

ТЕОРІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

УДК 614.777:632.952

DOI 10.54229/2226-2008-2023-2-1

Г. П. Бардов, О. П. Вавріневич, М. В. Кондратюк, Т. І. Зінченко

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ГРАНИЧНО ДОПУСТИМОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ НОВОГО ФУНГІЦИДУ КЛАСУ БЕНЗАМІДІВ ФЛУТОЛАНІЛУ У ВОДІ ВОДОЙМ

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

УДК 614.777:632.952

Г. П. Бардов, О. П. Вавріневич, М. В. Кондратюк, Т. І. Зінченко

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ГРАНИЧНО ДОПУСТИМОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ НОВОГО ФУНГІЦИДУ КЛАСУ БЕНЗАМІДІВ ФЛУТОЛАНІЛУ У ВОДІ ВОДОЙМ

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

Метою роботи було дослідження впливу флутоланілу на загальносанітарний режим водойм та експериментальне обґрунтування його гранично допустимої концентрації.

Визначено кількість флутоланілу, що впливає на природні процеси у воді, розрахована порогова концентрація за санітарно-токсикологічним показником шкідливості та проведено експериментальне обґрунтування гранично допустимої концентрації.

Встановлено, що концентрація флутоланілу у воді 0,001 мг/дм³ є пороговою за загальносанітарним показником шкідливості, за органолептичним – 0,001 мг/дм³; за санітарно-токсикологічним показником шкідливості – 0,06 мг/дм³.

Висновки. Обґрунтовано величину ГДК у воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення для флутоланілу на рівні 0,001 мг/дм³.

Ключові слова: фунгіциди, загальносанітарний режим водойм, гранично допустима концентрація, розчинений кисень, активна реакція води.

UDC 614.777:632.952

H. P. Bardov, O. P. Vavrinevych, M. V. Kondratiuk, T. I. Zinchenko

EXPERIMENTAL SUBSTANTIATIONS OF THE MAXIMUM PERMISSIBLE CONCENTRATION OF THE NEW FLUTOLANIL BENZAMIDE FUNGICIDE IN WATER BODIES

Bogomolets National Medical University, Kyiv, Ukraine

During the registration of chemical preparations with new active substances, it is necessary to conduct thorough research on their impact on the general sanitary regime of water bodies.

The aim of the study. In the article we raised a question of the relevance of the hygienic approach to the assessment of the flutolanil based fungicide application safety to human and environment and its effect on the sanitary regime of water bodies for domestic and drinking, cultural and household purposes.

Materials and methods. Hygienic studies of the flutolanil influence on the processes, taking place in water of the model water bodies, were carried out. The amount of studied active substance, affecting organoleptic properties, the biochemical oxygen consumption, the dynamics of the saprophyte microflora, the nitrogen content of ammonia, the nitrogen of nitrites and nitrates, was determined, as well as the content of dissolved oxygen in water and the active reaction of water (pH). The sanitary-toxicological index of hazard was calculated. Statistical calculations of the arithmetic mean, the error of mean and significant difference between the means were also performed.

As a **result** of the conducted studies, it was established that concentration of flutolanil in water bodies at 0,001 mg/dm³ is the threshold by the organoleptic and by general sanitary index of hazard (according to the sanitary-toxicological indicator index of hazard is 0,06 mg/dm³).

Conclusions. It was substantiated the maximum permissible concentration of flutolanil in water for domestic and drinking, cultural and household purposes – 0,001 mg/dm³ (the limiting index based on organoleptic and general sanitary indices of hazard). It is perspective to use the obtained results to predict the danger of deterioration of the sanitary condition of water bodies due to using compounds of the benzamide class.

Key words: fungicide, general sanitary regime of water bodies, nitrogen-containing compounds, dissolved oxygen, active reaction of water.

