

ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА БЕЗПЕЧНОСТІ ОБ'ЄКТІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ТА СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ ПРОДУКТІВ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ФУНГІЦИДІВ КЛАСУ ТРИАЗОЛІВ

Вавріневич О.П.

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

Ключові слова: фунгіциди, триазолі, ґрунт, допустиме добове надходження, овочі, фрукти

Вступ. Серед великого асортименту пестицидів, що використовуються в Україні, широко застосовуються пестициди класу триазолів. Із великої кількості триазолів, які мають пестицидні властивості, є сполуки з інсектицидною, гербіцидною, регулюючою активністю, проте в основному це сполуки з фунгіцидною активністю. Для фунгіцидів на основі триазолів характерні системна дія і дуже висока пестицидна активність [1]. Триазолі використовують проти мучнистої роси, плодкових гнилей, парші яблуні і груші та ін. [1, 2].

У порівнянні з іншими об'єктами навколишнього середовища, ґрунт багаторазово забруднюється пестицидами як протягом одного сезону, так і багатьох років поспіль і, з точки зору гігієни, є місцем найбільш тривалого та небезпечного їх накопичення [3]. Важлива роль ґрунту в потенційному забрудненні продукції. Це пов'язано, перш за все, з можливістю міграції агрохімікатів по ланцюгу ґрунт – рослина [4, 5]. Таким чином, людина вступає в контакт з цими хімічними речовинами, що може викликати різні патологічні зміни в організмі.

Враховуючи вищевикладене, метою нашої роботи була гігієнічна оцінка динаміки залишкових кількостей пестицидів класу триазолів (тебуконазолу, дифеноконазолу, пенконазолу) в ґрунті, кісточкових, зерняткових культурах і винограді та оцінка їх небезпечності для населення.

Матеріали і методи. Натурні дослідження з вивчення динаміки залишкових кількостей тебуконазолу, дифеноконазолу, пенконазолу в ґрунті та сільськогосподарських культурах були проведені в різних агрокліматичних зонах України. Загальна характеристика досліджуваних триазолів наведена в таблиці 1. Місце та умови застосування пестицидів на основі досліджуваних діючих речовин класу триазолів наведені в таблиці 2.

Натурні дослідження проведено у відповідності до [6]. Для дослідження відбирали проби ґрунту (в шарі товщиною 0-10 см) починаючи з дня обробки і у подальшому через певні терміни протягом усього вегетаційного періоду до моменту збору врожаю. Відбір проб здійснювали у відповідності до [7]. Визначення залишкових кількостей триазолів у ґрунті та плодах проведено методом газорідинної хроматографії за затвердженими методиками [8-15]. Ідентифікацію досліджуваних діючих речовин проводили з використанням зовнішнього аналітичного стандарту (95-97%).

Отримані результати були оброблені методом математичного моделювання [4, 16, 17] за допомогою експоненційної моделі з використанням рівняння першого порядку та програми Excel (версія 9.0, 2000 р.) на персональному комп'ютері [18]. Для оцінки поведінки в навколишньому середовищі фунгіцидів класу триазолів були визначені показники, що характеризують стабільність (τ_{50} , τ_{95}).

Результати досліджень та їх обговорення

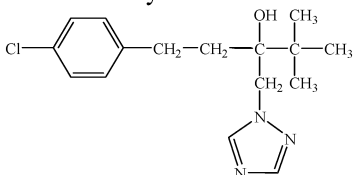
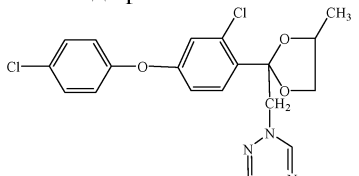
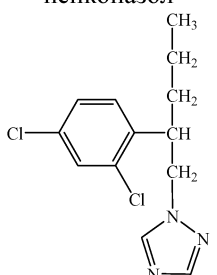
Величини початкових концентрацій вмісту досліджуваних діючих речовин (д.р.) класу триазолів в ґрунті залежали від норми витрати препаратів. Дослідження поведінки фунгіцидів класу триазолів в ґрунті показали, що в початкові терміни дослідження вміст тебуконазолу складав 0,1-0,14 мг/кг, пенконазолу – 0,04-0,06 мг/кг, дифеноконазолу – 0,04-0,16 мг/кг (рис. 1). В подальші терміни вміст залишкових кількостей триазолів в ґрунті поступово знижувався і вже через 20-40 діб після останньої обробки культур тебуконазол, пенконазол та дифеноконазол не виявлено.

