

ПИТАННЯ ГІГІЄНИ ТА ЕКОЛОГІЇ

УДК 632.95.024.391:[634.7+635.61/.62]:628.191
DOI <http://doi.org/10.32782/2226-2008-2023-3-18>

О. С. Білоус, О. П. Вавріневич

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТІ ТА ОЦІНКА НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ НА ОРГАНІЗМ ЛЮДИНИ ПЕСТИЦИДІВ У ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ У РАЗІ ЇХ НАДХОДЖЕННЯ В ҐРУНТОВІ ВОДИ

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

УДК 632.95.024.391:[634.7+635.61/.62]:628.191

О. С. Білоус, О. П. Вавріневич

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТІ ТА ОЦІНКА НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ НА ОРГАНІЗМ ЛЮДИНИ ПЕСТИЦИДІВ У ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ У РАЗІ ЇХ НАДХОДЖЕННЯ В ҐРУНТОВІ ВОДИ

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

Складно проводити оцінку ризику для населення в разі потрапляння діючих речовин пестицидів із водою, тому метою роботи є гігієнічна оцінка стійкості в ґрунті пестицидів, рекомендованих для захисту ягідних та баштанних культур, і прогнозування ризику забруднення ними ґрунтових вод. Матеріалами та методами дослідження стали польові дослідження, хроматографічний метод, математичне моделювання, розрахунок скринінг-концентрації в ґрунтових водах та ризику для людини в разі вимивання діючих речовин у воду. Визначено показники стійкості у ґрунті (T_{50}) фенгексаміду, флудіоксонілу (Світч), гліфосату, спіродиклофену, абамектину <11 діб (4 клас), флудіоксонілу (Кітч), ципродинілу – 11–30 діб (3 клас), боскаліду, піраклостробіну, пендиметаліну, флукаспіроксаду – 33,26 – 53,92 (2 клас). Зроблено висновок, що для всіх досліджуваних діючих речовин ризик небезпечного впливу на людину пестицидів за їх можливого вимивання з ґрунту у воду є допустимим.

Ключові слова: хімічне забруднення, вода, ґрунт, ризик, ягоди.

UDC 632.95.024.391:[634.7+635.61/.62]:628.191

O. S. Bilous, O. P. Vavrinevych

MATHEMATICAL MODELING OF THE BEHAVIOR OF PESTICIDES IN SOIL AND ASSESSMENT OF THE NEGATIVE IMPACT OF PESTICIDES ON THE HUMAN ORGANISM IN INDUSTRIAL CONDITIONS WHEN THEY ENTER GROUNDWATER

Bogomolets National Medical University, Kyiv, Ukraine

It is very important to carry out a risk assessment for the population in case of oral ingestion of active substances (DR) of pesticides with water.

Objective. Hygienic evaluation of the persistence of pesticides in the soil recommended for the protection of berry and melon crops and prediction of the risk of groundwater contamination by them.

Research materials and methods. Field studies, chromatographic method, mathematical modeling, calculation of SCI-GROW (screening of concentration in groundwater) and the risk of negative impact on the human body of the active substances due to leaching into the water (P).

Results. DT50 indicators for phenhexamid and fludioxonil (Switch), glyphosate, spirodiclofen, abamectin less than 11 days (4th class), for fludioxonil (Kitch), cyprodinil within 11–30 days (3rd class), for boscalid, pyraclostrobin, pendimethalin, fluxapyroxad in the range of 33.26 – 53.92 (2nd class).

Conclusions. For all active substances the value of risk the dangerous effect of pesticides on humans in case of their possible leaching from the soil into groundwater is acceptable.

Key words: chemical pollution, water, soil, risk, berries.

Вступ. Однією із цілей Закону України «Про основні засади (стратегію державної екологічної політики України на період до 2030 року) є зниження екологічних ризиків з метою мінімізації їх впливу на екосистеми, соціально-економічний розвиток та здоров'я населення. Серед багатьох завдань є забезпечення і сприяння використанню пестицидів з мінімальним негативним впливом на флору, фауну та здоров'я людини [1]. Як відомо, пестициди мігрують ланцюгом

ґрунт–рослина–тварина–людина. Різна хімічна стійкість пестицидів зумовлює динаміку міграції в біологічному харчовому ланцюзі та наявність їх залишкових кількостей в об'єктах навколишнього середовища [2]. Дуже важливо проводити оцінку ризику для населення (непрофесійних контингентів) у разі перорального потрапляння діючих речовин із продуктами та водою, оскільки відомо, що залишкові кількості пестицидів можуть чинити негативний вплив на здоров'я населення [3, 4]. У літературних джерелах наведено результати досліджень щодо діючих речовин, які вивчаються нами: флудіоксоніл може спричинити серйозні наслідки

© О. С. Білоус, О. П. Вавріневич, 2023

для здоров'я людини, особливо нервової системи [5], ципродиніл був ідентифікований як генотоксичний агент [6], вплив абабектину може погіршити чоловічу фертильність [7].

