

ГІГІЄНА, ЕКОЛОГІЯ, ПРОФЕСІЙНА ПАТОЛОГІЯ

УДК 613:632.954:57.04:574

Бардов В.Г.,
Омельчук С.Т.,
Гиренко Д.Б.,
Вавріневич О.П.,
Гиренко Т.В.

ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ГЕРБІЦИДІВ КЛАСУ ХЛОРАЦЕТАНІЛІДІВ

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

Резюме. Представлені результати оцінки поведінки діючих речовин класу хлорацетанілідів (ацетохлору, диметахлора, пропізохлора, S-метолахлора, метазахлор) в ґрунті та встановлено, що вони розкладаються протягом одного вегетаційного періоду. За стабільністю в ґрунті досліджувані сполуки віднесено до 3-2 класу небезпеки. Оцінка екоотоксичності досліджуваних пестицидів показала, що всі вони відносяться до малоекотоксичних сполук.

Ключові слова: гербіциди, ґрунт, екотокс, хлорацетаніліди.

Актуальність

Гербіциди класу хлорацетанілідів використовуються для боротьби з широким спектром бур'янів на посівах зернових, сої, кукурудзи, соняшника та інших сільськогосподарських культур. Механізм дії пестицидів класу хлорацетанілідів полягає у блокуванні синтезу білка шляхом зменшення активності амінокислот та блокуванні синтезу ліпідів [1].

Основним депо пестицидів в наземних екосистемах є ґрунт [2,3,4]. Здатність пестицидів та продуктів їх розпаду акумулюватись у ґрунті може привести до забруднення об'єктів навколишнього середовища та небажаних екологічних наслідків. Пестициди, які надійшли у ґрунт, можуть адсорбуватись його компонентами, переміщуватись за рахунок дифузії і переносу маси. Важливою екологічною характеристикою пестицидів є їх здатність мігрувати по профілю ґрунту, створюючи небезпеку забруднення ґрунтових вод [2].

Пестициди класу хлорацетанілідів використовуються у світі понад 20 років [5]. В Україні у 2010 році дозволено до застосування 37 гербіцидів на основі діючих речовин класу хлорацетанілідів [6]. Препарати цього класу використовуються для

внесення в ґрунт перед або після висіву сільськогосподарських культур до їх всходів. У період з 2002 по 2009 роки з метою реєстрації в Україні проходили державні випробування препарати на основі хлорацетанілідів – Піларпас (діюча речовина (д.р.) – ацетохлор), ПронапЕкстра 430 ЕС (д.р. – диметахлор, кломазон), Пропоніт 720 ЕС (д.р. – пропізохлор), ДуалГолд 960 ЕС (д.р. – S-метолахлор), Султан 500 ЕС (д.р. – метазахлор). Фізико-хімічна характеристика діючих речовин цих препаратів наведена в таблиці 1. В літературі [7,8] є дані щодо можливості міграції цих сполук та продуктів їх розкладання в ґрунтові води. Оскільки ці препарати використовуються з великими нормами витрати і можливе їх накопичення та міграція в об'єктах агроценозу, вивчення їх поведінки у ґрунтах різних агро кліматичних зон України є надзвичайно важливим завданням.

У зв'язку з вищевикладеним, метою нашої роботи було вивчення поведінки деяких гербіцидів класу хлорацетанілідів у ґрунті та оцінка їх екологічної небезпеки.

Матеріали та методи

Обробка досліджуваними препаратами проводилась у відповідності до сільськогосподарсь-

кої практики внесення препаратів у ґрунт. Обробка ґрунту здійснювалась у квітні – травні з максимальними нормами витрати у відповідності до встановлених регламентів.

Натурні дослідження проведені в Київській області (лісостепова кліматична зона, тип ґрунту – чорнозем типовий малогумусовий середньосуглинний) у відповідності до [9], місце та спосіб застосування пестицидів наведені в таблиці 2.