Вивчення динаміки вмісту д.р. фунгіцидів класу триазолів в плодах сільськогосподарських культур та зеленій масі рослин в натурному експерименті показало, що в початкові терміни дослідження їх кількість залежала від норми витрати препаратів та виду оброблюваної культури. Після обробки кісточкових та зерняткових культур найбільший вміст пенконазолу виявлено в зеленій масі рослин 0,1-0,08 мг/кг, в яблуках, персиках, груші, вишні, черешні – в межах 0,08-0,03 мг/кг. В плодах яблунь вміст тебуконазолу через 3 і 7 діб після останньої обробки складав 0,08 мг/кг, дифеноконазолу – 0,1-0,04 мг/кг. В подальші терміни вміст д.р. класу триазолів в зеленій масі рослин та плодах поступово знижувався.

Після обробки виноградників через 7 діб вміст тебуконазолу у винограді визначався в кількостях 0,3-0,06 мг/кг. Через 30 діб тебуконазол у винограді визначався в кількості нижче встановленого гігієнічного нормативу. В овочевих культурах початковий вміст дифеноконазолу складав 0,1-0,14 мг/кг, пенконазолу – 0,04 мг/кг, тебуконазолу – 0,2-0,1 мг/кг. В подальші терміни дослідження вміст д.р. класу триазолів в плодів та овочевих культурах поступово знижувався (рис. 1). При зборі врожаю сільськогосподарських культур д.р. класу триазолів (тебуконазол, пенконазол, дифеноконазол) не виявлено.

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні властивості пестицидів класу триазолів [2, 19]

Діюча речовина, структурна формула	Молекулярна маса, емпірична формула	Тиск пари, мм рт.ст.	log K _{ow}	Розчинність у розчинниках, г/л
тебуконазол 	307,8 C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	1 · 10 ⁻⁸	3,7	у воді – 32 мг/дм ³ , дихлорметані – > 200, ізопропанолі, толуолі – 50 – 100, в гексані – <0,1
дифеноконазол 	406,3 C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	9 · 10 ⁻¹⁰	4,2	у воді -16 мг/дм ³ , етанолі – 330, ацетоні – 610, толуолі – 490, н-гексані – 0,0034, н-октанолі – 95
пенконазол 	284,2 C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	1,5 · 10 ⁻⁶	3,72	у воді – 73 мг/дм ³ , в етанолі – 730, ацетоні – 770, толуолі – 610, н-гексані – 22, н-октанолі – 400

Таблиця 2

Місце та умови застосування фунгіцидів класу триазолів

Діюча речовина	Назва препарату	Норма витрати препарату, л/га, кг/га	Кратність обробки	Культура	Місце застосування (область)	
тебуконазол	Оріус	0,6	2	яблуня	Черкаська	
		0,6	3	виноградники		
	Нагіво	0,35	2	картопля, морква, томати, капуста	Черкаська, Київська, АР Крим	
		0,18	3	виноградники		
дифено- коназол	Скор	0,5	2	картопля	Черкаська	
		0,5	3	томати		
	Скор Топ	0,25	4	яблуня, груша, вишня, черешня	Київська	
пенконазол	Топаз	Квадріс Топ	2,0	3	картопля, томати	Київська
		Скор Топ	0,25	4	яблуня, груша, вишня, черешня	Київська
		0,4	4	яблуня	Київська, Вінницька, Полтавська, АР Крим	
		0,4	2	персик		
0,15	2	огірки (відкритий ґрунт)				
0,25	3	огірки (закритий ґрунт)				

Математичне моделювання динаміки вмісту пестицидів у ґрунті, плодах та зеленій масі рослин дозволяє співставляти результати досліджень, проведених в різних умовах і з різними об'єктами та прогнозувати їх поведінку [4, 17]. Для цього нами було використано експоненційну модель з використанням рівняння першого порядку.

