * – Період напіврозпаду у шарі води згідно з Public release summary on the evaluation of the new product Amitron 700WG Herbicide (2018), 19. <https://hcpsl.com/cms/wp-content/uploads/2021/08/Public-Release-Amitron-700WG-Herbicide.pdf>
4. ** – результати власних розрахунків у наведеному в таблиці діапазоні значень DT₅₀ та Кос.
5. *** – European Commission. Pydiflumetofen. Volume 1 (2019), 196–198. <https://echa.europa.eu/documents/10162/da5eb3c8-0089-60e5-44e5-68936d4f26e6>

Notes:

1. IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
2. LC – laboratory conditions, FC – field conditions.
3. * – Half-life in the water layer according to the Public release summary on the evaluation of the new product Amitron 700WG Herbicide (2018), 19. <https://hcpsl.com/cms/wp-content/uploads/2021/08/Public-Release-Amitron-700WG-Herbicide.pdf>
4. ** – results of own calculations given in the table range of DT₅₀ and Kos values.
5. *** – European Commission. Pydiflumetofen. Volume 1 (2019), 196–198. <https://echa.europa.eu/documents/10162/da5eb3c8-0089-60e5-44e5-68936d4f26e6>

кожної колони були завантажені модельним ґрунтовим еталоном № 1 (МГЕ № 1), який є сумішшю середньо- і дрібнозернистого річкового піску з мінімальною сорбційною та максимальною фільтраційною здатністю. Верхні 20 см, що імітують орний шар ґрунту, завантажували або МГЕ № 1 для створення екстремальних умов міграції досліджуваних д. р. ЗЗР, або чорноземом вилуженим, оскільки в ґрунтовому покриві сільськогосподарських угідь України превалюють власне чорноземи (62 %), частка яких серед орних ґрунтів сягає 68 % [13].

Вихідні концентрації досліджуваних д. р. у верхньому шарі ґрунту завтовшки 20 см створювали, спираючись на максимальну

cross-sectional area of 40×40 cm². The lower 80 cm of each column was loaded with Soil Standard Model no 1 (SSM no 1), which is a mixture of medium- and fine-grained river sand with minimum sorption and maximum filtration capacity. The upper 20 cm, imitating the arable layer of the soil, was loaded either with SSM no 1 to create extreme conditions for the migration of the studied PPP active substances, or with leached chernozem, since among the soil of agricultural lands of Ukraine (62 %) is chernozem itself, the share of which among arable soils reaches 68 % [13].

The initial concentrations of the studied formulations in the upper layer of the soil 20

норму витрати (м.н.в.), яка становила: амікарбазону, біциклопірону та підіфлу-метофену – 0,14; 0,15 і 0,18 кг/га відповідно, та була розрахована, виходячи з вмісту досліджуваних д. р. у препаративних формах та м.н.в цих формуляцій [9]. Оскільки за результатами попередніх досліджень [14], підіфлуметофен у ґрунтово-кліматичних умовах України класифікується як невимивний пестицид із низькою здатністю до вилуговування та ризиком забруднення підземних вод, крім 1 м.н.в. випробовували 5 м.н.в. Водночас, оскільки потенціал вилуговування та ризик забруднення підземних вод України обома гербіцидами виявився доволі високим [14], створювали вихідні концентрації амікарбазону та біциклопірону, що відтворювали як 1 м.н.в., так і 0,5 та 0,2 м.н.в. відповідно.

При розрахунку кількості дехлорованої водопровідної води, яку пропускали через фільтраційну колону, враховували, що на рівнинній території України річна кількість опадів змінюється від 700 мм на заході Полісся і Лісостепу до 300–350 мм у південних районах; найбільше опадів випадає на гірських хребтах Карпат (понад 1500 мм) та в Кримських горах (понад 1000 мм за рік) [15]. Застосовували три режими подачі води. Згідно з рекомендаціями академіка Гончарука Є.Г. для створення екстремальних умов на колону протягом 30 діб подавали річну (1000 мм) або тримісячну (250 мм) норму опадів. Водночас для створення умов, наближених до реальних, протягом місяця подавали місячну норму опадів (83 мм). Кількість води, яку щоденно подавали на фільтраційну колону за «річного», «тримісячного» та «місячного» режимів, становила 5,3; 1,3 та 0,44 дм³ відповідно. З метою постійного та рівномірного зволоження ґрунту подачу води на колони здійснювали за допомогою дозатора та системи крапельного поливу зі швидкістю 3,7; 1,0 і 0,3 мл/хв відповідно.

Відбір проб профільрованої води розпочинали з наступної після закладки досліду доби (перша доба спостереження) та здійснювали щоденно. Підготовку проб фільтрату та кількісне визначення у воді амікарбазону, біциклопірону та підіфлу-метофену методом обернено-фазової висо-

cm thick were created based on the maximum consumption rate (m.c.r.), which was: amicarbazone, bicyclopironone and pydiflumetofen – 0.14; 0.15 and 0.18 kg/ha, respectively. It was calculated based on the content of the studied formulations in the preparative forms and the m.c.r. of these formulations [9]. Because according to the results of previous studies [14] under the soil and climate conditions of Ukraine pydiflumetofen is classified as a non-leachable pesticide with a low leaching ability and the risk of groundwater pollution, not only 1 m.c.r. but also 5 m.c.r was tested. At the same time, since the potential of leaching and the risk of contamination of underground waters of Ukraine with both herbicides turned out to be quite high [14], initial concentrations of amicarbazone and bicyclopironone, which reproduced both one m.c.r. and 0.5 and 0.2 m.c.r. respectively were created.

When calculating the amount of dechlorinated tap water that was passed through the filtration column, it was taken into account that in the plain territories of Ukraine, the annual amount of precipitation varies from 700 mm in the west of Polissia and the forest steppe zone to (300–350) mm in the southern regions. The most precipitation falls on the Carpathian Mountain range (over 1500 mm) and in the Crimean Mountains (over 1000 mm per year) [15]. Three modes of water supply were used. According to the recommendations of Academician E.H. Honcharuk to create extreme conditions, an annual (1000 mm) or three-month (250 mm) precipitation rate was supplied to the column for a month (30 days). At the same time, in order to create conditions close to real ones, the monthly rate of precipitation (83 mm) was supplied during the month. The amount of water supplied daily to the filtration column under the annual, three-month and monthly regimes was 5.3, 1.3 and 0.44 dm³ respectively. In order to constantly and evenly moisten the soil, water was supplied to the columns using a dispenser and a drip irrigation system at a speed of 3.7; 1.0 and 0.3 ml/min, respectively.

Sampling of filtered water started from the day after the start of the experiment (the first day of observation) and was carried out daily. The preparation of filtrate samples and the quantitative determination of amicarbazone, bicyclopironone and pydiflumetofen in water was performed in accordance with the current-

кофективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) на хроматографах фірми SHIMADZU (Японія) з ультрафіолетовим детектуванням виконували відповідно до затверджених у чинному порядку методичних вказівок (табл. 2). Чутливість використаних аналітичних методів дозволяла контролювати дотримання гранично допустимої концентрації у воді водойм (ГДКв.в.) досліджуваних д. р. [16, 17] (табл. 2).