Метою роботи є гігієнічна оцінка стійкості в ґрунті пестицидів, рекомендованих для захисту ягідних та баштанних культур, і прогнозування ризику забруднення ними ґрунтових вод.

Матеріали та методи дослідження. Нами були проведені натурні дослідження в різних ґрунтово-кліматичних умовах України. Залишкові кількості діючих речовин препаратів у ґрунті визначили методами газорідної (ГРХ) та високоефективної рідної хроматографії (ВЕРХ). На основі результатів цих досліджень було здійснено математичне моделювання поведінки діючих речовин у ґрунті. Ми розрахували константи швидкості руйнації (k), періоди напівруйнації (T_{50}), руйнації на 95% (T_{95}), руйнації на 99% (T_{99}), які дозволяють зробити прогноз на персистентність [8]. Для цього ми використали експоненційну модель за рівнянням першого порядку

$$M_t = M_0 \times e^{-kt},$$

де:

M_t – концентрація речовини в момент часу t , мг/кг;

M_0 – вихідна концентрація речовини, мг/кг;

k – константа швидкості розпаду, доба⁻¹;

t – час після останнього оброблення, доба.

Спеціалісти Агентства по захисту навколишнього середовища США (EPA) використовують у своїй роботі скринінг-модель SCI-GROW (скринінг концентрації в ґрунтових водах) [9; 10], щоб визначити потенційний ризик для довкілля та здоров'я людини під час споживання води, в якій можуть бути залишкові кількості пестицидів. SCI-GROW оцінка враховує:

- швидкість деградації речовини в ґрунті;
- коефіцієнт сорбції органічним вуглецем;
- норму витрати і кратність використання пестициду.

Даний показник указує на максимально можливу концентрацію речовини (мг/л) в ґрунтових водах за норми витрати 1 кг/га або 1 л/га. Одним із мінусів є те, що критеріїв оцінки даного показника не існує. Розрахунок показника SCI-GROW здійснювали за допомогою програми SG2.3 [11]. За стабільністю та міграційною здатністю в ґрунті речовини класифікували згідно з класифікацією ДСанПін 8.8.1.002-98 [12]. Інформація про фізико-хімічні властивості досліджуваних діючих речовин наведена згідно з [13].

Статистичне оброблення результатів провели в програмі – авторський пакет MedStat v. 5.2 [14], EZR v. 1.55 [15]. Для представлення результатів у випадку кількісних ознак розраховано середнє значення показника та стандартну похибку ($\pm m$). Для проведення порівняння показника у двох групах використано критерій Стюдента для незалежних вибірок. Критичний рівень значущості $p > 0,05$.

Результати дослідження та їх обговорення. Натурні дослідження з визначення досліджуваних

пестицидів проводили в різних ґрунтово-кліматичних зонах України (Київської, Одеської та Черкаської областей) в агропромисловому секторі під час проведення штангового оброблення.

ДСанПін 8.8.1.002-98 включає 4 класи речовин за стабільністю в ґрунті: 1 клас – τ_{50} становить більше 120-ти діб (високостійкі), 2 клас – τ_{50} становить 31–60 діб (стійкі), 3 клас – τ_{50} в межах 11–30 діб (помірно стійкі), 4 клас – τ_{50} менше 11 діб (малостійкі).

На підставі проведених натурних досліджень залишкових кількостей пестицидів у ґрунті було встановлено, що показники τ_{50} для діючих речовин фенгексамід та флудіоксоніл (препарат Світч), гліфосат, спіродиклофен, абабектин менше 11-ти діб (4 клас небезпеки, малостійкі). Для діючих речовин флудіоксоніл (препарат Кітч), ципродиніл у межах 11–30 діб (3 клас, помірно стійкі). Показник τ_{50} для діючих речовин боскалід, піраклостробін, пендиметалін, флуксапіроксад є в діапазоні 33,26–53,92 (2 клас, стійкі).

Найвищу стабільність має флуксапіроксад, який відноситься до стійких згідно з ДСанПін 8.8.1.002-98 та входить у склад препарату Серкадіс Плюс, рекомендованого для захисту кавунів. Діючі речовини боскалід, піраклостробін, пендиметалін входять у склад препаратів, рекомендованих для захисту полуниці, та теж відносяться до стійких діючих речовин.