Отримані нами дані (табл. 3) щодо стійкості фунгіцидів класу триазолів підтверджуються дослідженнями проведеними в інших країнах [20, 21, 22]. Речовини, які відносяться до групи триазолів малорухомі в ґрунті, оскільки вони адсорбуються частками ґрунту [20, 21]. Проведені в Україні дослідження показали, що деградація

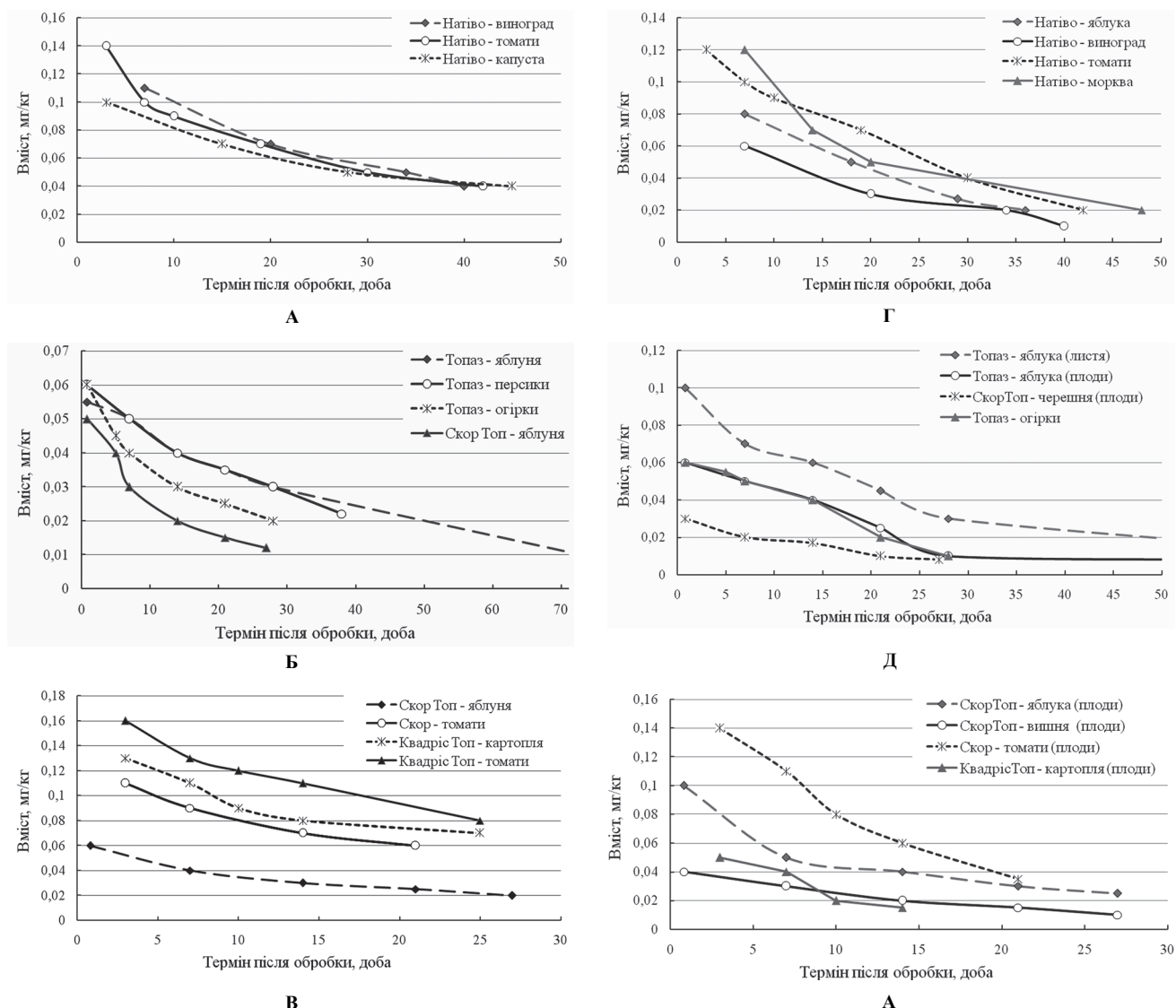


Рис. 1. Динаміка залишкових кількостей триазолів: тебуконазолу (А), пенконазолу (Б), дифеноконазолу (В) у ґрунті; тебуконазолу (Г), пенконазолу (Д), дифеноконазолу (Е) в плодах та зеленій масі рослин овочевих, зерняткових, кісточкових культур і винограді.

фунгіцидів класу триазолів (епоксиконазол, флухінконазол) відбувається швидше в рослинах ніж у ґрунті, ф50 в ґрунті складає 6,3 – 8,7 діб [23]. Розкладання фунгіцидів цього класу здійснюється переважно за рахунок фотодеградації [22].

За даними наведеними в табл. 3 встановлено, що найшвидше фунгіциди класу триазолів розкладались в зеленій масі рослин. Оскільки швидкість розкладання пестицидів в зеленій масі рослин залежить від багатьох факторів: на поверхні листя хімічні засоби захисту рослин піддаються впливу факторів небіологічної природи [23].

