УДК 613.6:632.952

О.П. Вавріневич

ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ПРОФЕСІЙНОГО РИЗИКУ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ФУНГІЦИДІВ КЛАСУ ЕТИЛЕН-БІС-ДИТІОКАРБАМАТІВ

Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця
кафедра гігієни та екології
м. Київ
Інститут гігієни та екології

Ключові слова: *фунгіциди, етилен-біс-дитіокарбамати, умови праці, ризик, повітря робочої зони, атмосферне повітря, гігієнічне регламентування*
Key words: *fungicides, ethylene-bis-dithiocarbamates, labour conditions, working zone air, atmospheric air, hygienic regulation*

Резюме. *Проведено гигиеническую оценку условий труда, изучено содержание метирама и манкоцеба в воздухе при разных способах применения фунгицидов (вентиляторная и штанговая обработки). Оценено потенциальний риск возможного опарного ингаляционного и дермального влияния исследуемых соединений на работающих. Определение этилен-бис-дитиокарбаматов в пробах проведено парофазным газохроматографическим методом. Штанговая обработка культур не сопровождалась поступлением исследуемых соединений в воздух рабочей зоны. Наибольшее количество метирама и манкоцеба выявлено при вентиляторной обработке культур в воздухе рабочей зоны тракториста - 0,02 мг/м^3. Обнаруженные остаточные количества этилен-бис-дитиокарбаматов не превышают установленные гигиенические нормативы в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе. При всех исследуемых технологиях обработки культур величины потенциального риска возможного опасного влияния этилен-бис-дитиокарбаматов при комплексном поступлении не превышает допустимый уровень (не больше 1).*

Summary. *Hygienic evaluation of labour conditions was carried out, metiram and mancozeb content in the air during different ways of fungicides application (fan and rod spraying) was studied. Potential risk of combined inhalation and dermal influence of studied compounds on workers' health was estimated. Determination of ethylene-bis-dithiocarbamates in samples was carried out by vapor-phase gas-liquid chromatography. Rod spraying of crops was not accompanied with pesticide contamination of working zone air. Maximum of determined metiram and mancozeb content was detected during fan spraying of crops in the working zone air of tractor driver (0.02 mg/m^3). Detected metiram and mancozeb residues levels were within hygienic standards for the working zone and atmospheric air. Magnitudes of potential risk of ethylene-bis-dithiocarbamates hazardous influence on workers (complex intake) were allowable (did not exceed 1) during all studied pesticide application techniques.*

Для захисту сільськогосподарських культур фунгіциди на основі етилен-біс-дитіокарбаматів метираму та манкоцебу в Україні використовують протягом багатьох років [1, 9, 10]. Останнім часом застосовують сумішеві препарати на основі сполук цього класу у поєднанні зі сполуками нових класів (анілідів, анілінопіримідинів, стробілуринів).

Основним компонентом, який може представляти небезпеку для працюючих при застосуванні зазначених фунгіцидів, є саме сполуки етилен-біс-дитіокарбаматів, оскільки вміст їх у препаративній формі становить від 550 г/кг до 800 г/кг [8].

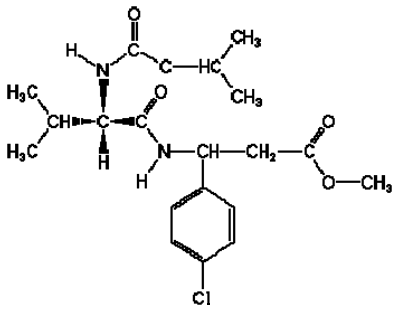
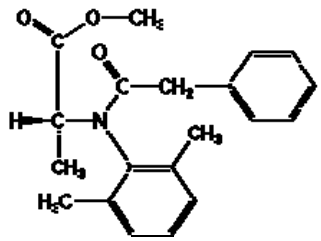
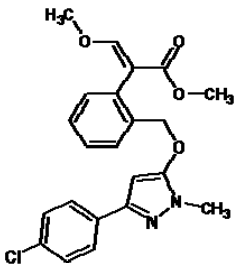
Враховуючи вищевикладене, метою роботи була гігієнічна оцінка умов праці та потенційного ризику небезпечного впливу фунгіцидів класу етилен-біс-дитіокарбаматів для професійних контингентів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджено умови праці осіб, задіяних при застосуванні фунгіцидів (табл. 1), до складу яких входять діючі речовини класу етилен-біс-дитіокарбаматів - метирам та манкоцеб.