Вступ. Після надходження хімічних засобів захисту рослин до водоймищ в небезпечних (нерегламентованих) кількостях підвищуються ризики погіршення механізмів їх самоочищення від органічних речовин, зміщення органолептичних показників води від природних фонових значень, проявів

токсичності із ймовірним виникненням віддалених ефектів дії.

Відомо, що пестициди здатні до прямого та/або опосередкованого впливу на здоров'я людини (після надходження до організму із питною водою та лімітування водокористування через погіршення природних процесів самоочищення водойм, відповідно) [1–5].

© Г. П. Бардов, О. П. Вавріневич та ін., 2023

В Україні станом на 2021 рік забезпеченість населення централізованим водопостачанням у сільській місцевості складає всього 30,1%, а в поєднанні із незадовільним станом водопровідної мережі (33,3% потребують ремонту), технологічною застарілістю очисних споруд та схем водопідготовки переважної більшості водопровідних станцій не дає змоги кількісно зменшувати концентрацію токсичних речовин, що розчинені у воді, в тому числі і діючих речовин хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) [6–8].

Всі ці фактори створюють передумови необхідності обґрунтування гранично допустимої концентрації (ГДК) пестицидів у воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення за трьома ознаками шкідливості – органолептичною, загальносанітарною та санітарно-токсикологічною.

Мета та завдання. Дослідження впливу нового фунгіциду класу бензамідів флутоланілу на загальносанітарний режим водойм господарсько-питного і культурно-побутового призначення та експериментальне обґрунтування гранично допустимої концентрації флутоланілу у воді водойм.

Матеріали і методи досліджень. У дослідженні були використані методи лабораторного експерименту, газорідинної хроматографії (ГРХ), а також аналітичний, статистичний, бібліографічний методи [9; 10]. З огляду на вищевикладене та ймовірну перспективність застосування препаратів в сільському господарстві, до складу яких входить фунгіцид флутоланіл, була проведена гігієнічна оцінка впливу даної хімічної речовини на загально-санітарний режим водойм, отримані результати були використані під час наукового обґрунтування ГДК у воді водойм. Дослідження із впливу на водоймища сільськогосподарського та господарсько-питного призначення проводились відповідно до чинних методичних рекомендацій [11–15].

Досліджувалась інтенсивність та динаміка процесів: біохімічного споживання кисню (БСК), зміни чисельності сапрофітної мікрофлори, мінералізації азотовмісних речовин, рівні вмісту розчиненого у воді кисню та зміни в активній реакції водного середовища (рН) за різних концентрацій флутоланілу (від 0,0001 до 0,01 мг/дм³, даний діапазон був отриманий під час визначення порогової концентрації флутоланілу у воді за органолептичною ознакою шкідливості). Як розчинник нами використовувалася річкова вода.

Результати. В результаті проведених досліджень було встановлено, що протягом всього періоду спостережень флутоланіл в концентраціях 0,0001 мг/дм³ та 0,001 мг/дм³ не чинив впливу на біохімічне споживання кисню (БСК) у воді. Відмінності досліджуваних проб від контрольних знаходились в межах (6-32%) і порівняно із контрольними були недостовірними ($p > 0,05$; $t = 0,449-2,364$) (рисунок 1). Проте, при вмісті флутоланілу у воді в концентрації 0,01 мг/дм³ на 5-15 доби дослідження встановлено достовірне зниження БСК ($p < 0,05$; $t = 2,509-6,884$), відмінності від контрольних величин складала від 14 до 23%.

Таким чином, пороговою величиною за впливом на процеси БСК можна визначити концентрацію на рівні 0,001 мг/дм³.

Паралельно в ці ж строки визначалася чисельність водної мікрофлори.

Контроль динаміки росту та розвитку сапрофітних бактерій визначали за мікробним числом (рисунок 2).

Аналіз даних, наведених в рисунку 2, показує, що флутоланіл в усіх досліджуваних концентраціях (0,0001-0,01 мг/дм³) не чинив впливу на ріст та відмирання сапрофітних мікроорганізмів, його присутність не мала достовірно значимого ефекту ($p > 0,05$; t -Ст'юдента в межах від 0,021 до 2,342).