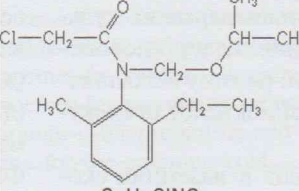
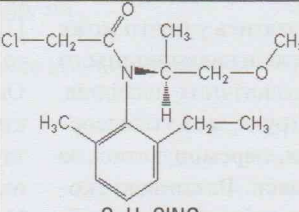
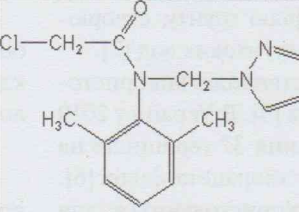
Для дослідження відбирали проби ґрунту (в шарі товщиною 0–10 см) починаючи з дня оброб-

ки і у подальшому через певні терміни протягом усього вегетаційного періоду до моменту збору врожаю. Відбір проб здійснювали у відповідності до [10]. Визначення залишкових кількостей хлорацетанілідів у ґрунті проведено методом газоріднинної хроматографії за затвердженими методиками [11–15]. Ідентифікацію досліджуваних діючих речовин проводили з використанням зовнішнього аналітичного стандарту (95–97 %).

Отримані результати були оброблені методом математичного моделювання [2,3,4] за допомогою

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості діючих речовин гербіцидів класу хлорацетанілідів

Діюча речовина	Хімічна назва IUPAC	Структурна, емпірична формули	Відносна молекулярна маса	Розчинність у воді та органічних розчинниках, г/л (25 °C)
ацетохлор	2-хлор- <i>N</i> -етоксиметил-6'-етил-ацет- <i>o</i> -толулід	 C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,8	у воді – 0,223, розчинний у діетиловому ефірі, ацетоні, етанолі, хлороформі, етилацетаті
диметахлор	2-хлор- <i>N</i> -(2-метоксиетил) ацет-2',6'-ксилід	 C ₁₃ H ₁₈ ClNO ₂	255,7	у воді – 2,3, дихлорметані, метанолі - > 800, н-октанолі - 440
пропізохлор	2-хлор-6'-етил- <i>N</i> -ізопропокси-метилацет- <i>o</i> -толулід	 C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283,8	у воді – 0,184, розчинний у більшості органічних розчинників
S-метолахлор	суміш 80–100% 2-хлор- <i>N</i> -(6-етил- <i>o</i> -толіл)- <i>N</i> -[(1 <i>S</i>)-2-метоксил-1-метил-етил] ацетамід та 20–0% 2-хлор- <i>N</i> -(6-етил- <i>o</i> -толіл)- <i>N</i> -[(1 <i>R</i>)-2-метокси-1-метилетил] ацетамід	 C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283,8	у воді – 0,48; повністю змішується з бензолом, толуолом, гексаном та іншими органічними розчинниками
метазахлор	2-хлор- <i>N</i> -(піразол-1-ілметил) ацет-2',6'-ксилід	 C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	277,7	у воді – 0,430, хлороформі, ацетоні - >1000, етилацетаті – 590, етанолі - 200

Таблиця 2

Місце та спосіб застосування гербіцидів класу хлорацетанілідів

Препарат	Діюча речовина	Норма витрати препарату	Місце застосування (культура)	Спосіб застосування
Піларпас, к.е.	ацетохлор	3,0 л/га	Київська обл., Фастівський р.-н, с. Снітинка (соняшник)	Обприскування ґрунту до висівання
Пропоніт 720, к.е.	пропізохлор	3,0 л/га	Київська обл., Миронівський р.-н, с. Козин (кукурудза)	
Дуал Голд 960 ЕС, к.е.	S-метолахлор	2,0 л/га	Київська обл., Миронівський р.-н, с. Козин (сорго)	
Пронап Екстра 430 ЕС, к.е.	диметахлор, кломазон	3,0 л/га	Київська обл., Агрокомбінат Хотівський (ріпак)	Обприскування ґрунту після висівання, але до появи сходів

експоненційної моделі з використанням рівняння першого порядку та програми Excel (версія 9.0, 2000 р.) на персональному комп'ютері [16].