Таблиця 1

Загальна інформація про препарати та умови їх застосування

Назва препарату	Діюча речовина, вміст в препаративній формі, структурна формула	Культура, норма витрати препарату	Місце застосування
Валіс М, в.г.	**манкоцеб, 706 г/кг** + **валіфенал, 61,2 г/кг**		
	[-SCSNH(CH$_2$)$_2$ NHCSSMn-]n(Zn)m 	**виноград, 2,0 кг/га; томати, 2,5 кг/га**	**АР Крим, Київська обл.**
Фантік, з.п.	**манкоцеб, 650 г/кг** + **беналаксил-М, 40 г/кг**		
	[-SCSNH(CH$_2$)$_2$ NHCSSMn-]n(Zn)m 	**виноград, 2,0 кг/га; томати, 2,5 кг/га**	**Херсонська, Київська обл.**
Полірам Дф, в.г.	**метирам, 700 г/кг**		
	{[-SCSNH(CH$_2$)$_2$NHCSS-Zn^{2-}(NH$_3$)$^{+2}$]$_3$(-SCSNH(CH$_2$)$_2$NHCSS-)}$_n$	**яблуня, 2,5 кг/га; томати, 2,5 кг/га**	**Київська обл.**
Кабріо Топ, в.г.	**метирам, 550 г/кг** + **піраклостробін, 50 г/кг**		
	{[-SCSNH(CH$_2$)$_2$NHCSS-Zn^{2-}(NH$_3$)$^{+2}$]$_3$(-SCSNH(CH$_2$)$_2$NHCSS-)}$_n$ 	**виноград, 2,0 кг/га; томати, 2,0 кг/га**	**АР Крим, Київська обл.**

Вентиляторна обробка виноградників та яблуневого саду здійснена із застосуванням вентиляторного обприскувача ОПВ-2000 і штангова обробка томатів - штанговим обприскувачем ОПШ-2000 (ОП-2000), агрегованих з трактором МТЗ-80 (МТЗ-82).

Гігієнічну оцінку умов праці при застосуванні препаратів здійснювали відповідно до «Методических указаний по гигиенической оценке новых пестицидов» [4].

При здійсненні робіт всі задіяні особи працювали у спеціальному одязі, а саме в комбінезоні із синтетичної тканини та черевиках, а також використовували гумові рукавички та респіратори. Всі робітники пройшли спеціальну підготовку та мали допуск до роботи з пестицидами й агрохімікатами.

До початку проведення робіт та після їх завершення був проведений медичний огляд працюючих, який включав вимірювання артеріального тиску, пульсу, оцінювання стану шкірних покривів, враховували також наявність скарг на загальне самопочуття.

Метеорологічні умови в період проведення робіт (табл. 2) відповідали вимогам, передбаченим у [7].

Таблиця 2

Метеорологічні умови при проведенні обробок

Препарат	Культура	Метеорологічний параметр, одиниці вимірювання (n = 3)			
		температура повітря, °С	атмосферний тиск, мм рт. ст.	відносна вологість, %	швидкість руху повітря, м/с
Фантік	виноград	25±1	755±3	65±4	1,5±0,1
	томати	26±1	750±3	60±3	1,0±0,2
Валіс М	виноград	25±1	755±4	65±2	1,5±0,2
	томати	24±1	747±3	55±2	1,5±0,2
Полірам Дф	яблуня	23±1	748±4	54±2	1,5±0,2
	томати	25±1	750±5	55±3	3,0±0,5
Кабріо Топ	виноград	25±1	750±5	60±4	2,0±0,2
	томати	20±1	755±6	75±4	0,8±0,3

Визначення вмісту метираму й манкоцебу в повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, змивах з відкритих ділянок шкіри, гумових рукавичок та в нашивках зі спецодягу працюючих проводили парофазним газохроматографічним методом [3, 5].