В концентрації 0,01 мг/дм³ флутоланіл не має достовірного впливу на ріст та відмирання сапрофітних мікроорганізмів ($p > 0,05$). Коефіцієнт Ст'юдента при вмісті флутоланілу у воді в концентрації 0,01 мг/дм³ не сягав статистично значимого рівня ($p > 0,05$; $t < 3,18$).

Таким чином, як порогова величина за впливом флутоланілу на ріст та відмирання водної мікрофлори може бути обґрунтована концентрація 0,01 мг/дм³.

Аналіз результатів вивчення впливу флутоланілу на динаміку процесів нітрифікації у воді азотовмісних органічних сполук (рисунок 3) дозволив встановити, що протягом всього періоду експерименту флутоланіл в концентраціях 0,0001 та 0,001 мг/дм³ не чинив значного впливу на вміст азоту аміаку. Відмінності досліджуваних проб від контрольних знаходились в межах (0-9%) і порівняно із контрольними були недостовірними ($p > 0,05$; $t = 0,253-2,402$). За концентрації флутоланілу у воді на рівні 0,01 мг/дм³ на 7 добу було встановлено достовірне зниження вмісту азоту аміаку ($p < 0,05$; $t = 3,693$), відмінності від контрольних величин складала 18%.

Водночас необхідно зазначити, що процес амоніфікації завершився до 30-ї доби дослідження. Отримані результати дають змогу обґрунтувати як порогову величину за впливом на динаміку вмісту азоту аміаку концентрацію флутоланілу у воді на рівні 0,001 мг/дм³.

Під час дослідження впливу флутоланілу на вміст азоту нітритів у воді модельних водойм (рисунок 4) було встановлено, що протягом всього періоду експерименту флутоланіл в концентраціях 0,0001 та 0,001 мг/дм³ не чинив впливу на вміст азоту нітритів у воді. Відмінності досліджуваних проб від контрольних знаходились в межах (0-8%) і порівняно із контрольними були недостовірними ($p > 0,05$; $t = 0,264-2,328$). За концентрації флутоланілу у воді на рівні 0,01 мг/дм³ на 5-20 добу було встановлено достовірне підвищення вмісту азоту нітритів ($p < 0,05$; $t = 3,442-8,287$), відмінності від контрольних величин складала від 8 до 32% (максимальне відхилення від контрольних значень припадало на 15 добу дослідження).

З цього слідує, що пороговою концентрацією речовини за цим показником можна прийняти концентрацію флутоланілу на рівні 0,001 мг/дм³.

Результати вивчення впливу флутоланілу на вміст азоту нітратів (рисунок 5) показали, що флутоланіл в усіх досліджуваних концентраціях не має суттєвого впливу на динаміку вмісту азоту нітратів. Відмінності результатів спостережень від контрольних величин складала 1-9% ($p > 0,05$; $t = 0,494-2,439$).

Необхідно відмітити, що процес мінералізації органічних речовин води в присутності флутоланілу мав