Найнижчу стабільність виявлено в фенгексаміді, спіродиклофену та гліфосату (таблиці 1, 2).

На наступному етапі нами було розраховано показники: максимально можливе добове надходження пестициду з водою (ММДНВ), допустиме добове надходження пестициду з водою (ДДНВ), ризик негативного впливу на організм людини досліджуваних діючих речовин у разі їх вимивання у воду (Р), які наведені в таблиці 3. Розрахунки проведені відповідно до методики [16].

Для всіх діючих речовин отримана величина Р становила менше одиниці, отже, ризик є допустимим.

Висновки. За стабільністю у ґрунтах України діючі речовини фенгексамід та флудіоксоніл (препарат Світч), гліфосат, спіродиклофен, абабектин належать до малонебезпечних пестицидів (4 клас); діючі речовини флудіоксоніл (препарат Кітч), ципродиніл – до помірно стійких (3 клас); діючі речовини боскалід, піраклостробін, пендиметалін, флуксапіроксад – до стійких (2 клас). Порівняльний аналіз отриманих результатів та показників стійкості в країнах ЄС [13] показав, що в більшості випадків стійкість аналізованих груп пестицидів у ґрунті збігається з результатами аналізу T_{50} у країнах ЄС і розходження в даному показнику стійкості недостовірні ($p > 0,05$), за виключенням абабектину та гліфосату, де розходження достовірні ($p < 0,05$).

Провівши комплексну оцінку небезпеки для здоров'я населення досліджуваних пестицидів, рекомендованих для захисту ягідних та баштанних культур, було встановлено, що ризик негативного їх впливу на здоров'я людей під час споживання води (Р) є допустимим.

Таблиця 1
Величини стійкості досліджуваних фунгіцидів у ґрунті та величини їх скринінг-концентрації (SCI-GROW) у ґрунтових водах у промисловому секторі

Діюча речовина / МНВ	Флудіоксоніл/ 1,0 кг/га двократно	Ципродиніл/ 1,0 кг/га двократно	Фенгексамід/ 1,5 кг/га двократно	Ципродиніл/ 1,0 кг/га двократно	Флудіоксоніл/ 1,0 кг/га двократно	Боскалід/ 1,5 кг/га двократно	Піраклостробін/ 1,5 кг/га двократно	Дифенокназол/ 1,0 кг/га трикратно	Флукаспіроксад/ 1,0 кг/га трикратно	Металаксил-М/ 5,0 кг/га двократно	Хлороксимід/ 5,0 кг/га двократно
Культура	суниця		суниця	лохина	суниця		кавун		кавун		
SCI-GROW*	$3,0 \times 10^{-03}$	$1,5 \times 10^{-02}$	$1,87 \times 10^{-02}$	$1,28 \times 10^{-02}$	$3,0 \times 10^{-03}$	$4,91 \times 10^{-02}$	$1,23 \times 10^{-03}$	$1,98 \times 10^{-03}$	$1,91 \times 10^{-02}$	$8,59 \times 10^{-02}$	$2,32 \times 10^{-02}$
SCI-GROW**	$5,35 \times 10^{-03}$	$2,17 \times 10^{-02}$	$5,09 \times 10^{-05}$	$2,17 \times 10^{-02}$	$5,35 \times 10^{-03}$	$2,14 \times 10^{-01}$	$5,45 \times 10^{-03}$	$1,63 \times 10^{-02}$	$1,84 \times 10^{-01}$	$8,40 \times 10^{-02}$	$2,84 \times 10^{-06}$
K_{oc}	K_{oc} 145600	Kfoc 2277	Koc 475	Kfoc 2277	K_{oc} 145600	Kfoc 772	Koc 9304	Kfoc 3760	Kfoc 728	Kfoc 78,9	Koc 1000
K	-0,04± 0,001	-0,02± 0,001	0,09± 0,003	-0,03± 0,001	-0,06± 0,001	-0,02± 0,001	-0,02± 0,001	-0,02± 0,004	-0,01± 0,001	-0,02± 0,0003	-0,06± 0,0003
T99	118,26± 2,581	195,99± 11,819	50,82± 1,714	133,90± 6,374	72,03± 0,709	253,97± 2,099	221,72± 6,614	200,54± 35,442	359,46± 4,178	234,54± 3,553	70,92± 0,334
T95	77,12± 1,684	127,82± 7,708	33,14± 1,119	92,11± 2,743	46,97± 0,462	165,63± 1,369	144,60± 4,310	130,79± 23,115	234,43± 2,725	152,96± 2,320	46,25± 0,218
T50	17,74± 0,387	29,40± 1,773	7,62± 0,257	21,19± 0,631	10,80± 0,106	38,10± 0,315	33,26± 0,992	30,08± 5,316	53,92± 0,627	35,18± 0,533	10,64± 0,050