Оцінку потенційного ризику можливого небезпечного впливу фунгіцидів класу етилен-біс-дитіокарбаматів на працюючих при інгаляційному, дермальному та комплексному надходженні проведено відповідно до Методичних рекомендацій, затверджених МОЗ України № 324 (13.05.2009 р.) [6]. Одержані в ході натурних досліджень результати обробляли методами варіаційної статистики, використовуючи програму Exel.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз даних літературних джерел [10, 11, 12] показав, що при пероральному надходженні метираму й манкоцебу в організм щурів $ЛД_{50}$ становить > 5000 мг/кг, при дермальному$ЛД_{50}$ - > 2000 мг/кг, інгаляційному - $ЛК_{50}$ - > 4760 мг/м^3. Метирам чинить слабку місцево-подразнюючу дію на шкіру і слизові оболонки, манкоцеб чинить слабку подразнюючу дію на шкіру та виражену дію на слизові оболонки, сполуки проявляють сенсибілізуючі властивості.

При вивченні субхронічної і хронічної токсичності сполук класу етилен-біс-дитіокарбаматів органами-мішенями були печінка, щитоподібна залоза. Метирам не має канцерогенної, тератогенної, ембріотоксичної дії та репродуктивної токсичності. Манкоцеб не чинить мутагенної, тератогенної дії. Метирам у більшості тестів мутагенної дії не проявляв. Тільки в двох тестах in vitro у великих дозах були отримані слабо позитивні результати. Манкоцеб ембріофетотоксичний у високих дозах. Манкоцеб належить до порогових канцерогенів групи 2Б. Віддалені ефекти дії етилен-біс-дитіокарбаматів не є лімітуючими при оцінці їх небезпечності.

Таким чином, відповідно до Гігієнічної класифікації пестицидів за ступенем небезпечності [2] манкоцеб та метирам віднесені до II класу небезпечності (лімітуючий критерій – інгаляційна токсичність).

Усереднені результати досліджень умов праці осіб, задіяних при використанні різних технічних засобів для обробки культур, наведено в табл. 3-4.

Як видно з даних, наведених у таблиці 3, при приготуванні робочих розчинів у зоні дихання операторів розчинного вузла максимальний вміст досліджуваних сполук становив 0,01 мг/м^3. При проведенні вентиляторної обробки культур у зоні дихання тракториста виявлено метирам у кількості 0,02 мг/м^3, при штанговому способі застосування фунгіцидних препаратів не відбувалось надходження досліджуваних речовин у повітря робочої зони трактористів. Отримані результати свідчать про те, що при застосуванні досліджуваних фунгіцидів не відбувається перевищення встановлених гігієнічних нормативів у повітрі робочої зони (ОБРВ: манкоцеб – 0,5 мг/м^3, метирам – 0,1 мг/м^3).

Через 1 годину після вентиляторної обробки вміст метираму й манкоцебу в повітрі в зоні обробки становив 0,03-0,05 мг/м^3, після штангової обробки - 0,03 мг/м^3. Через 3 і 7 діб після штангової і вентиляторної обробок залишкові кількості досліджуваних речовин у повітрі в зоні обробки не виявлено.

Таблиця 3

Вміст метираму та манкоцебу у пробах повітря

Проба	Вентиляторна обробка		Штангова обробка	
	метирам	манкоцеб	метирам	манкоцеб
Повітря в зоні дихання заправника (горловина баку), мг/м^3	0,01±0,0017	0,01±0,003	<0,001*	<0,005
Повітря в зоні дихання тракториста (кабіна трактора), мг/м^3	0,02±0,003	<0,005	<0,001	<0,005
Повітря в зоні обробки (центр ділянки), мг/м^3: - через 1 годину	0,03±0,0033	0,05±0,001	0,03±0,01	<0,005
- через 3, 7 діб	<0,001	<0,005	<0,001	<0,005
Повітря в зоні можливого зносу на відстані від краю ділянки, мг/м^3: - 300 м	-	-	<0,001	<0,005
- 500 м	<0,001	<0,005	-	-

Примітки: 1. «*»– не виявлено при межі кількісного визначення: метирам – 0,001 мг/м^3, манкоцеб – 0,005 мг/м^3; 2. «-» - дослідження не проводили

У повітрі на відстані 300 м і 500 м від місця проведення штангової і вентиляторної обробки культур залишкові кількості метираму й манкоцебу не виявлено (табл. 3). Отримані результати свідчать про відсутність зносу досліджуваних сполук на прилеглі території.