Для оцінки поведінки в навколишньому середовищі гербіцидів класу хлорацетанілідів були визначені показники, що характеризують стабільність (τ_{50} , τ_{95}) та величини екоотоксикологічного індексу.

Результати та обговорення

Виходячи із отриманих даних (рис. 1) початкові концентрації досліджуваних хлорацетанілідів у ґрунті варіювали в межах від 1,1 до 2,1 мг/кг, в залежності від норми витрати препаратів та способу їх застосування.

В подальші терміни вміст залишкових кількостей досліджуваних сполук поступово зменшувався (рис. 1). Так на 40 добу вміст залишкових кількостей ацетохлору становив 0,03 мг/кг, диметахлору – 0,33 мг/кг, пропізохлору – 1,0 мг/кг, S-метолахлору – 0,12 мг/кг, метазахлору – 0,07 мг/кг. В процесі подальшого розкладання концентрація залишкових кількостей ацетохлору, у порівнянні з початковою, на 60 добу зменшилась

на 94 %, диметахлору – на 88 %, пропізохлору – на 70 %, S-метолахлору – на 93 %, метазахлору – на 95 %. В ці терміни вміст залишкових кількостей досліджуваних пестицидів був нижче встановлених гігієнічних нормативів у ґрунті.

На момент збору врожаю сільськогосподарських культур вміст залишкових кількостей ацетохлору, диметахлору, S-метолахлору та метазахлору в ґрунті визначали в кількостях нижче межі кількісного визначення аналітичного методу (0,5 мг/кг, 0,15 мг/кг, 0,02 мг/кг, 0,01 мг/кг відповідно). В той же час слід відмітити, що вміст залишкових кількостей пропізохлору в ґрунті на момент збору врожаю становив 0,25 мг/кг, що нижче встановленого гігієнічного нормативу.

Серед різних механізмів розкладання хлорацетанілідів у ґрунті основним є мікробна деградація, причому в результаті цих процесів можливе утворення більш ніж 30 продуктів метаболізму. Механізм метаболічного розкладання включає заміщення атому хлору в молекулі на глутатіонову групу, а також реакції дехлорування, деалкілювання, гідроксилювання, окислення та ін. [1].

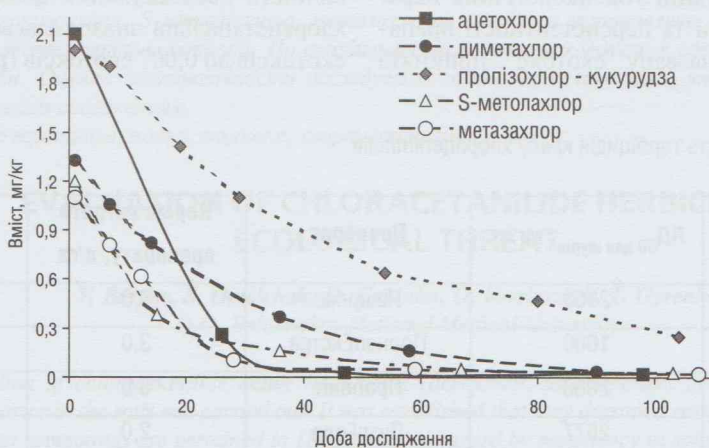


Рис. 1. Динаміка вмісту ацетохлору, диметахлору, пропізохлору, S-метолахлору, метазахлору у ґрунті

Математична обробка отриманих даних показала, що процес зникнення ацетохлору, диметахлору, пропізохлору, S-метолахлору та метазахлору з ґрунту підкорявся експоненційній залежності. За отриманими даними були розраховані константи швидкості руйнації (K), періоди напіврозкладання (τ_{50}) та майже повного розкладання (τ_{95}) у ґрунті (табл. 3).