Відбір проб фільтрату з колони припиняли, коли вміст відповідної д. р. ставав нижчим за межу кількісного визначення (МКВ) аналітичного методу. Цим визначалась тривалість кожної серії лабораторного експерименту.

ly approved methodical instructions by the reversed-phase high-performance liquid chromatography (HPLC) method on SHIMADZU (Japan) chromatographs with ultraviolet detection (Table 2). The sensitivity of the used analytical methods made it possible to control compliance of the studied active substances concentration with threshold limit values (TLV) for water in water reservoirs [16, 17] (Table 2).

Sampling of filtrate from the column was stopped when the content of the corresponding liquid became lower than the limit of quantitative determination (QL) of the analytical method. This determined the duration of each series of laboratory experiments.

Таблиця 2

Гранично допустимі концентрації та методики визначення досліджуваних речовин у воді водойм

Table 2

Threshold limit values and methods of determination of the studied substances in the water of water reservoirs

	Речовина / Substance		
	Амікарбазон / Amicarbazone	Біциклопірон / Bicyclopyrone	Підіфлуметофен / Pydiflumetofen
ГДК у воді водойм, мг/дм ³ / TLV for water reservoir, mg/dm ³	0,002	0,0006	0,002
Лімітуючий показник шкідливості / Limiting indicator of harmfulness	Загальносанітарний / General sanitary	Санітарно-токсикологічний / Sanitary and toxicological	Загальносанітарний / General sanitary
Методичні вказівки, підстава* / Methodological guidelines, basis*	№ 1529-2018 Наказ № 246 від 06.07. 2018 р. / № 1529-2018 Order no 246 of 06.07. 2018	№ 1745-2021 Наказ № 576 від 06.09.2021 р. / № 1745-2021 Order no 576 of 06.09. 2021	№ 1686-2020 Наказ № 212 від 27.10.2020 р. / № 1686-2020 Order no 212 of 27.10. 2020
Межа кількісного визначення (МКВ), мг/дм ³ / Quantitative determination limit (QL), mg/dm ³	0,001	0,0006**	0,001
Межа виявлення (МВ), мг/дм ³ / Detection limit (DL), mg/dm ³	0,0003	0,0003	0,0003

Примітки:

- * – Методичні вказівки затверджені Міністерством захисту довкілля та природних ресурсів України та погоджені з Держпродспоживслужбою України.
- ** – При об'ємі проби 750 мл МКВ біциклопірону становить 0,0004 мг/дм³.

Notes:

- * – Guidelines approved by the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine and agreed with the State Production and Consumer Service of Ukraine.
- ** – With a sample volume of 750 ml, the QL for bicyclopyrone is 0.0004 mg/dm³.

Результати та обговорення. Ві-домо, що міграція д. р. ЗЗР з поверхневих родючих шарів ґрунту до підземних вод залежить від складної взаємодії багатьох факторів, зокрема від фізичних, хімічних і біологічних характеристик ґрунту, хімічної структури та властивостей д.р., погодно-кліматичних умов [18]. Так, пестициди мають добрі міграційні властивості у світло-сірих опідзолених, піщаних ґрунтах, пісках і піщаниках; у потужних добре гумусованих чорноземах, дернових чорноземах, каштанових ґрунтах, деяких різновидах лугово-болотних ґрунтів пестициди, навпаки, добре утримуються [6]. Залежність глибини вертикальної міграції пестицидів у ґрунті є оберненою від коефіцієнта адсорбції, вмісту гумусу та рН; водночас чим вищою є розчинність пестициду у воді, тим краще він мігрує в системі «ґрунт – вода» [6].

Пріоритетними забруднювачами підземних вод є пестициди, які тривало зберігаються і навіть накопичуються в ґрунті [6]. Саме до таких ЗЗР можна віднести досліджувані д. р., адже, згідно з чинною в Україні гігієнічною класифікацією пестицидів (ДСанПіН 8.8.1.2.002-98), амікарбазон за стабільністю в ґрунті є стійким як у лабораторних, так і в натурних дослідженнях; біциклопірон – високостійким у лабораторних експериментах та помірно стійким – у польових дослідках; підіфлуметофен – високостійким як у лабораторних, так і в натурних умовах [19].

Дані, які наведені у табл. 1, дозволяють проранжувати досліджувані д. р. за показниками, що визначають їхню поведінку в ґрунті, відповідно до класифікацій, що наведені у [10]. Так, усі 3 д. р. є малолеткими за тиском насиченої пари при 20°C. Амікарбазон та біциклопірон є високорозчинними, підіфлуметофен – помірно розчинний у воді. За значенням $\lg K_{o/w}$ обом гербіцидам притаманна низька біоаккумуляція, фунгіциду підіфлуметофену – висока. Амікарбазон – помірно стійкий, 2 інші речовини – стійкі до гідролізу при 20 °C та рН 7; усі 3 речовини – стійкі в системі «вода–осад». За максимальним значенням DT_{50} у ґрунті амікарбазон може бути віднесений до помірно стійких пестицидів як у лабораторних аеробних умовах, так і в польових дослідженнях, біциклопірон – до помірно стійких у польових дослідках та дуже стійких у лаборатор-

Results and their discussion. It is known that the migration of PPP active substances from the surface of fertile layers of the soil to the groundwater depends on the complex interaction of many factors, in particular, on physical, chemical and biological characteristics of the soil, chemical structure and properties of the active substance, weather and climate conditions [18]. Thus, pesticides have good migration properties in light gray podzolized sandy soils, sands and sandstones; on the contrary, pesticides are well retained in thick well humused chernozem, turf chernozem, chestnut soils, and some types of meadow-boggy soils [6]. The dependence of the depth of vertical migration of pesticides in the soil is inversely related to the adsorption coefficient, humus content and pH; at the same time, the higher is the solubility of the pesticide in water, the better it migrates in the soil–water system [6].

Priority pollutants of groundwater are pesticides, which are stored for a long time and even accumulate in the soil [6]. The studied formulations can be attributed to such PPPs, because, according to the actual hygienic classification of pesticides in Ukraine (DSanPiN 8.8.1.2.002-98), amicarbazone is stable in soil both in laboratory and field studies; bicyclopyrone is highly resistant in laboratory experiments and moderately resistant in field experiments; Pydiflu-metofen is highly resistant both in laboratory and natural conditions [19].