Аналізуючи дані, наведені в таблиці 4, встановлено, що найбільший вміст метираму й манкоцебу в змивах з поверхні рукавичок заправників (0,0017-0,018 мг). У нашивках на спецодязі працюючих метирам і манкоцеб виявлено на різних ділянках у межах – 0,001-0,016 мг/дм^2.

У змивах з відкритих ділянок шкіри заправника і тракториста та у змивах з поверхні шкіри під спецодягом досліджувані речовини не виявлено. Зазначене свідчить про те, що застосування засобів індивідуального захисту захищає працюючих від впливу цих сполук.

Таблиця 4

Вміст метираму та манкоцебу в змивах з поверхні відкритих ділянок шкіри і нашивках на спецодязі працюючих

Об'єкт дослідження	Вентиляторна обробка		Штангова обробка	
	метирам	манкоцеб	метирам	манкоцеб
Змиви, мг на всій поверхні **:				
Заправник: - обличчя, шия, кисті рук	<0,001*	<0,001	<0,001	<0,001
- рукавички	0,0017± 0,0002	0,013± 0,002	0,005± 0,0001	0,018± 0,002
Тракторист: - обличчя, шия, кисті рук	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Нашивки на спецодязі, мг/дм^2 поверхні:				
Заправник: - груди, передпліччя, плечі, спина, стегна, гомілки	<0,001	0,016± 0,002	0,006± 0,0004	0,016± 0,003
Тракторист: - груди, передпліччя, плечі, спина, стегна, гомілки	0,0025± 0,0002	0,003± 0,001	<0,001	<0,001

Примітки: 1. «*» – не виявлено при межі визначення: метирам – 0,001 мг, манкоцеб – 0,001 мг; 2. «**» – змиви відібрані зі всієї поверхні відкритих ділянок працюючих. Площа поверхні, дм^2: обличчя – 6,5; шия – 2,6; плечі – 29,1; передпліччя – 12,1; кисті рук – 8,2; груди – 35,5; спина – 35,5; стегна – 38,2; гомілки – 23,8

Отримані в ході натурних досліджень результати були використані для розрахунку потенційного ризику шкідливого впливу досліджуваних фунгіцидів класу етилен-біс-дитіокарбаматів на організм працюючих при інгаляційному, дермальному та комплексному надходженні (табл. 5). Встановлено, що при вентиляторній і штанговій обробці культур ризик шкідливої дії

метираму при інгаляційному надходженні для заправників і трактористів коливається в межах від 0,005 до 0,4 умовних одиниць (у.о.), манкоцебу - 0,007-0,027 у.о. Достовірних розбіжностей залежно від характеру виконуваних виробничих операцій не виявлено (p>0,05).

Ризик шкідливої дії при дермальному надходженні метираму у більшості випадків однаковий для заправників і трактористів та коливається в межах 0,042–0,074 у.о. При цьому не виявлено достовірних розбіжностей залежно від характеру виконуваних виробничих операцій (p>0,05). Ризик шкідливої дії при дермальному надходженні манкоцебу 0,215-0,952 у.о. При цьому виявлено, що у заправників ризик при дермальному надходженні манкоцебу достовірно вищий, ніж у трактористів (p<0,05).

Таблиця 5

Величини потенційного ризику небезпечного впливу метираму й манкоцебу при різних шляхах надходження

Показник, одиниці вимірювання	Діюча речовина	Вентиляторне обприскування		Штангове обприскування	
		заправник	тракторист	заправник	тракторист
Інгаляційний ризик, у.о.	метирам	0,050± 0,005	0,400±0,02	0,005± 0,0008	0,020± 0,006
	манкоцеб	0,010	0,020	0,007	0,027
Дермальний ризик, у.о.	метирам	0,042± 0,0001	0,055± 0,0003	0,074± 0,003	0,042± 0,001
	манкоцеб	0,743± 0,092	0,215± 0,013	0,952± 0,022	0,226
Комплексний ризик, у.о.	метирам	0,089± 0,007	0,455± 0,02	0,079± 0,003	0,063± 0,002
	манкоцеб	0,753± 0,09	0,235± 0,013	0,958± 0,02	0,253

Комплексний ризик для осіб, зайнятих вентиляторною і штанговою обробкою культур фунгіцидами на основі метираму, є значно нижчим за 1 і коливається в межах 0,063–0,455 у.о. (див. табл. 5). При цьому не виявлено достовірних розбіжностей залежно від характеру виконуваних виробничих операцій (p>0,05). При різних способах обробки культур фунгіцидами на основі манкоцебу комплексний ризик для працівників становив 0,235-0,958 у.о. Встановлено, що при застосуванні манкоцебу комплексний ризик для заправників достовірно вищий, ніж у трактористів (p<0,05).