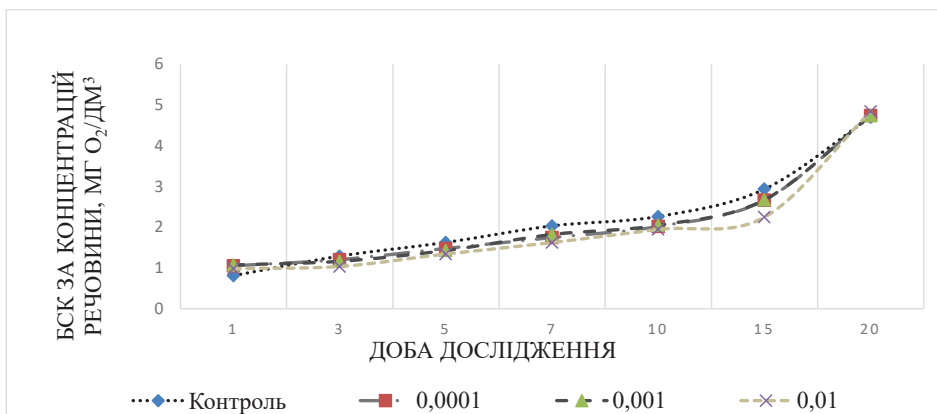


Рис. 1. Біохімічне споживання кисню за концентрацій речовини, мг O_2/dm^3

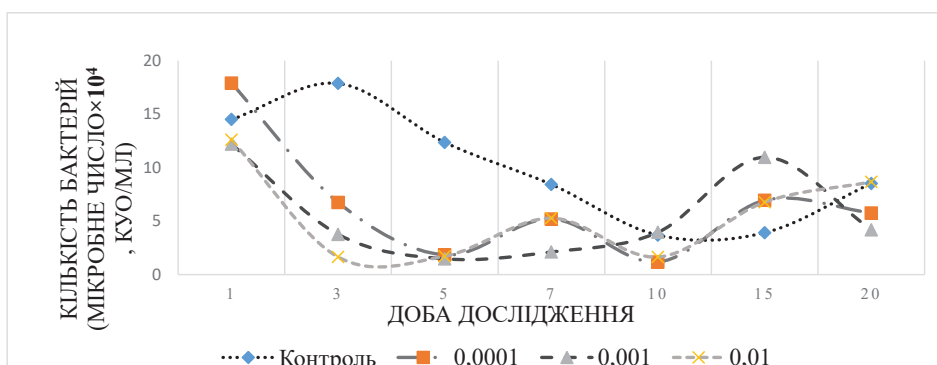


Рис. 2. Динаміка мікробного числа води модельних водойм

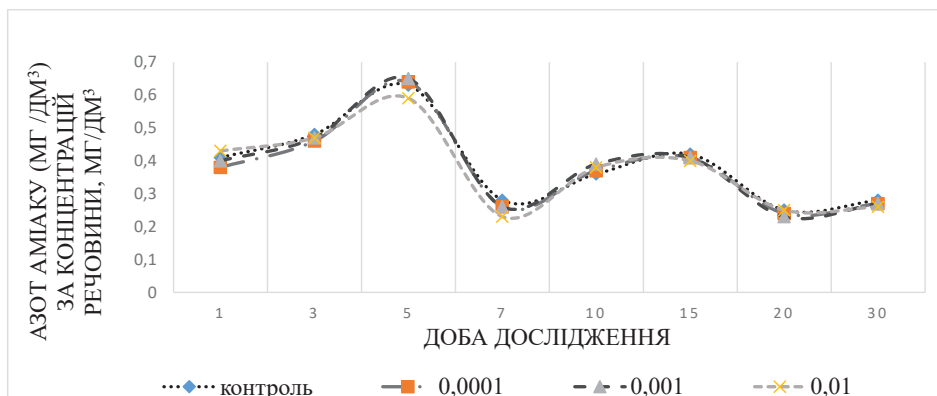


Рис. 3. Азот аміаку (мг/дм³) за концентрацій речовини, мг/дм³

закономірну послідовність стадій. Процес мінералізації завершився до 30-ї доби спостереження. Як порогову величину за цим показником можна рекомендувати концентрацію 0,01 мг/дм³.

Контроль динаміки процесу нітрифікації в модельних водоймах проводили під час дослідженні активної реакції середовища (рН) і розчиненого в ній кисню (рисунки 6 та 7).

В дослідях, проведених під час вивчення впливу флутоланілу на динаміку вмісту у воді розчиненого кисню, показано, що речовина в концентраціях від

0,0001 мг/дм³ до 0,01 мг/дм³ не мала негативного впливу протягом усього періоду досліджень. Відмінність в усіх досліджуваних пробах у порівнянні із контрольними величинами коливались в межах 0-7% ($p > 0,05$; $t = 0,251-2,413$). Пороговою концентрацією флутоланілу за впливом на розчинений кисень у воді можна прийняти величину, що перевищує 0,01 мг/дм³.