The data given in Table 1, allow ranking the studied active substances according to the indicators that determine their behaviour in the soil, according to the classifications given in [10]. All three active substances are low-volatile under saturated vapour pressure at 20°C. According to the value of $\lg K_{o/w}$ both herbicides have a low bioaccumulation, while the fungicide Pydiflumetofen has a high bioaccumulation. Amicarbazone is moderately stable, two other substances are resistant to hydrolysis at 20°C and pH7; all three substances are stable in the water–sediment system. According to the maximum DT_{50} value in the soil, amicarbazone can be classified as moderately persistent pesticide both in laboratory aerobic conditions and in field studies, bicyclopyrone – moderately persistent in field experiments and very persistent under labora-

них умовах, підіфлуметофен – до дуже стійких у ґрунті як у лабораторних, так і в натурних умовах. За коефіцієнтом розподілу між органічним вуглецем ґрунту та водою (K_{oc}/K_{foc}) амікарбазон є рухливим, біциклопірон – від помірно / дуже рухливим, підіфлуметофен – ледве рухливим. Потенціал вилуговування з ґрунту за індексом GUS: амікарбазону – дуже високий, біциклопірону – від дуже низького до дуже високого, підіфлуметофену – помірний. Значення індексу SCI-GROW перевищує гігієнічний норматив у питній воді (0,1 мг/л): амікарбазону – у 38 разів, біциклопірону (взято максимальне значення SCI-GROW) – у 25 разів, підіфлуметофену – лише на 21 %.

Результати I серії лабораторного експерименту свідчать, що рівні та тривалість міграції амікарбазону в системі «ґрунт – ґрунтові води» залежали від його вихідної концентрації в орному шарі чорнозему та режиму подачі води на фільтраційну колону (табл. 3). Максимальний вміст амікарбазону у фільтраті з фільтраційних колон № 1 (вихідна концентрація у ґрунті 0,05 мг/кг) та № 2 (0,02 мг/кг) з імітацією тримісячної норми опадів (250 мм за 30 днів) був зафіксований на 11-у добу експерименту та становив 0,104 мг/дм³ і 0,045 мг/дм³ відповідно, що в 52 та 22,5 раза перевищувало ГДК_{в.в.} (0,002 мг/дм³). Максимальний вміст амікарбазону у фільтраті з фільтраційної колони № 3 (вихідна концентрація у ґрунті 0,02 мг/кг) при «місячному» режимі опадів (83 мм) становив 0,010 мг/дм³ на 14-у добу, тоді як з цією ж вихідною концентрацією, але при тримісячній нормі опадів був на рівні 0,045 мг/дм³ на 11-у добу дослідження, тобто фіксувався раніше та був у 4,5 раза вищим. При цьому вміст амікарбазону (0,010 мг/дм³) у фільтраті з колони № 3 на 14-у добу в 5 разів перевищував ГДК_{в.в.}. На 50-у добу спостереження надходження досліджуваної речовини у фільтрат з колон № 1 (вихідна концентрація 0,05 мг/кг) та № 2 (0,02 мг/кг) за «тримісячного» режиму опадів становило 0,003 мг/дм³ і < 0,001 мг/дм³, з колони № 3 (0,02 мг/кг) за «місячного» режиму опадів було нижчим за межу виявлення (МВ) 0,0003 мг/дм³. Наведені дані свідчать про пряму залежність вмісту амікарбазону у фільтраті від його вихідної концентрації в ґрунті та норми опадів: чим більшими були вихідна концентрація амікарбазону в орному

tory conditions, pydiflumetofen – very persistent in soil as under both laboratory and natural conditions. According to the distribution coefficient between soil organic carbon and water (K_{oc}/K_{foc}), amicarbazone is mobile, bicyclopyrone is moderately to highly mobile, and pydiflumetofen is barely mobile. The potential for leaching from the soil according to the GUS index: amicarbazone is very high, bicyclopyrone is from very low to very high, and pydiflumetofen is moderate. The value of the SCI-GROW index exceeds the hygienic standard in drinking water (0.1 µg/l) for: amicarbazone – by 38 times, bicyclopyrone (the maximum value of SCI-GROW was taken) – by 25 times, pydiflumetofen – by only 21 %.

The results of the first series of the laboratory experiment show that the levels and duration of migration of amicarbazone in the soil-groundwater system depended on its initial concentration in the ploughed layer of chernozem and the mode of water supply to the filtration column (Table 3). The maximum content of amicarbazone in the filtrate from filtration columns no 1 (initial concentration in soil 0.05 mg/kg) and no 2 (0.02 mg/kg) with simulation of the three-month precipitation rate (250 mm in 30 days) was recorded on the 11th day of the experiment and was 0.104 mg/dm³ and 0.045 mg/dm³ respectively, which was 52 and 22.5 times higher than the TLV for water reservoirs (0.002 mg/dm³). The maximum content of amicarbazone in the filtrate from filtration column no 3 (initial concentration in the soil of 0.02 mg/kg) with the monthly rainfall regime (83 mm) was 0.010 mg/dm³ on the 14th day, while with the same initial concentration, but with a three-month precipitation rate was at the level of 0.045 mg/dm³ on the 11th day of the study, that is, it was recorded earlier and was 4.5 times higher. At the same time, the content of amicarbazone (0.010 mg/dm³) in the filtrate from column no 3 on the 14th day was 5 times higher than the TLV for water reservoirs. On the 50th day of observation, the amount of the studied substance in the filtrate from columns no 1 (initial concentration 0.05 mg/kg) and no 2 (0.02 mg/kg) under the three-month rainfall regime was 0.003 mg/dm³ and < 0.001 mg/dm³, from column no 3 (0.02 mg/kg) under the monthly rainfall

Динаміка вмісту амікарбазону у фільтраті при міграції з чорнозему вилуженого

Table 3

Dynamics of amicarbazone content in filtrate during migration from leached chernozem

Термін спостереження, доба / Observation period, day	Концентрація амікарбазону у фільтраті* (мг/дм ³) залежно від вихідного вмісту речовини у ґрунті та режиму зрошування / The concentration of amicarbazone in the filtrate* (mg/dm ³) depending on the initial content of the substance in the soil and the irrigation regime		
	колона № 1 / column № 1	колона № 2 / column № 2	колона № 3 / column № 3
	0,05 мг/кг / 0.05 mg/kg	0,02 мг/кг / 0.02 mg/kg	0,02 мг/кг / 0.02 mg/kg
	«тримісячний» режим опадів / three-month precipitation regime		«місячний» режим опадів / monthly precipitation regime
1	< 0,001	н.в. / ND	—
2	0,005	< 0,001	н.в. / ND
3	0,008	0,004	< 0,001
4	0,014	0,007	0,0013
6	0,044	0,017	0,0021
9	0,096	0,034	0,0057
11	0,104	0,045	0,0089
12	0,085	0,040	0,0093
14	0,068	0,027	0,0100
17	0,047	0,019	0,0092
21	0,045	0,014	0,0081
31	0,023	0,004	0,0046
40	0,008	0,001	0,0021
50	0,003	< 0,001	н.в. / ND

Примітки:

1. * – Для колон № 1 і № 2 наведено середні значення з трьох визначень.
2. н.в. – не виявлено при МВ 0,0003 мг/дм³.
3. «–» – визначення не проводили.

Notes:

1. * – For columns No. 1 and No. 2, average values from three determinations are given.
2. ND – not detected at DL 0.0003 mg/dm³.
3. «–» – no determination was made.