Швидкість розкладання триазолів в плодах досліджуваних культур залежала від їх морфологічних властивостей та фізіолого-біохімічних особливостей рослин. В капусті процес розкладання триазолів, у порівнянні з іншими культурами, був найповільнішим, оскільки ця культура містить велику кількість жирівосків, які можуть в більшому ступені затримувати на собі залишкові кількості пестицидів (табл. 3).

Аналіз швидкості руйнації фунгіцидів класу триазолів у ґрунті, плодах кісточкових, зерняткових, овочевих культур і винограді показав, що розходження у величинах ф50 та ф95 тебуконазолу, пенконазолу і дифеноконазолу не достовірні ($p > 0,05$). Це дозволило нам розрахувати усереднені значення t_{50} та t_{95} фунгіцидів класу триазолів у ґрунті $31,6 \pm 0,6$ діб та $137,6 \pm 2,8$ діб, відповідно; у плодах $t_{50} = 14,2 \pm 0,9$ діб та $t_{95} = 61,9 \pm 3,7$ діб, в зеленій масі рослин $t_{50} = 13,2 \pm 0,9$ діб, $t_{95} = 57,5 \pm 3,8$ діб.

Отримані нами результати вивчення швидкості деградації фунгіцидів класу триазолів в ґрунтово-кліматичних умовах України та аналіз даних літератури дозволили нам віднести їх до II класу небезпечності (небезпечні сполуки) за стійкістю у ґрунті згідно з чинною гігієнічною класифікацією пестицидів [24], у плодах та зеленій масі рослин – II-III класу небезпечності (небезпечні та помірно небезпечні сполуки).

Виходячи із принципу комплексного гігієнічного нормування та встановлених для д.р. класу триазолів

Швидкість руйнації фунгіцидів класу триазолів у ґрунті (n=19), зеленій масі рослин та плодах (n=37)