Таблиця 3
Швидкість руйнації хлорацетанілідів у ґрунті

Діюча речовина	Показники швидкості розпаду в ґрунті		
	K, доба ⁻¹	τ_{50} , доба	τ_{95} , доба
ацетохлор	0,0457	15,1	65,7
диметахлор	0,0455	15,2	66,0
пропізохлор	0,0199	34,6	150,6
S-метолахлор	0,0354	19,5	84,7
метазахлор	0,0306	22,5	97,9

Отримані нами результати швидкості руйнації гербіцидів класу хлорацетанілідів в ґрунтово-кліматичних умовах України корелюють з результатами отриманими при вивченні їх стійкості в ґрунтах інших типів [1,17].

У відповідності до гігієнічної класифікації пестицидів [18] за стійкістю у ґрунті сполуки класу хлорацетанілідів (ацетохлор, пропізохлор, диметахлор, S-метолахлор, метазахлор) можуть бути віднесені до 2–3 класу небезпечності – стійких та помірно стійких.

Оцінку потенційної екотоксикологічної небезпеки ("екотокс", E) для довкілля при застосуванні деяких гербіцидів класу хлорацетанілідів було проведено згідно до методики [20], яка базується на використанні токсикологічних параметрів, норм витрати та персистентності препарату. За одиницю, названу "екотокс", прийнята

величина, яка отримана за цією формулою для добре вивченого ДДТ при нормі витрати 1 кг/га, токсичності для тварин 300 мг/кг і персистентності 312 тижнів. "Екотокс" дозволяє проводити порівняння небезпечності забруднення ґрунту тією чи іншою речовиною – чим більше значення даного показника, тим більшу можливу небезпеку представляє дана сполука [19].

Величину екотоксичності визначали за формулою [20] (табл. 4):

$$E = (P \cdot H) / ЛД_{50}$$

де,

E – екотоксикологічна небезпека, в екотоксах;
P – персистентність (період напіврозкладання) в тижнях для препаратів, які вносяться в ґрунт, або термін очікування в тижнях для препаратів, які застосовуються на зелених рослинах;

H – норма витрати препаратів, кг/га (л/га);

ЛД₅₀ – летальна доза пестициду, яка викликає загибель 50% піддослідних тварин, мг/кг.

Отримані дані дозволили нам провести порівняльну оцінку екотоксичності гербіцидів класу хлорацетанілідів (рис. 2). Також проведено ранжування досліджуваних сполук за 4-бальною шкалою екотоксичності пестицидів [21]:

I ступінь – малоекотоксичні пестициди (Э – до 0,1 екотоксів);

II ступінь – середньоекотоксичні пестициди (Э = 0,11–0,4 екотоксів);

III ступінь – високоекотоксичні пестициди (Э = 0,41–0,8 екотоксів);

IV ступінь – надзвичайно високоекотоксичні пестициди (Э > 0,8 екотоксів);

Встановлено, що всі досліджувані пестициди належать до малоекотоксичних сполук. Екотоксичність досліджуваних діючих речовин класу хлорацетанілідів знаходилась в межах від 0,002 екотоксів до 0,007 екотоксів (рис. 2).

Таблиця 4
Екологічна небезпечність гербіцидів класу хлорацетанілідів

Діюча речовина	ЛД ₅₀ для щурів, мг/кг	Препарат	Норма витрати препарату, л/га	Екотоксичність в екотоксах
ацетохлор	2953	Піларпас	3,0	0,002
диметахлор	1600	ПроналЕкстра	3,0	0,004
пропізохлор	2088	Пропоніт	3,0	0,007
S-метолахлор	2577	ДуалГолд	2,0	0,002
метазахлор	2150	Султан	2,5	0,004