шарі ґрунту та кількість поданої на фільтраційну колону води, тим інтенсивнішим був процес міграції по ланцюгу «ґрунт – ґрунтові води», у результаті чого концентрації речовини у фільтраті були вищими.

Інтенсивність та тривалість міграції біциклопірону в системі «ґрунт–ґрунтові води» (II серія експерименту) залежали від вихідної концентрації досліджуваної речови-

regime was lower than the detection limit (DL) of 0.0003 mg/dm³. The given data indicate a direct dependence of the content of amicarbazone in the filtrate on its initial concentration in the soil and the rate of precipitation: the greater are the initial concentration of amicarbazone in the arable layer of the soil and the amount of water supplied to the filtration column, the more intensive is

ни в орному шарі ґрунту та режиму зрошування, проте майже не відрізнялися за різних типів ґрунту (МГЕ № 1 або чорнозем вилужений), що був завантажений у верхню частину фільтраційної колони (табл. 4). З колон № 4 (орний шар змодельовано МГЕ № 1) і № 5 (чорнозем вилужений) при імітації річної норми опадів (1000 мм за 30 днів) та вихідній концентрації в ґрунті 0,05 мг/кг біциклопірон з'явився у фільтраті на 2-у добу експерименту, тоді як з колони № 6 (чорнозем вилужений) при місячній нормі опадів та вихідній концентрації в ґрунті 0,01 мг/кг досліджувана д. р. з'явилася у фільтраті лише на 5-у добу спостереження. Найвищі концентрації біциклопірону у фільтраті з колон № 4, 5 і 6 спостерігали на 5-у (0,054 мг/дм³), 6-у (0,052 мг/дм³) та 9-у (0,0006 мг/дм³) добу спостереження відповідно. Це в перших двох випадках, тобто при вихідній концентрації досліджуваної д. р. в ґрунті 0,05 мг/кг, перевищувало ГДК_{в.в.} біциклопірону (0,0006 мг/дм³) у 90 та 87 разів відповідно. При вихідній концентрації д.р. у чорноземі вилуженому 0,01 мг/кг та моделюванні місячної норми опадів (колонна № 6) максимальна концентрація біциклопірону у фільтраті була на рівні його ГДК_{в.в.} (0,0006 мг/дм³). Тобто, зі збільшенням вихідної концентрації біциклопірону в поверхневому шарі ґрунту та кількості спрямованої на колону води прискорювався час появи та збільшувалася концентрація речовини у фільтраті.

Оскільки за результатами попереднього аналізу підіфлуметофен було визнано маломобільним [14, 19], вивчення його вертикальної міграції проводили за імітації екстремального гідравлічного навантаження на колони – річна норма опадів (1000 мм) за 30 днів (III серія експерименту). Встановлено, що рівні та тривалість надходження підіфлуметофену у фільтрат залежали як від його вихідної концентрації, так і від типу ґрунту, що імітував орний шар (табл. 5). Зокрема, при однакових вихідній концентрації речовини у ґрунті (0,06 мг/кг) та режимі зрошування, у фільтраті з колон № 7 (МГЕ № 1) та № 9 (чорнозем вилужений) підіфлуметофен з'явився відповідно на 24-у та 51-у добу

the process of migration in the soil – ground water chain, as a result of which the concentration of the substance in the filtrate was higher.

The intensity and duration of bicyclopiron migration in the soil–groundwater system (second series of the experiment) depended on the initial concentration of the studied substance in the arable layer of the soil and the irrigation regime, but did not differ for different types of soil (SSM no 1 or leached chernozem), which was loaded into the upper part of the filtration column (Table 4). From columns no 4 (arable layer simulated with SSM no 1) and no 5 (leached chernozem) when simulating the annual rate of precipitation (1000 mm in 30 days) and the initial concentration in the soil of 0.05 mg/kg, bicyclopiron appeared in the filtrate on the 2nd day of the experiment, while from column no 6 (leached chernozem) with the monthly rate of precipitation and the initial concentration in the soil of 0.01 mg/kg, the studied substance appeared in the filtrate only on the 5th day of observation. The highest concentrations of bicyclopiron in the filtrate from columns no. 4, 5, and 6 were observed on the fifth (0.054 mg/dm³), sixth (0.052 mg/dm³), and ninth (0.0006 mg/dm³) days of observations respectively. In the first two cases, i.e. at the initial concentration of the studied substance in the soil of 0.05 mg/kg, it exceeded the TLV of bicyclopiron for water reservoirs (0.0006 mg/dm³) by 90 and 87 times, respectively. At the initial concentration of the investigated substance in the leached chernozem of 0.01 mg/kg and modelled monthly rate of precipitation (column no 6), the maximum concentration of bicyclopiron in the filtrate was at the level of its TLV for water reservoirs (0.0006 mg/dm³). That is, with an increase in the initial concentration of bicyclopiron in the surface layer of the soil and the amount of water supplied to the column, the time of appearance accelerated and the concentration of the substance in the filtrate increased.

Since according to the results of the preliminary analysis, pydiflumetofen was found to be of low mobility [14, 19], the study of its vertical migration was carried out under simulations of extreme hydraulic load on the columns – the annual rate of precipitation (1000 mm) in 30 days (third series of the experiment). It was found that the levels and duration of the entry of pydiflumetofen into the filtrate depended both

Динаміка вмісту біциклопірону у фільтраті за різних умов експерименту

Table 4

Dynamics of the content of bicyclopyrone in the filtrate under different experimental conditions

Термін спостереження, доба / Observation period, day	Концентрація підіфлуметофену у фільтраті* (мг/дм ³) залежно від типу ґрунту та вихідного вмісту речовини в ґрунті / The concentration of pydiflumetofen in the filtrate* (mg/dm ³) depending on the type of soil the initial content of the substance in the soil		
	колона № 4 / column № 4	колона № 5 / column № 5	колона № 6 / column № 6
	МІЕ № 1 / SSM no 1	чорнозем вилужений / black soil lined	
	0,05 мг/кг / 0.05 mg/kg	0,05 мг/кг / 0.05 mg/kg	0,01 мг/кг / 0.01 mg/kg
	«річний» режим опадів / annual precipitation regime		«місячний» режим опадів / monthly precipitation regime
1	н.в. / ND	н.в. / ND	—
2	0,015	0,002	—
3	0,013	0,011	н.в. / ND
5	0,054	0,028	< 0,0004
6	0,037	0,052	—
7	0,033	0,03	0,00046
9	0,012	0,018	0,00060
11	0,0128	0,0164	0,00056
13	0,0088	0,0104	0,00052
15	0,005	0,006	0,00042
17	0,0035	0,0035	0,00040
20	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0004

Примітки:

- * – Для колон № 4 і № 5 наведено середні значення з трьох визначень.
- н.в. – не виявлено при МВ 0,0003 мг/дм³.
- «–» – визначення не проводили. Для отримання проби фільтрату об'ємом 750 мл відбір здійснювали один раз у дві доби.