Як показали результати експериментальних досліджень, активна реакція води (рН) в усіх вивчених концентраціях флутоланілу не відрізнялися від контрольних величин. Відмінність досліджуваних проб від

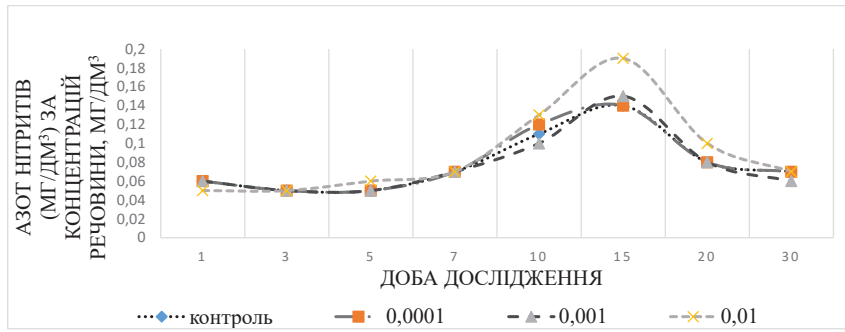


Рис. 4. Азот нітритів (мг/дм³) за концентрацій речовини, мг/дм³

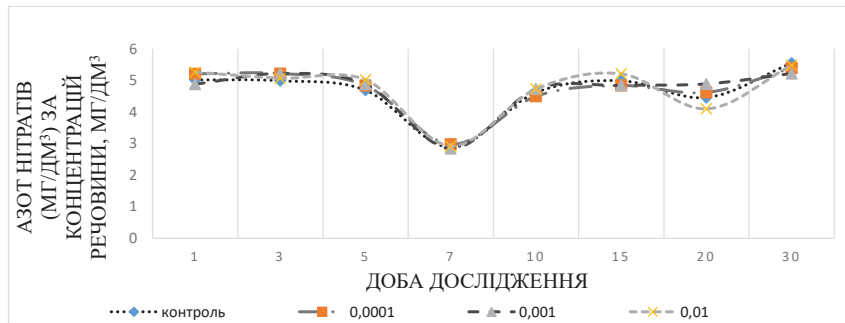


Рис. 5. Азот нітратів (мг/дм³) за концентрацій речовини, мг/дм³

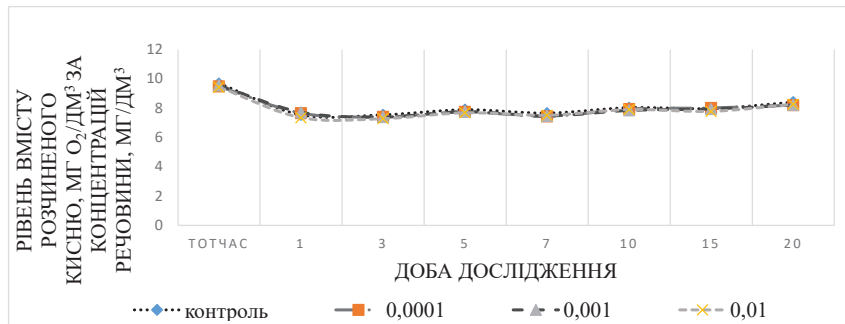


Рис. 6. Рівень вмісту розчиненого кисню, мг O₂/дм³ за концентрацій речовини, мг/дм³