Примітки. МНВ – максимальна норма витрати діючих речовин, кг/га за максимальної кількості оброблень; SCI-GROW* – (мкг/л) за норми витрати 1 кг/га, результати отримані в ґрунтово-кліматичних умовах України; SCI-GROW** – (мкг/л) за норми витрати 1 кг/га, за даними ЄС [9]; Koc – коефіцієнт сорбції органічним вуглицем, за даними ЄС [9]; K – константа швидкості руйнації; T99 – період розкладу 99% вихідної кількості речовини; T95 – період розкладу 95% вихідної кількості речовини; T50 – період напіврозкладання, період розкладання 50% вихідної кількості речовини

Величини стійкості досліджуваних гербіцидів та інсектицидів у ґрунті та величини їх скринінг-концентрацій в ґрунтових водах у промисловому секторі

Діюча речовина / МНВ	Пендиметалін 3,5 л/га, двократно	Гліфосат 8л/га, однократно	Спіродиклофен 0,6 л/га, однократно	Абаментин 1,0 л/га, двократно
	гербіциди		інсектициди	
Препарат	Стомп Аква	Герболекс	Протект	Вергімек
Культура	полуниця	диня	полуниця	полуниця
SCI-GROW*	1,91×10 ⁻⁰²	3,9×10 ⁻⁰²	8,64×10 ⁻⁰⁴	2,44×10 ⁻⁰⁴
SCI-GROW**	5,35×10 ⁻⁰³	5,44×10 ⁻⁰³	5,35×10 ⁻⁰³	-
K _{oc}	17491	1424	31037	6631
K	0,02±0,001	-0,09±0,001	-0,09±0,009	-0,07±0,00
T99	247,45±10,807	53,08±0,357	52,48±4,595	63,96±0,00
T95	161,38±7,046	38,29±3,669	34,23±2,997	41,71±0,00
T50	37,12±1,621	7,96±0,054	7,87±0,689	9,59±0,00

Таблиця 3

Оцінка ризику несприятливого впливу пестицидів на здоров'я населення під час споживання води

Препарат	Діюча речовина	N, кг (л)/га	ММДНВ, мкг/добу	ДДД, мг/кг	ДДН, мкг/добу	ДДНВ мкг/добу	P
Фунгіциди							
Кітч	ципродиніл	0,375	0,016875	0,03	1800	360	4,69×10 ⁻⁰⁵
	флудіоксоніл	0,25	0,00225	0,015	900	180	1,25×10 ⁻⁰⁵
Тринол	фенгексамід	0,75	0,042075	0,18	10800	2160	1,95×10 ⁻⁰⁵
Світч	ципродиніл	0,375	0,0144	0,03	1800	360	0,00004
	флудіоксоніл	0,25	0,00225	0,015	900	180	1,25×10 ⁻⁰⁵
Сігнум	боскалід	0,4005	0,058994	0,04	2400	480	0,000123
	піраклостробін	0,1005	0,000371	0,03	1800	360	1,03×10 ⁻⁰⁶
Серкадіс Плюс	флуксапіроксад	0,075	0,004298	0,02	1200	240	1,79×10 ⁻⁰⁵
	дифеноконазол	0,050	0,000297	0,002	120	24	1,24×10 ⁻⁰⁵
Ридоміл Голд	металаксил-М	0,1	0,02577	0,03	1800	360	7,16×10 ⁻⁰⁵
	хлорокис міді	0,705	0,049068	0,05	3000	600	8,18×10 ⁻⁰⁵
Гербіциди							
Стомп Аква	пендиметалін	1,59	0,091107	0,008	480	96	0,000949
Герболекс в.р.	гліфосат	3,88	0,45396	0,01	600	120	0,003783
Інсектициди							
Протект	спіродиклофен	0,144	0,000373	0,001	60	12	3,11×10 ⁻⁰⁵
Вергімек	абаментин	0,018	1,32×10 ⁻⁰⁵	0,0002	12	2,4	5,49×10 ⁻⁰⁶
M±m			0,05±0,03	-	-	368,96± 135,91	0,000347± 0,000253

Примітки: N – максимальна норма витрати пестициду, з урахуванням кратності оброблень, кг(л)/га; ДДД – допустима добова доза пестициду, мг/кг