Notes:

- * – For columns no 4 and no 5, average values from three determinations are given.
- ND – not detected at DL 0.0003 mg/dm³.
- «–» – no determination was made. To obtain a sample of filtrate with a volume of 750 ml, the withdrawal was carried out once every two days.

спостереження; максимальні концентрації сполуки у фільтраті були зареєстровані на 38-у–41-у та 80-у добу відповідно та становили в обох випадках 0,0032 мг/дм³, що в 1,5 раза перевищувало ГДК_{в.в.} (0,002 мг/дм³). За однакового гідравлічного навантаження та більшої вихідної концентрації в чорноземі вилуженому (0,3 мг/кг, колона № 8) вміст підіфлуметофену у фільтраті досягав максимуму раніше – на 69-у–73-у добу та був вищим (0,0043 мг/дм³), ніж при меншій вихідній концентрації (0,06 мг/кг, коло-

on its initial concentration and on the type of soil imitating the arable layer (Table 5). In particular, with the same initial concentration of the substance in the soil (0.06 mg/kg) and irrigation mode, in the filtrate from columns no 7 (SSM no 1) and no 9 (leached chernozem), pydiflumetofen appeared, respectively, on the 24th and the 51st day of observation; the maximum concentrations of the compound in the filtrate were registered on the (38th–41st) and 80th days, respectively, and were in both cases 0.0032 mg/dm³, which was 1.5 times higher than

на № 9) – 80-а доба та 0,0032 мг/дм³ відповідно. У фільтраті з колони № 7 (МГЕ № 1) речовину виявляли протягом 32 діб (з 24 по 55 добу спостереження), а з колон № 8 і 9, в яких орний шар імітували чорноземом вилуженим, – значно довше: 46 (з 45 по 90)

the TLV for water reservoirs (0.002 mg/dm³). With the same hydraulic load and a higher initial concentration in the leached chernozem (0.3 mg/kg, column no 8), the content of pydiflumetofen in the filtrate reached its maximum earlier – on the 69th–73rd day and was higher

Таблиця 5

Динаміка вмісту підіфлуметофену у фільтраті при максимальному водному навантаженні

Table 5

Dynamics of the content of pydiflumetofen in the filtrate at the maximum water load

Термін спостереження, доба / Observation period, day	Концентрація біциклопірону у фільтраті* (мг/дм ³) залежно від типу ґрунту, вихідного вмісту речовини в ґрунті та режиму зрошування / Concentration of bicyclopironone in the filtrate* (mg/dm ³) depending on the type of soil, the initial content of the substance in the soil and the mode of irrigation		
	колона № 7 / column № 7	колона № 8 / column № 8	колона № 9 / column № 9
	МГЕ № 1 / SSM no 1	Чорнозем вилужений / leached chernozem	
	0,06 мг/кг / 0.06 mg/kg	0,3 мг/кг / 0.3 mg/kg	0,06 мг/кг / 0.06 mg/kg
24	< 0,001	н.в. / ND	н.в. / ND
27	0,0012	н.в. / ND	н.в. / ND
33	0,0015	н.в. / ND	н.в. / ND
37	0,0016	н.в. / ND	н.в. / ND
38	0,0032	н.в. / ND	н.в. / ND
41	0,0032	н.в. / ND	н.в. / ND
45	0,0031	< 0,001	н.в. / ND
48	0,0013	< 0,001	н.в. / ND
51	0,0014	< 0,001	< 0,001
55	< 0,001	0,0015	0,0014
59	—	0,0023	0,0020
65	—	0,0023	0,0020
69	—	0,0043	0,0021
73	—	0,0043	0,0024
77	—	0,0025	0,0029
80	—	0,0025	0,0032
82	—	0,0023	0,0021
90	—	< 0,001	0,0012
95	—	—	< 0,001

Примітки:

1. * – Для колон № 4 і № 5 наведено середні значення з трьох визначень.

2. н.в. – не виявлено при МВ 0,0003 мг/дм³.

3. «–» – визначення не проводили. Для отримання проби фільтрату об'ємом 750 мл відбір здійснювали один раз у дві доби.

Notes:

1. * – For columns no 4 and no 5, average values from three determinations are given.

2. ND – not detected at DL 0.0003 mg/dm³.

3. «–» – no determination was made. To obtain a sample of filtrate with a volume of 750 ml, the withdrawal was carried out once every two days.

та 45 (з 51 по 95) діб відповідно. Отже, підіфлуметофен довше утримується чорноземом вилуженим, ніж МГЕ № 1, що відповідає закономірностям, відображеним у попередніх дослідженнях [6, 18].

Порівняльний аналіз результатів усіх 3 серій проведеного лабораторного експерименту з вивчення вертикальної міграції амікарбазону, біциклопірону та підіфлуметофену за профілем ґрунту в ґрунтовий потік виявив значні розбіжності в поведінці досліджуваних д. р. Так, при завантаженні верхньої частини колони МГЕ № 1 (колони № 4 і № 7), річній нормі опадів та майже однаковій вихідній концентрації в ґрунті (біциклопірону – 0,05 мг/кг, підіфлуметофену – 0,06 мг/кг), біциклопірон з'явився у фільтраті на 2 добу на рівні 0,015 мг/дм³ (табл. 4), підіфлуметофен – на 24-у добу на рівні < 0,001 мг/дм³ (табл. 5), який був більш, ніж у 15 разів нижчим. Біциклопірон виявляли у фільтраті протягом 19 діб і на 20-у добу концентрація була на рівні < 0,0006 мг/дм³, підіфлуметофен – протягом 32 діб і на 55-у добу концентрація була на рівні < 0,001 мг/дм³. Максимальні концентрації у фільтраті біциклопірону (0,054 мг/дм³) і підіфлуметофену (0,0032 мг/дм³) реєстрували відповідно на 5-у і (38-у–41-у) добу спостереження; до того ж вміст біциклопірону був у 17 разів вищим. Отже, підіфлуметофен є менш рухливим, з'являється у фільтраті значно пізніше і мігрує менш інтенсивно, створюючи нижчі концентрації у фільтраті, ніж біциклопірон. Зазначене співпадає з попередніми висновками про те, що підіфлуметофен є маломобільним (константа сорбції органічним вуглецем K_{oc} коливається в межах 1165–3808 мл/г, IV клас), а біциклопірон – дуже рухливим у більшості (17 з 23) випробуваних ґрунтів (K_{oc} від 6 до 50 мл/г, I–II клас) [19]. До того ж підіфлуметофен значно гірше розчиняється у воді порівняно з біциклопіроном: розчинність при 20°C становить відповідно 1,5 мг/л проти 1200 мг/л (табл. 1), тобто нижча у 800 разів, що за даними [6, 18] гальмує міграцію з ґрунту в підземні води.