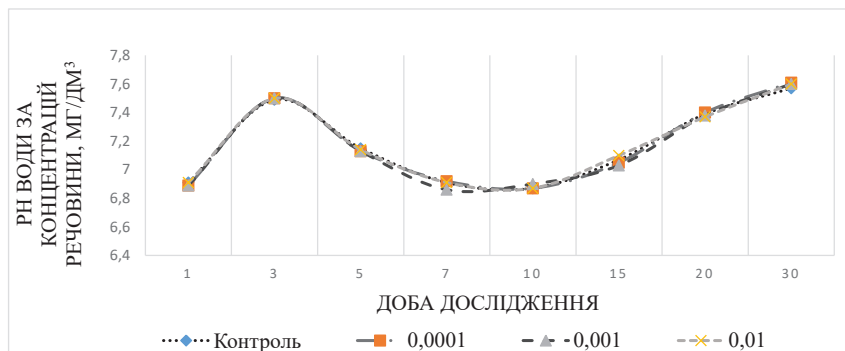


Рис. 7. Активна реакція води (рН) за концентрацій речовини, мг/дм³

контрольних були недостовірними, а коливання становили 0-1% протягом усього періоду досліджень ($p > 0,05$; $t = 0,146-2,402$). Порогова концентрація встановлена на рівні 0,01 мг/дм³.

В результаті проведених досліджень встановлено, що як порогова за загальносанітарним показником шкідливості може бути призначена концентрація флутоланілу у воді на рівні 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – вплив на процеси амоніфікації та нітрифікації).

Враховуючи результати наших попередніх досліджень впливу флутоланілу на органолептичні властивості води як порогова за органолептичним показником шкідливості може бути рекомендована концентрація флутоланілу у воді на рівні 0,001 мг/дм³, (лімітуючий критерій – вплив на запах води за температури 60°C).

Розрахована порогова концентрація флутоланілу у воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості – 0,06 мг/дм³.

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити порогові рівні флутоланілу за основними показниками шкідливості (таблиця 1).

За такого значення рівня вмісту флутоланілу у воді, яка дорівнює його ГДК (0,001 мг/дм³) та середньодобовому споживанні води 3 дм³ ймовірно надходження речовини буде становити 0,003 мг/добу, що у свою чергу складає 0,17% від допустимого добового над-

ходження флутоланілу до організму людини (1,8 мг/доба), розрахованого на підставі визначеної величини допустимої добової дози.

Висновки. Обґрунтовано величину ГДК у воді водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення для флутоланілу на рівні 0,001 мг/дм³ (лімітуючий показник – органолептичний та загальносанітарний). Перспективним є використання отриманих результатів для прогнозування небезпеки погіршення санітарного стану водойм при застосування сполук класу бензамідів.

Таблиця 1

Порогові концентрації флутоланілу за основними показниками шкідливості

Показник шкідливості	Характер прояву	Концентрація, мг/дм ³
Органолептичний (запах)	Поріг	0,001
Загальносанітарний (вплив на процеси амоніфікації та нітрифікації)	Поріг	0,001
Санітарно-токсикологічний	Недіюча концентрація	0,06
Гранично допустима концентрація (органолептичний та загальносанітарний)	-	0,001