ЛІТЕРАТУРА

1. On the Key Principles (Strategy) of the State Environmental Policy of Ukraine for the Period till 2030, February 28, 2019, № 2697-VIII. Available from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19#Text>.
2. Ivanova LP, Adamchuk TV, Hrynko AP, Kravchuk OP, Petrashenko HI. Analysis of international approaches to regulation of pesticides in processed agricultural products. "One Health and Nutrition Problems of Ukraine".2021; 2 (55): 94-99 (in Ukrainian).
3. Antonenko AM, Vavrinevych OP, Omelchuk ST, Bardov V.H., Borysenko A.A. Hygienic grounds for selection criteria for pesticide detection in agricultural commodities, food products and soil (example for fungicides). "Actual problems of modern medicine: Bulletin of Ukrainian Medical Stomatological Academy".19.3 (67) (2019): 104-108. (in Ukrainian).
4. Antonenko AM, Borysenko AA, Omelchuk ST, Pelo IM, Babienko VV. Hygienic assessment of the pesticides migration in soil and surface water after agricultures processing using innovative technologies and revealing of the risk of their negative impact on human health. Odesa Medical Journal. 2023;2:84-87 (in Ukrainian) DOI: <https://doi.org/10.32782/2226-2008-2023-2-15>

5. Graiet I, Hamdi H, Abid-Essefi S, Eyer J. Fludioxonil, a phenylpyrrol pesticide, induces Cytoskeleton disruption, DNA damage and apoptosis via oxidative stress on rat glioma cells. *Food Chem Toxicol.* 2022 Dec; 170:113464. doi: 10.1016/j.fct.2022.113464. Epub 2022 Oct 11. PMID: 36228901.
6. Toğay VA, Yavuz Türel G, Aşçı Çelik D, Özgöçmen M, Evgen Tülüceoğlu E, Şen İ, Ayvaz Y. DNA damage effect of cyprodinil and thiacloprid in adult zebrafish gills. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2021 Mar; 28(12):14482-14487. doi: 10.1007/s11356-020-11668-1. Epub 2020 Nov 19. PMID: 33211291.
7. Celik-Ozenci C, Tasatargil A, Tekcan M, Sati L, Gungor E, Isbir M, Usta MF, Akar ME, Erler F. Effect of abamectin exposure on semen parameters indicative of reduced sperm maturity: a study on farmworkers in Antalya (Turkey). *Andrologia.* 2012 Dec;44(6):388-95. doi: 10.1111/j.1439-0272.2012.01297.x. Epub 2012 Apr 24. PMID: 22530723.
8. Generic guidance for Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration. (2011) / EU. Available from: https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/dk/docs/FOCUSkineticsvc_1_0_Nov23.pdf.
9. Cohen S. Recent examples of pesticide assessment and regulation under FQPA. *Agricultural chemical news.* (2000): 41–43.
10. Initial Tier Screening of Pesticides for Ground Water Concentrations Using the SCI-GROW Model/EPA. Available from: <http://www.epa.gov/oppefed1/models/water/#scigrow>.
11. SCI-GROW (Screening Concentration In GROund Water) / Water Models / Pesticides: Science and Policy/US EPA. Available from: <http://www.epa.gov/oppefed1/models/water/index.htm#scigrow>.
12. Hihiiienichna klasyfikatsiia pestytsydiv za stupenem nebezpechnosti: DSanPiN 8.8.1.002-98 [Hygienic Classification of Pesticides by Hazard DSanPiN 8.8.1.002-98]. Kyiv; 1998: 20 p. (in Ukrainian).
13. PPDB: Pesticide Properties Data Base. Available from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>.
14. Avtorskyi paket MedStat v. 5.2 Liakh Yu.Ie., Hurianov VH, 2003–2019 rr.
15. Kanda Y. Investigation of the freely available easy-to-use software “EZR” for medical statistics. *Bone Marrow Transplantation.* 2013; 48(3): 452–458. Retrieved from <https://doi.org/10.1038/bmt.2012.244>
16. Vavrinevych OP, Antonenko AM, Omelchuk ST, Korshun MM, inventors; Bogomolets National Medical University, assignee. [A method of comprehensive assessment of the risk of adverse effects of pesticides on the human body by being washed into water]. Patent Ukraine 105429, MPK A61V 10/00. 2016 March 25 (in Ukrainian).

Надійшла до редакції 05.07.2023 р.

Прийнята до друку 25.08.2023 р.

Електронна адреса для листування bil_os@ukr.net