За майже однакових умов проведення експерименту (колони № 3 і № 6): моделювання орного шару чорноземом вилуженим,

(0.0043 mg /dm³) than at a lower initial concentration (0.06 mg/kg, column no 9) – the 80th day and 0.0032 mg/dm³, respectively. In the filtrate from column no 7 (SSM no 1), the substance was detected for 32 days (from 24th to 55th days of observation), and from columns no 8 and 9, in which the arable layer was simulated with leached chernozem, for much longer: 46 (from 45th to 90th) and 45 (from 51st to 95th) days, respectively. Therefore, pydiflumetofen is kept longer by leached chernozem than by SSM no 1, which corresponds to the patterns shown in [6, 18].

A comparative analysis of the results of all three series of the conducted laboratory experiment on the study of vertical migration of amicarbazone, bicyclopyrone and pydiflumetofen into the ground water according to the soil profile revealed significant differences in the behaviour of the studied active substances. At the SSM no 1 loaded upper part of a column (columns no 4 and no 7), the annual rate of precipitation and almost the same initial concentration in the soil (bicyclopyrone — 0.05 mg/kg, pydiflumetofen — 0.06 mg/kg), bicyclopyrone appeared in the filtrate on the 2nd day at the level of 0.015 mg/dm³ (Table 4), pydiflumetofen — on the 24th day at a level of < 0.001 mg/dm³ (Table 5), which was more than 15 times lower. Bicyclopyrone was detected in the filtrate for 19 days and on the 20th day of the observation the concentration was at the level of < 0.0006 mg/dm³, pydiflumetofen — for 32 days and on the 55th day the concentration was at the level of < 0.001 mg/dm³. The maximum concentrations in the filtrate of bicyclopyrone (0.054 mg/dm³) and pydiflumetofen (0.0032 mg/dm³) were recorded, respectively, on the fifth and (38th–41st) days of observation; the content of bicyclopyrone was 17 times higher. Thus, pydiflumetofen is less mobile, appears in the filtrate much later and migrates less intensively, creating lower concentrations in the filtrate than bicyclopyrone. This is consistent with previous findings that pydiflumetofen is not very mobile (the organic carbon sorption constant K_{oc} ranges from 1165–3808 ml/g, IV class), and bicyclopyrone is very mobile in most (17 out of 23) tested soils (K_{oc} from 6 to 50 ml/g, I–II class) [19]. In addition, pydiflumetofen dissolves much worse in water compared to bicyclopyrone: the solubility at

«місячний» режим опадів, близькі вихідні концентрації в ґрунті (біциклопірону та амікарбазону відповідно 0,01 мг/кг та 0,02 мг/кг), біциклопірон з'явився у фільтраті на 5-у добу спостереження на рівні 0,0004 мг/дм³ (табл. 4), амікарбазон – на 3-у добу на рівні < 0,001 мг/дм³ (табл. 3). Біциклопірон виявляли у фільтраті протягом 16 діб і на 20-у добу концентрація була на рівні < 0,0004 мг/дм³, амікарбазон – протягом 42 діб і на 44-у добу концентрація була на рівні < 0,001 мг/дм³. Найвищі концентрації у фільтраті біциклопірону та амікарбазону зафіксували відповідно на 9-у (0,0006 мг/дм³) і 14-у (0,01 мг/дм³) добу спостереження. Тобто у чорноземі вилуженому амікарбазон є більш рухливим і мігрує довше та інтенсивніше, ніж біциклопірон. Зазначене узгоджується з раніше зробленими узагальненнями про те, що амікарбазон є мобільним (II клас, K_{oc} в межах 15–75 мг/л) незалежно від механічного складу та рН ґрунту, тоді як біциклопірон в окремих ґрунтах є помірно рухливим (III клас, K_{oc} в межах 75–500 мг/л) [19]. Крім того, амікарбазон має більшу розчинність у воді (4600 мг/л), ніж біциклопірон (1200 мг/л) (табл. 1), що за даними попередніх досліджень сприяє кращій міграції в системі «ґрунт – вода».

Висновки

1. Встановлено, що інтенсивність вертикальної міграції нових гербіцидів амікарбазону і біциклопірону та фунгіциду підіфлуметофену за профілем ґрунту в ґрунтовий потік залежить від вихідної концентрації речовини у верхньому шарі завантаження колони, який імітує орний шар ґрунту, та режиму зрошування: що більшими були вихідні концентрації усіх 3-х речовин та кількість поданої води у випадку обох гербіцидів, то вищим був вміст сполук у фільтраті. Рівні міграції біциклопірону в системі «ґрунт – ґрунтова вода» майже не залежали від типу орного шару ґрунту на відміну від підіфлуметофену, який у чорноземі вилуженому утримувався довше та мігрував повільніше, ніж у МІЕ №1.

2. Доведено, що за однакового режиму зрошування та близьких вихідних

20°C is 1.5 mg/l versus 1200 mg/l (Table 1), i.e. 800 times lower, which according to data [6, 18] inhibits migration from soil to groundwater.

Under almost the same conditions of the experiment (columns no 3 and no 6): simulation of the arable layer with leached chernozem, monthly precipitation regime, close initial concentrations in the soil (bicyclopyrone and amicarbazone, respectively 0.01 mg/kg and 0.02 mg/kg), bicyclopyrone appeared in the filtrate on the 5th day of observation at the level of 0.0004 mg/dm³ (Table 4), amicarbazone — on the 3rd day at the level of <0.001 mg/dm³ (Table 3). Bicyclopyrone was detected in the filtrate for 16 days and on the 20th day the concentration was at the level of 0.0004 mg/dm³, amicarbazone — for 42 days and on the 44th day the concentration was at the level of < 0.001 mg/dm³. The highest concentrations in the filtrate of bicyclopyrone and amicarbazone were recorded, respectively, on the ninth (0.0006 mg/dm³) and 14th (0.01 mg/dm³) day of observation. That is, in leached chernozem, amicarbazone is more mobile and migrates longer and more intensively than bicyclopyrone. This is consistent with previously made generalizations that amicarbazone is mobile (class II, K_{oc} in the range of 15–75 mg/l) regardless of the mechanical composition and pH of the soil, while bicyclopyrone in certain soils is moderately mobile (III class, K_{oc} within the range of 75–500 ml/g) [19]. In addition, amicarbazone has a greater solubility in water (4600 mg/l) than bicyclopyrone (1200 mg/l) (Table 1), which, according to [6], contributes to better migration in the soil–water system.

Conclusions

1. It was established that the intensity of vertical migration of the new herbicides amicarbazone and bicyclopyrone and the fungicide pydiflumetofen along the soil profile to the ground water depends on the initial concentration of the substance in the upper layer of the column loading, which simulates the arable layer of the soil, and the irrigation regime. The higher is the initial concentrations of all three substances and the amount of water supplied in the case of both herbicides, the higher was the content of compounds in the filtrate. The migration levels of bicyclopyrone in the soil–ground water system were almost independent of the type of topsoil, in contrast to pydiflumetofen, which retained longer in leached chernozem and migrated more slowly than in SSM no 1.