Діюча речовина	Оброблена культура	Показники швидкості руйнації в:								
		ґрунті			плодах			зеленій масі рослин		
		к, доба ⁻¹	Ф ₅₀ , доба	Ф ₉₅ , доба	к, доба ⁻¹	Ф ₅₀ , доба	Ф ₉₅ , доба	к, доба ⁻¹	Ф ₅₀ , доба	Ф ₉₅ , доба
тебуконазол	яблуня	0,021	32,9	143,4	0,051±0,001	13,7±0,4	59,6±1,9	-	-	-
	виноград	0,022	31,0	134,9	0,049	13,9	60,5	-	-	-
	картопля	-	-	-	0,043	15,9	69,0	-	-	-
	томати	0,02	33,7	146,4	0,045	15,2	65,9	-	-	-
	морква	-	-	-	0,041	16,8	73,2	-	-	-
	капуста	0,022	31,6	137,3	0,033	20,9	91,1	-	-	-
пенконазол	яблуня	0,02±0,001	34,2±1,7	148,6±7,2	0,036±0,003	19,6±1,5	85,1±6,4	0,045±0,003	15,6±1,1	67,7±4,9
	персик	0,023±0,0006	29,9±0,9	130,3±4,1	0,04±0,0007	17,1±0,2	74,6±0,8	0,051±0,004	16,1±1,4	59,7±4,5
	огірки	0,023±0,001	30,1±1,3	131,0±5,8	-	-	-	0,066±0,002	10,3±0,3	45,1±1,2
	груша	-	-	-	0,04	17,2	74,7	-	-	-
	вишня	-	-	-	0,049	14,1	61,1	-	-	-
	черешня	-	-	-	0,05	13,7	59,7	-	-	-
дифеноконазол	яблуня	0,02	34,9	152,1	0,049	13,9	60,8	-	-	-
	груша	-	-	-	0,047	14,6	63,4	-	-	-
	вишня	-	-	-	0,052	13,2	57,5	-	-	-
	черешня	-	-	-	0,047	14,7	64,1	-	-	-
	картопля	0,024	28,3	122,9	0,104±0,01	6,7±0,6	29,4±2,8	-	-	-
	томати	0,021±0,0005	31,0±2,6	134,5±11,5	0,109±0,01	6,4±0,6	27,8±2,6	-	-	-

гігієнічних нормативів, нами розраховано можливу кількість їх надходження в організм людини з харчовим раціоном. З водою та атмосферним повітрям в організм людини може надійти 0,315 мг тебуконазолу, 0,249 мг пенконазолу та 0,015 мг дифеноконазолу. Відповідно, враховуючи ДДД (допустиму добову дозу), допустиме добове надходження в організм людини тебуконазолу з харчовим раціоном може складати 1,485 мг, пенконазолу – 0,171 мг та дифеноконазолу – 0,105 мг.

За умов застосування досліджуваних д.р. на зазначеному переліку культур (табл. 2) та враховуючи добову норму споживання фруктів, овочів і винограду розрахункове середньодобове надходження тебуконазолу складе 0,0567 мг, пенконазолу – 0,008 мг, дифеноконазолу – 0,0749 мг. Таким чином, з іншими харчовими продуктами в організм людини може надійти 1,428 мг тебуконазолу, 0,163 мг пенконазолу та 0,03 мг дифеноконазолу.

Висновки

1. Встановлено, що динаміка залишкових кількостей діючих речовин фунгіцидів класу триазолів у ґрунті, зеленій масі рослин та плодах овочевих, кісточкових, зерняткових культур і винограді при їх застосуванні в максимальних нормах витрат, підкоряється експоненціальній залежності. При цьому руйнація речовин у рослинах та плодах відбувається швидше, ніж у ґрунті. На момент збирання урожаю залишкових кількостей діючих речовин досліджуваних фунгіцидів у ґрунті та плодах не виявлено.

2. Обґрунтовано, що фунгіциди класу триазолів за стійкістю в ґрунті можуть бути віднесені до II класу небезпечності – небезпечні сполуки, у вегетуючих сільсько-

господарських культурах – до II-III класу небезпечності – небезпечні та помірно небезпечні сполуки.

3. Встановлено, що добове надходження досліджуваних речовин в організм людини з овочами (огірки, томати, картопля, морква, капуста, цибуля, горох), фруктами (яблука, груші, персик, слива, абрикос, вишня, черешня) та виноградом не перевищує допустиме добове надходження фунгіцидів різних класів, розрахованого на основі їх ДДД.