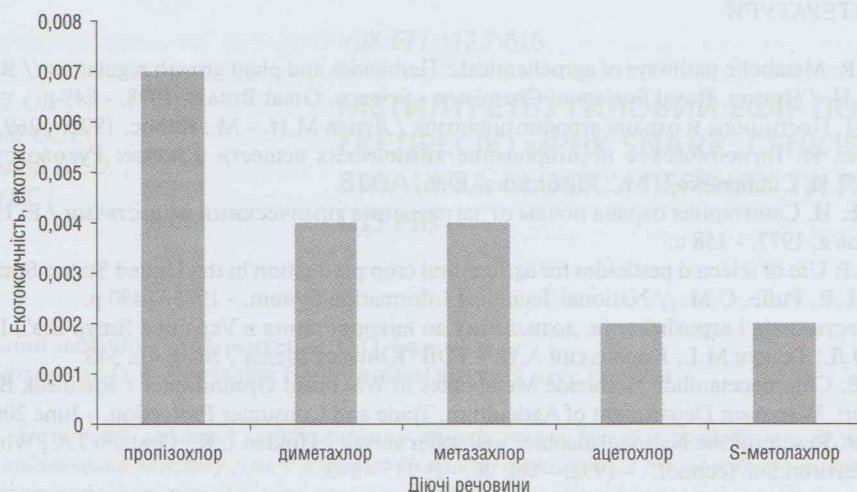


Рис. 2. Порівняльна оцінка екотоксичності речовин класу хлорацетанілідів

Таким чином, застосування препаратів Піларпас, к.е., Пропоніт 720, к.е., Дуал Голд 960 ЕС, к.е., Пронап Екстра 430 ЕС, к.е., Султан 500, к.с. не повинно призводити до негативних наслідків для об'єктів навколишнього середовища.

Висновки

1. Встановлено, що при раціональному використанні досліджуваних препаратів та дотриманні встановлених регламентів їх застосування, вони руйнуються протягом одного вегетаційного періоду та не представляють небезпеки для об'єктів навколишнього середовища.

2. Визначено, що динаміка залишкових кількостей ацетохлору, пропізохлору, диметахлору, S-метолахлору, метазахлору у ґрунті при застосуванні препаратів Піларпас, к.е., Пропоніт 720, к.е., Пронап Екстра 430 ЕС, к.е., Дуал Голд 960 ЕС, к.е., Султан 500, к.с. на посівах соняшнику, ріпаку, кукурудзи та сорго підкоряється експоненційній залежності. За стабільністю у ґрунті досліджувані сполуки віднесені до 2–3 класу небезпечності.
3. Встановлено, що досліджувані гербициди класу хлорацетанілідів належать до малоекотоксичних пестицидів (I ступінь).

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ГЕРБИЦИДОВ КЛАССА ХЛОРАЦЕТАНИЛИДОВ

Бардов В.Г., Омельчук С.Т., Гиренко Д.Б., Вавриневич Е.П., Гиренко Т.В.
 Национальный медицинский университет имени А.А.Богомольца

Резюме. Проведена оценка поведения действующих веществ класса хлорацетанилидов (ацетохлора, диметахлора, пропизохлора, S-метолахлора, метазахлора) в почве и установлено, что они разлагаются в течение одного вегетационного периода. По стабильности в почве исследуемые соединения отнесены к 3–2 классу опасности. Оценка экотоксичности исследуемых пестицидов показала, что все они относятся к малоекотоксическим соединениям.

Ключевые слова: гербициды, почва, экотокс, хлорацетанилиды.

EVALUATION OF CHLORACETANILIDE HERBICIDES ECOLOGICAL THREAT

V. Bardov, S. Omelchuk, D. Gyrenko, O. Vavrinevich, T. Gyrenko
 O.O. Bohomolets National Medical University

Abstract. Evaluation of chloracetanilide active ingredients (acetochlor, dimethachlor, propisochlor, S-metolachlor, metazachlor) behavior in the soils was carried out. It was established that they degraded completely during the one vegetation period. Test compounds are pertained to II-III class of hazard by persistency in soils. Ecotoxicological evaluation of test pesticides has shown they all are the low-toxic substances.