концентрацій у поверхневому шарі завантаження фільтраційної колони підфілметофен у порівнянні з біциклопіроном є менш рухливим, з'являється у фільтраті значно пізніше та мігрує з МГЕ № 1 повільніше; амікарбазон у порівнянні з біциклопіроном є більш рухливим, мігрує з чорнозему вилуженого довше та інтенсивніше. Серед досліджуваних речовин найвища потенційна небезпека забруднення ґрунтових вод внаслідок вертикальної міграції з найпоширеніших в Україні чорноземних ґрунтів притаманна амікарбазону, найнижча – підфілметофену.

Подальші дослідження будуть спрямовані на наукове обґрунтування медико-санітарного нормативу – гранично допустимої концентрації в ґрунті амікарбазону, біциклопіроно та підфілметофену.

Конфлікт інтересів. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

2. It has been proven that under the same irrigation regime and similar initial concentrations in the surface layer of the loading of the filtration column, pydiflumetofen is less mobile compared to bicyclopiron, appears in the filtrate much later and migrates from SSM no 1 more slowly; compared to bicyclopiron, amicarbazone is more mobile, migrates from leached chernozem longer and more intensively. Of the studied substances, the highest potential danger of groundwater contamination due to vertical migration from chernozem soils, the most common in Ukraine, is inherent to amicarbazone, and the lowest to pydiflumetofen.

Further research will be directed to the scientific substantiation of the medical and sanitary standard — the threshold limit value of amicarbazone, bicyclopiron and pydiflumetofen in the soil.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ/REFERENCES

1. Ткаченко ІВ, Антоненко АМ, Бардов ВГ. Гігієнічна оцінка змін асортименту та обсягів застосування пестицидів у сільському господарстві України з 2015 по 2019. Медична наука України. 2019;3–4:64–8. DOI: 10.32345/2664-4738.3-4.2019.10. [Tkachenko IV, Antonenko OM, Bardov VG. Hygienic assessment of changes in the range and volume of pesticide use in the agriculture of Ukraine from 2015 to 2019. Medical Science of Ukraine. 2019;3–4:64–8. DOI: 10.32345/2664-4738.3-4.2019.10].
2. Опубліковано статистику використання ЗЗР в Україні та світі. 10 червня 2021 р. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://superagronom.com/news/13330-opublikovano-statistiku-vikoristannya-zzr-v-ukrayini-ta-sviti#>. [Statistics on the use of PPE in Ukraine and the world have been published. June 10, 2021. [Electronic resource]. – Access mode: <https://superagronom.com/news/13330-opublikovano-statistiku-vikoristannya-zzr-v-ukrayini-ta-sviti#>].
3. Водна стратегія України на період до 2050 року. Схвалена Розпорядженням Кабінету Міністрів України від 9 грудня 2022 р. № 1134-р. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1134-2022-%D1%80#Text>. [Water strategy of Ukraine for the period until 2050. Approved by the Decree of the Cabinet of Ministers of Ukraine dated December 9, 2022 №. 1134. [Electronic resource] – Access mode: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1134-2022-%D1%80#Text>].
4. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2020 році. Київ, 2021. – 385 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mtu.gov.ua/content/nacionalna-dopovid-pro-yakist-pitnoi-vodi-ta-stan-pitnogo-vodopostachannya-v-ukraini.html>. [National report on the quality of drinking water and the state of drinking water supply in Ukraine in 2020. Kyiv, 2021. – 385 p. [Electronic resource]. – Access mode: <https://mtu.gov.ua/content/nacionalna-dopovid-pro-yakist-pitnoi-vodi-ta-stan-pitnogo-vodopostachannya-v-ukraini.html>].
5. Бондаренко ЮГ, Джулай ОС, Рябовол ВМ, Нікітюк СС. Епідеміологічна оцінка впливу нітратів питної води децентралізованих джерел водопостачання на здоров'я дітей раннього віку у Черкаській області. Довкілля та здоров'я. 2019;3(92):38–41. DOI: 10.32402/dovkil2019.03.038. [Bondarenko YG, Julai OS, Ryabovol VM, Nikityuk SS. Epidemiological assessment of the impact of nitrates in drinking water from decentralized water supply sources on the health of young children in the Cherkasy region. Environment and health. 2019;3(92):38–41.] DOI: 10.32402/dovkil2019.03.038.
6. Осокіна НІ. Процеси міграції пестицидів і поводження з пестицидами у геологічному середовищі. Мінеральні ресурси України. 2022;2:42–6. DOI: 10.31996/mru.2022.2.42-46. [Osokina NP. Processes of migration of pesticides and handling of pesticides in the geological environment. Mineral resources of Ukraine. 2022;2:42–6] DOI: 10.31996/mru.2022.2.42-46.
7. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Прогноз лімітуючої ланки міграції амікарбазону у системі «ґрунт – суміжні середовища». Актуальні питання розвитку медичних наук у XXI ст. : збірник тез наукових робіт учасників міжнародної науково-практичної конференції, м. Львів, 22–23.05.2020 року. Львів: ГО «Львівська медична спільнота», 2020. С. 94–6. [Martyanova YV, Korshun MM. Prediction of the limiting link of amicarbazone migration in the system "soil – adjacent environments". Current issues of the development of medical sciences in the 21st century.: a collection of theses of scientific works of the