ЛІТЕРАТУРА

1. Storchous IM. Reduction of pesticide side effects on crops (according to the online journal Agronom from November 9, 2017). [Internet]. [cited 2023 Feb 20]. Available from: <https://agronom.com.ua/zmenshennya-pobichnogo-vplyvu-pestytsydiv-na-kultury/>.
2. Khyzhniak SV, Voytsitskiy VM, Danchuk VV, Midyk SV, Laposha OA, Ushkalov VO. Pathways of migration of persistent pesticides through trophic chains of terrestrial and aquatic ecosystems. Biosystems and Natural Resources. 2018;10(1-2):36-43. [Internet]. [cited 2023 Feb 20]. Available from: <http://journals.nubip.edu.ua/index.php/Bio/article/download/10280/9060>.
3. Kolesnyk NL. Toxic impact of pesticides on biota of freshwater bodies (review). Fisheries Science of Ukraine. 2015;(4):31-53. doi: 10.15407/fsu2015.04.031. [Internet]. [cited 2023 Feb 20]. Available from: http://nbuv.gov.ua/UJRN/rnu_2015_4_5.
4. Ivankiv M, Vovk S, Marcynovskyi V. Features of negative impact of organochlorine pesticides on environment. Bulletin of Lviv National Agrarian University. Series: Agronomy. Lviv. 2013;17(1):44-48. [Internet]. [cited 2023 Feb 20]. Available from: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vlnau_act_2013_17\(1\)_10](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vlnau_act_2013_17(1)_10).
5. Oliynyk MS. “Vykorystannia pestytsydiv i ahrokhimikativ u silskomu hospodarstvi: pravovi problemy”//Materialy VIII Miedzynarodowej naułowi-praktyczney konferencij “Naukova przestrzen Europy – 2012” Volume 26. Pravo.: Przemysl. Nauka i studia – 104 p. – p. 15–17.
6. Derzhprodsposhyvsluzhba. “Pro kontrol za stanom vodopostachannia, vodovidvedennia ta dotrymanniam pokaznykiv bezpechnosti ta yakosti pitnoi vody u 2021 rotsi”. January 10, 2022. URL: <https://dpss.gov.ua/news/pro-kontrol-za-stanom-vodopostachannya-vodovidvedennya-ta-dotrimanniam-pokaznykiv-bezpechnosti-ta-yakosti-pitnoyi-vodi-u-2021-roci#mainContent> (accessed February 20, 2023).
7. Slovo i Dilo. “Tsentralne vodopostachannia Ukrainy: skilky merezh perebuvaie v avarijnomu stani”. Infographic based on the concept of the General Targeted Social Program "Pytna voda Ukrainy" for 2022-2026 as of June 11, 2021. URL: <https://www.slovoidilo.ua/2021/06/11/infografika/suspilstvo/centralne-vodopostachannya-ukrayiny-skilky-merezh-perebuyaye-avarijnomy-stani> (accessed February 20, 2023).
8. Verkhovna Rada of Ukraine. “Pro ratyfikatsiiu Stokholmskoi konventsii pro stiiki orhanichni zabrudniuvachi: Zakon Ukrainy vid 18.04.2007 r. № 949-V”. Visnyk Verkhovnoi Rady Ukrainy. 2007. No. 30, art. 396. URL: http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/995_a07 (accessed February 20, 2023).
9. Methodical instructions for determining flutolanil in water by gas-liquid chromatography. No. 1776-2021. Approved by the order of the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine, 21.10.2021, No. 682.
10. On amendments to the Hygienic Norms and Regulations for the safe use of pesticides and agrochemicals. Approved by the order of the Ministry of Health of Ukraine, 02.02.2016, No. 55, registered in the Ministry of Justice of Ukraine on 10.02.2016, No. 207/28337 (as amended by the order of 28.05.2020, No. 1276). Official Bulletin of Ukraine. 2022.
11. Methodological instructions for the hygienic assessment of new pesticides: MU No. 4263-87. [Approved 13.03.87]. 1988. 210 p.

ТЕОРІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

12. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance flutolanil. EFSA Scientific Report (2008) 126, 63 p. URL: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2008.126r> (accessed February 20, 2023).
13. Guidelines for Drinking-Water Quality. Second Edition. Geneva: World Health Organization, 1993. Vol.1; 1996. Vol. 2; 1997. Vol. 3.
14. Permissible Concentrations (PC) and Indicative Allowable Levels (IAL) of Harmful Substances in Water Bodies of Drinking and Cultural and Domestic Water Use № 6025-91 dated 21.10.91. URL: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/v6025400-91> (accessed: 20.02.2023).
15. Prokopov V.O. Drinking water of Ukraine: medical-ecological and sanitary-hygienic aspects: monograph / V.O. Prokopov; edited by A.M. Serdyuk. Kyiv : VSV "Medicine", 2016. 400 p.

Надійшла до редакції 09.05.2023 р.

Прийнята до друку 30.05.2023 р.

Електронна адреса для листування elena-vavrinevich@ukr.net