Key words: herbicides, soils, ecotox, chloracetanilide

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Roberts T. R. Metabolic pathways of agrochemicals: Herbicides and plant growth regulators // Roberts T. R., Hutson D. H. / Hutson, Royal Society of Chemistry. - Science. Great Britain, 1998. - 849 p.
2. Лунев М.И. Пестициды и охрана агрофитоценозов / Лунев М.И. - М.: Колос, 1992. - 269 с.
3. Гончарук Е. И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство / Е. И. Гончарук, Г. И. Сидоренко. - М.: Медицина, 1986. - 320 с.
4. Гончарук Е. И. Санитарная охрана почвы от загрязнения химическими веществами / Е. И. Гончарук. - К.: Здоров'я, 1977. - 158 с.
5. Gianessi L.P. Use of selected pesticides for agricultural crop production in the United States: Springfield, VA. / Gianessi L.P., Puffe, C.M. // National Technical Information System. - 1985. - 490 p.
6. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні / Ящур В.У., Іванов Д.В., Капліна О.Л., Ткачук М.І., Корецький А.П. - ТОВ "Юнівест Медіа", 2010. - с. 543.
7. Rheineck B. Chloroacetanilide Herbicide Metabolites in Wisconsin Groundwater / Rheineck B., Postle J. - Final Report. Wisconsin Department of Agriculture, Trade and Consumer Protection. - June 2000. - 13 p.
8. Holden L.R. Results of the National alachlor well water survey / Holden L.R., Graham J.A., Whitmore R.W. [et al.] // Environ.Sci.Technol. . - 1992. - Vol. 26. - P. 935 - 943.
9. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов : № 4263-87. - [Утв. 13.03.87]. - К.: М-во здравоохранения СССР, 1988. -212 с.
10. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов: Метод. указания. - № 2051-79: [утв. 21.08.79]. - М.: М-во здравоохранения СССР, 1980. - 46 с.
11. Временные методические указания по определению ацетала в воде, почве, картофеле, зерне и зеленой массе кукурузы и сои методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии. № 4029-85 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. - М., 1988. - № 17. - С. 113-122.
12. Методичні вказівки з визначення пропізохлору в ґрунті методами газорідної та тонкошарової хроматографії. № 455-2003 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. - Киев, 2008. - № 60. - С. 201-225.
13. Методические указания по определению бутизана С в воде и почве методом газожидкостной хроматографии. № 6139-91 // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. - Киев, 1995. - № 21. - Ч.1. - С. 131-135.
14. Методичні вказівки з визначення S-метолахлору у ґрунті методом газорідної хроматографії. № 795-2007 / Погоджено МОЗ 27.07.2007. Постанова № 23.
15. Методичні вказівки з визначення диметахлору у ґрунті методом газорідної хроматографії. № 951-2009 / Погоджено МОЗ 24.11.2009. Постанова № 29.
16. Зайцев В. М. Прикладная медицинская статистика / В. М. Зайцев, В. Г. Лифляндский, В. И. Маринкин. - СПб : ООО "Издательство Фолиант", 2006. - 432 с.
17. The Pesticide Manual, Incorporating The Agrochemical Handbook / Edited by Clive Tomlin. - [Tenth Edition]. - U K : The Bass Press, 1994. - 1341 p.
18. 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.
19. Мельников Н.Н. Органические соединения хлора в окружающей среде / Мельников Н.Н., Белан С.Р. // Агрохимия. -1998. - № 10. - С. 83-93.
20. Мельников Н.Н. Об экотоксичности некоторых современных пестицидов / Мельников Н.Н., Белан С.Р. // Защита и карантин растений. - 1998. - №9. - С.10.
21. Ибрагимова Э. Э. Оценка экологической опасности остаточных количеств пестицидов широко применяемых в земледелии Крыма // Проблемы материальной культуры - Географические науки. - 2004. - С. 151-155.