- participants of the international scientific and practical conference, Lviv, May 22–23, 2020. Lviv: NGO "Lviv Medical Community", 2020. P. 94–6.]
8. Коршун ММ, Мартіянова ЮВ, Ткаченко П. Прогнозування провідної ланки міграції та оцінка потенційної небезпечності для довкілля та здоров'я людини піддіфметофену та біциклопірону. Тези доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції "Multidisciplinary research", Більбао, 21–24.11.2020 року. Більбао, Іспанія, 2020. С. 208–12. [Korshun MM, Martiyanova YuV, Tkachenko P. Prediction of the leading link of migration and assessment of the potential danger to the environment and human health of podiflometofen and bicyclopiron. Abstracts of reports of the XIV International scientific and practical conference "Multidisciplinary research", Bilbao, November 21–24, 2020. Bilbao, Spain, 2020. pp. 208–12.]
 9. Державний реєстр пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/upravlinnya-vidhodamy/derzhavnyj-reyestr-pestytsydiv-i-agrohimiaktiv-dozvolenyh-do-vykorystannya-v-ukrayini>. [State register of pesticides and agrochemicals approved for use in Ukraine. [Electronic resource]. – Access mode: <https://mepr.gov.ua/upravlinnya-vidhodamy/derzhavnyj-reyestr-pestytsydiv-i-agrohimiaktiv-dozvolenyh-do-vykorystannya-v-ukrayini>.]
 10. PPDB: Pesticide Properties Data Base. University of Hertfordshire. Version: July 2020. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>. [PPDB: Pesticide Properties Data Base. University of Hertfordshire. Version: July 2020. [Electronic resource]. Access mode: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>.]
 11. Public release summary on the evaluation of the new active bicyclopiron in the product Talinor Herbicide. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. 2017. P. 29–30. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/26736-prs-bicyclopiron-talinor-herbicide.pdf>.
 12. Гончарук ЄГ. Особливості гігієнічного нормування екзогенних хімічних речовин у ґрунті. Загальна гігієна. Пропедевтика гігієни, за ред. ЄГ Гончарука. – Київ: Вища школа, 1995. 316–24 с. [Honcharuk EH. Peculiarities of hygienic regulation of exogenous chemical substances in the soil. General hygiene. Propedeutics of hygiene, edited by Yeh Honcharuk. – Kyiv: Higher School, 1995. 316–24 p.]
 13. Балюк СА, Воротинцева ЛІ, Соловей ВБ, Шимель ВВ. Реалії українського чорнозему: сучасний стан, еволюція, охорона та стале управління. Вісник аграрної науки. 2023;3:5–13. DOI:10.31073/agrovisnyk202303-01. [Balyuk SA, Vorotyntseva LI, Solovei VB, Shimel VV. Realities of Ukrainian chernozem: current state, evolution, protection and sustainable management. Herald of Agrarian Science. 2023;3:5–13. DOI:10.31073/agrovisnyk202303-01].
 14. Korshun MM, Martiyanova YV, Korshun OM. Risk assessment of new pesticides to public health as potential contaminants of underground and surface water sources. Wiadomości Lekarskie. 2022;75(7):1718–23. DOI: 10.36740/WLek202207120.
 15. Чиняк А, Приходько МВ. Розподіл температур повітря і опадів по території України. Збірник наукових праць студентів географічного факультету. Ужгород, 2020. С. 116–20. [Chinyak A, Prykhodko MV. Distribution of air temperatures and precipitation on the territory of Ukraine. A collection of scientific works of students of the Faculty of Geography. Uzhhorod, 2020. С. 116–20.]
 16. Про внесення змін до Гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів: Наказ МОЗ України від 28.05.2020 р. № 1276. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0567-20#Text>. [On making changes to the Hygienic standards and regulations for the safe use of pesticides and agrochemicals: Order of the Ministry of Health of Ukraine dated May 28, 2020 № 1276. [Electronic resource]. – Access mode: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0567-20#Text>.]
 17. Про затвердження Змін до Гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування пестицидів і агрохімікатів: Наказ МОЗ України від 18.05.2021 р. № 961. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0745-21#Text>. [On the approval of Amendments to the Hygienic Standards and Regulations for the Safe Use of Pesticides and Agrochemicals: Order of the Ministry of Health of Ukraine dated 18.05.2021 p. № 961. [Electronic resource]. – Access mode: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0745-21#Text>.]
 18. Чміль ВД. До проблеми вивчення долі діючих речовин засобів захисту рослин у ґрунті. Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. 2016;2(74):32–44. [Chmil VD. To the problem of studying the fate of active substances of plant protection products in the soil. Modern problems of toxicology, food and chemical safety. 2016;2(74):32–44].
 19. Мартіянова ЮВ, Коршун ММ. Прогнозування ступеню небезпечності забруднення ґрунту, підземних та поверхневих вододжерел пестицидами з класів триазолонів, трикетонів та карбоксамідів залежно від ґрунтово-кліматичних умов. Український науковий медичний молодіжний журнал. 2021. 124(2):77–88. DOI: 10.32345/USMYJ.2(124).2021.77-88. [Martiyanova YV, Korshun MM. Prediction of the degree of danger of contamination of soil, underground and surface water sources with pesticides from the classes of triazolones, triketones and carboxamides depending on soil and climatic conditions. Ukrainian Scientific Medical Youth Journal. 2021. 124(2):77–88. DOI: 10.32345/USMYJ.2(124).2021.77-88].

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ

Мартіянова Юлія Володимирівна, аспірант кафедри комунальної гігієни та екології людини з курсом вікової гігієни Національного медичного університету імені О.О. Богомольця. Адреса: бульвар Тараса Шевченка, 13, 01601, м. Київ, Україна. Email: ulia.martianova@gmail.com. ORCID: 0000-0002-9609-2717.

Коршун Ольга Михайлівна, кандидат біологічних наук, провідний науковий співробітник Інституту гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця. Адреса: бульвар Тараса Шевченка, 13, 01601, м. Київ, Україна. Email: lab_chrom@ukr.net. ORCID: 0000-0003-1591-7340.

Ліпавська Алла Олексіївна, науковий співробітник інституту гігієни та екології Національного медичного університету імені О.О. Богомольця. Адреса: бульвар Тараса Шевченка, 13, 01601, м. Київ, Україна. Email: lab_chrom@ukr.net. ORCID: 0000-0001-5870-2206.

Коршун Марія Михайлівна, доктор медичних наук, професор кафедри комунальної гігієни та екології людини з курсом вікової гігієни Національного медичного університету імені О.О. Богомольця, бульвар Тараса Шевченка. Адреса: 13, м. Київ, 01601, Україна. Email: mkorshun@ukr.net. ORCID: 0000-0002-0204-8281.

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВНЕСОК КОЖНОГО АВТОРА / INFORMATION ON CONTRIBUTION OF EACH AUTHOR

Ю.В. Мартіянова / Y.V. Martianova^{B,C,E}

О.М. Коршун / O.M. Korshun^{B,D,E}

А.О. Ліпавська / A.O. Lipavska^{C,D}

М.М. Коршун / M.M. Korshun^{A,F,G}

Стаття надійшла до редакції 04.10.2023 р.

Дата рецензування 15.02.2024 р.

Дата публікації (оприлюднення) 10.07.2024 р.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yuliia Martianova – Post-graduate student at the Department of Communal Hygiene and Human Ecology with a Course in Age Hygiene of the National Medical University named after O.O. Bogomolets. Address: 13 Taras Shevchenko Boulevard, 01601, Kyiv, Ukraine. Email: ulia.martianova@gmail. ORCID: 0000-0002-9609-2717.

Olha Korshun – Candidate of Biological Sciences, Leading Researcher of the Institute of Hygiene and Ecology of the National Medical University named after O.O. Bogomolets. Address: 13 Taras Shevchenko Boulevard, 01601, Kyiv, Ukraine. Email: lab_chrom@ukr.net. ORCID: 0000-0003-1591-7340.

Alla Lipavska – Researcher at the Institute of Hygiene and Ecology of the National Medical University named after O.O. Bogomolets. Address: 13 Taras Shevchenko Boulevard, 01601, Kyiv, Ukraine. Email: lab_chrom@ukr.net. ORCID: 0000-0001-5870-2206.

Maria Korshun – Doctor of Medicine Sciences, Professor of the Department of Communal Hygiene and Human Ecology with a Course in Age Hygiene of the National Medical University named after O.O. Bogomolets. Address: 13 Taras Shevchenko Boulevard, 01601, Kyiv, Ukraine. Email: mkorshun@ukr.net. ORCID: 0000-0002-0204-8281.

The article was received by the editors on October 4, 2023

Review date February, 15, 2024

Publication date July, 10, 2024