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що не залежно від типу застосовуваної техніки комплексний ризик для працюючих не перевищує допустимий рівень (<1).

На підставі проведених досліджень були рекомендовані строки виходу працюючих на оброблені препаратами Валіс М, Фантік, Полірам Дф, Кабріо Топ ділянки – 3 доби для проведення механізованих робіт, 7 діб – ручних робіт.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що в реальних умовах проведення вентиляторної і штангової обробок фунгіцидами Валіс М, Фантік, Полірам Дф, Кабріо Топ при дотриманні рекомендованих агротехнічних і гігієнічних регламентів безпечного застосування не спостерігається перевищення гігієнічних нормативів у повітрі робочої зони та не відбувається порушення гігієнічних вимог з позиції охорони праці.

2. Визначені максимальні величини потенційного ризику можливого шкідливого впливу метираму й манкоцебу на організм працюючих (вентиляторна, штангова обробка) при комплексному надходженні через дихальні шляхи і шкіру для заправників становили - 0,958±0,02, трактористів - 0,455±0,02, що не перевищує допустимий рівень ризику.

3. Встановлено, що при вентиляторній і штанговій обробці культур препаратами Валіс М, Фантік, Полірам Дф, Кабріо Топ через 3 і 7 діб не спостерігається перевищення гігієнічних нормативів метираму й манкоцебу, що дозволило науково обґрунтувати строки безпечного виходу працюючих для проведення механізованих робіт – 3 доби, ручних робіт – 7 діб.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антонович Е.А. Качество продуктов питания в условиях химизации сельского хазяйства: Справочник / Е.А. Антонович, Л.К Седокур. – К.: Урожай, 1990. – 240 с.

2. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.002-98. – затв. 28.08.98. – К.: М-во охорони здоров'я України, 1998. – 20с.

3. Методика виконання вимірювань масової концентрації метираму в атмосферному повітрі та повітрі робочої зони парофазним газохроматографічним методом: МВ № 300-2001 // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. – К., 2004. – Зб. 37. – С. 167-172.

4. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ № 4263-87. утв. 13.03.87. – К.: М-во здравоохранения СССР, 1988. – 210с.

5. Методические указания по определению манкоцеба в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны парофазным газохроматографическим методом: МУ № 136-99 // Метод. указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – К., 2001. – Сб. 29.–С.82-86.

6. Методичні рекомендації "Вивчення, оцінка і зменшення ризику інгаляційного і перкутанного впливу пестицидів на осіб, які працюють з ними або можуть зазнавати впливу пестицидів під час і після хімічного захисту рослин та інших об'єктів". – затв. МОЗ України № 324 від 13.05.2009. – К., 2009. – 29 с.

7. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны: ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. – введ. 01.01.89. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 47 с.

8. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні: Офіційне видання / В.У. Ящук, Д.В. Іванов, Р.М. Кривошея [та ін.]. – К. : Юнівест Принт, 2012. – 831с.

9. Справочник по пестицидам: Гигиена применения и токсикология / Сост. Л.К. Седокур; под ред. А.В. Павлова. – 3-е изд. – К.: Урожай, 1986. – 432с.

10. Сравнительная токсиколого-гигиеническая характеристика фунгицидов на основе этилен-бис-дитиокарбаматов и оценка опасности их применения для людей и окружающей среды / В.Г. Бардов, М.М. Коршун, С.Т. Омельчук [та ін.] // Сучасні проблеми токсикології. – 2003. - №1. – С. 41-49.

11. Metiram: Review report for the active substance metiram / European Commission Health & Consumer Protection Directorate – General. - SANCO/4059/2001 - rev 3.3 - Final. – 2005. – 66 p.

12. Reregistration Eligibility Decision for Mancozeb / United States Environmental Protection Agency. – 2005 . – 183 p.