4. Доведено, що в реальних умовах агропромислових комплексів при використанні традиційних технічних засобів, дотриманні встановлених агротехнічних і гігієнічних регламентів застосування фунгіцидів класу триазолів для захисту плодів, овочевих культур та виноградників не становить небезпеки для наземних екосистем та здоров'я населення.

Рецензент: член-кор. НАМН України, д.м.н., професор Яворівський О.П.

ЛІТЕРАТУРА

- Каплан Г.И. Триазолы и их пестицидная активность. [ВНИИХСЗР. СССР] / Г.И.Каплан, С.С. Кукаленко // Серия Современные проблемы химии и химической промышленности. – М. – НИИТЭХИМ, 1983. – Вып. 2. – 140 с.
- Справочник "Пестициды и регуляторы роста растений" создан на основе справочников Пестициды и регуляторы роста растений, сост. Н.Н. Мельников и др., М., 1995 и Новые пестициды, сост. С.Р.Белан и др., М., 2001. [Электронный ресурс]: <http://www.cnsnb.ru/AKDil/0034/default.shtml>, 2011.

3. Сучасні проблеми гігієни навколишнього середовища / [І. І. Даценко, О. Б. Денисюк, С. Л. Долошинський та ін.]. – Львів, 1997. – 136 с.
4. Гончарук Е. И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство / Е. И. Гончарук, Г. И. Сидоренко. – М.: Медицина, 1986. – 320 с.
5. Пестициды и окружающая среда / А. М. Медовар, Е. Г. Моложанова, Р. Е. Сова – М, 1982. – 48 с.
6. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ № 4263-87. – [Утв. 13.03.87]. – К.: М-во здравоохранения СССР, 1988. – 210 с.
7. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов: Методические указания № 2051-79: [Утв. 21.08.79]. – М.: М-во здравоохранения СССР, 1980. – 27 с.
8. Методические указания по газохроматографическому измерению дифеноконазола (скора) в растительном материале, почве, воде: МУ № 6147-91 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – Киев, 1995. – Сб. 22. – Часть 1-я. – С. 59-64.
9. Методические указания по определению дифеноконазола и пенконазола (препарата “СкорТоп”) в грушах, яблоках, вишне, черешне хроматографическими методами: МУ № 55-97 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – Киев, 2000. – Сб. 26. – С. 159-164.
10. Методичні вказівки з визначення дифеноконазолу в томатах та картоплі методом газорідинної хроматографії: МВ № 785-2007 // Методичні вказівки з визначення мікроекологічних пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. – Київ, 2011. – Сб. 69. – С. 193-207.
11. Методические указания по определению топаза в сельскохозяйственных культурах, почве и воде газожидкостной и тонкослойной хроматографией: МУ № 5009-89 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – Киев, 2000. – Сб. 21. – Часть 1-я. – С. 174-181.
12. Временные методические указания по определению пенконазола в огурцах персиках, черной смородине, соках газохроматографическим методом: МУ № 200-2000. (Дополнение к МУ № 5009-89) // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – Киев, 2001. – Сб. 33. – С. 50-54.
13. Методические указания по определению фолликура в растительном материале, почве и воде газожидкостной хроматографией: МУ № 5350-91 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – Киев, 1995. – Сб. 20. – Часть 2-я. – С. 230-235.
14. Методические указания по определению тебуконазола в ягодах винограда, виноградном соке и вине хроматографическими методами: МУ № 142-99 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – Киев, 2000. – Сб. 27. – С. 123-130.
15. Методичні вказівки з визначення тебуконазолу в яблуках та яблучному соку методом газорідинної хроматографії: МВ № 737-2007 // Методичні вказівки з визначення мікроекологічних пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. – Київ, 2011. – Сб. 67. – С. 95-110.
16. Гончарук Е. И. Санитарная охрана почвы от загрязнения химическими веществами / Е. И. Гончарук. – К.: Здоров'я, 1977. – 158 с.
17. Лунев М.И. Пестициды и охрана агрофитоценозов / Лунев М.И. – М.: Колос, 1992. – 269 с.
18. Зайцев В. М. Прикладная медицинская статистика / В. М. Зайцев, В. Г. Лифляндский, В. И. Маринкин. – СПб.: ООО “Издательство Фолиант”, 2006. – 432 с.
19. The Pesticide Manual, Incorporating The Agrochemical Handbook / Edited by Clive Tomlin. – [Tenth Edition]. – U K: The Bass Press, 1994. – 1341 p.
20. Pollution Potential of Some Triazole Pesticides / K. Wechsler, M. Rombourg, F. Bindler [et al.] // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 1996. – Vol. 65, Issue 1-4. – P. 277-288.
21. Singh N. Sorption Behavior of Triazole Fungicides in Indian Soils and Its Correlation with Soil Properties / N. Singh // Journal of Agriculture and Food Chemistry – 2002. – No. 50 (22). – P. 6434-6439.
22. Gardner D.S. Effect of Turfgrass on Soil Mobility and Dissipation of Cyproconazole. // D.S. Gardner, B.E. Branham, D.W. Lickfeldt // Crop Science. – 2000. – Vol. 40. – P. 1333-1339.
23. Экотоксикологический мониторинг применения пестицидов класса триазолов / Т.В.Юрченко, Е.М.Кузнецова, А.П.Гринько [и др.] // “Сучасні проблеми гігієни, токсикології та аналітичної хімії” : тези доповідей V Всеукраїнської наукової конференції молодих вчених гігієністів, токсикологів, хіміків-аналітиків, 3-4 квітня 2003 р., Київ / Інститут екогігієни і токсикології ім. Л. І. Медведя. – К. 2003. – С. 124-127.
24. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.002-98. – [Затв. 28.08.98]. – К.: М-во охорони здоров'я України, 1998. – 20 с.

**ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ
ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ
ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ФУНГИЦИДОВ
КЛАССА ТРИАЗОЛОВ**

Вавриневич Е.П.

*Национальный медицинский университет
имени А.А. Богомольца, г. Киев, Украина*

Резюме. Изучена динамика содержания действующих веществ класса триазолов в почве и плодах (яблоки, груши, персик, черешня, вишня, виноград, огурцы, томаты, морковь, капуста). Использованы методы газожидкостной хроматографии. С помощью экспоненциальной модели с использованием уравнения первого порядка проведен математический анализ процессов разложения пенконазола, тебуконазола и дифеноконазола в почве, плодах и зеленой массе растений. Период полуразложения исследуемых соединений составил в почве $31,6 \pm 0,6$ суток, плодах – $14,2 \pm 0,9$ суток, зеленой массе растений – $13,2 \pm 0,9$ суток.

Ключевые слова: фунгициды, триазолы, почва, допустимое суточное поступление, овощи, фрукты, виноград.

**HYGIENIC EVALUATION OF ENVIRONMENTAL
OBJECTS AND AGRICULTURAL COMMODITIES
SAFETY DURING TRIAZOLE FUNGICIDES
APPLICATION**

O. Vavrinevich

*National O.O. Bohomolets Medical University
Kyiv, Ukraine*

Dynamics of triazole active ingredients content in soil and yield (apples, pears, peach, sweet cherries, cherries, grapes, cucumbers, tomatoes, carrots, cabbage) were studied. Methods of gas-liquid chromatography were used. Mathematic analysis of penconazole, tebuconazole, and difenoconazole degradation processes in soils, yield, and plant verdurous mass was carried out by exponential model with first order equation. Half-life periods for studied compounds were 31.6 ± 0.6 days in soil, 14.2 ± 0.9 days in yield, and 13.2 ± 0.9 in plant verdurous mass.

Key words: fungicides, triazoles, soil, acceptable daily income, vegetables, fruits, grapes.