

НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ОРІЄНТОВНО ДОПУСТИМОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ СПІРОМЕЗІФЕНУ В ҐРУНТІ

Ткаченко І.В., Антоненко А.М., Бардов В.Г., Омельчук С.Т.

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

Анотація. З кожним роком зростає чисельність населення планети і вирішення продовольчої проблеми є пріоритетним завданням в сільському господарстві усіх держав в цілому. Головними помічниками збереження врожайності культур на сьогоднішній день є пестицидні формуляції, які водночас становлять потенційну небезпеку для здоров'я людини. Здатність накопичуватися, зберігатися та переміщуватися у об'єктах агроценозу обумовило вивчення та нормування їх в довідці. Нами було вивчено особливості поведінки та науково обґрунтовано орієнтовно допустиму концентрацію (ОДК) нової інсектицидної сполуки спіромезіфену у ґрунті. Об'єкти та методи дослідження: рівняння регресії, математичне моделювання, максимально допустимі концентрації речовини в продуктах харчування, межі кількісного визначення (методом високоефективної рідинної хроматографії), стійкість спіромезіфену в ґрунтово-кліматичних умовах України. В ході проведених розрахунків та аналізу отриманих даних було встановлено, що сполука згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 відноситься до 4 класу небезпечності за стійкістю в ґрунті і за коефіцієнтом персистентності – до не персистентних пестицидів. Обґрунтовано ОДК спіромезіфену в ґрунті на рівні 0,4 мг/кг.

Ключові слова: *спіромезіфен, орієнтовно допустима концентрація, ґрунт, стійкість, період напівруйнування.*

Вступ. Чисельність людства безперервно зростає з кожним десятиліттям і рівень виробництва сільськогосподарської продукції на сьогоднішній день не може в достатній кількості задовольнити потребу в їжі [1]. За розрахунками експертів ФАО (Food and Agriculture Organization, FAO) для вирішення світової продовольчої проблеми необхідне безперервне зростання врожайності основних сільськогосподарських культур уже в найближчі 30 років [1]. Реалізація цього завдання можлива переважно через впровадження в системи захисту рослин хімічних речовин – пестицидів, які в свою чергу можуть чинити та несуть потенційний негативний вплив на об'єкти природного середовища [2].

Багаторічне та тривале використання пестицидних препаратів призводить до безпосереднього накопичення їх у ґрунтах, підземних водах, атмосферному повітрі [3]. Наукові дослідження в різних країнах світу показали значну залежність безпечності харчової продукції від ступеня забруднення ґрунту пестицидами, який являється невід'ємною ланкою їх міграції [1-3]. Фізико-хімічні властивості ґрунту, агрокліматичне розміщення, спосіб

внесення та дози препаратів є основними складовими, які визначають кількісне накопичення та відсоток надходження сполук в сільськогосподарські культури [2].

Тому, обов'язковим етапом при оцінці нових сполук є вивчення їхньої поведінки в об'єктах довкілля та розробка гігієнічних нормативів і регламентів безпечного застосування, в тому числі нормування в ґрунті.

Метою нашого дослідження було наукове обґрунтування орієнтовно допустимої концентрації (ОДК) нової інсектицидної сполуки – спіромезифену у ґрунті з врахуванням особливостей поведінки речовини в ґрунтово-кліматичних умовах України.

Матеріали та методи дослідження. За даними літератури [4, 5] поведінку спіромезифену вивчали в ґрунтово-кліматичних умовах різних країн Європи в лабораторних і польових умовах. Згідно цих даних сполука за стійкістю в ґрунті відноситься до пестицидів 4 класу небезпечності. Поведінку інсектициду в ґрунті вивчали на різних типах ґрунтів (глина, супісок, суглинок, жирна глина, мул) в аеробних умовах (при 20 °С 120 і 365 днів) в нормі витрати 180 г діючої речовини/га/сезон, що було еквівалентно 4-х кратному застосуванню. Фотоліз визначали при нормі витрати 300 г діючої речовини/га.

В 2016 році в Україні нами проведено власні натурні дослідження з вивчення стійкості спіромезифену в ґрунті, так як ґрунти більшої частини Європейських країн суттєво відрізняються від структури вітчизняних чорноземів. Проби ґрунту (верхній шар завтовшки 10 см) відбирали починаючи з першого дня обробки, щоб оцінити максимально можливе пестицидне навантаження. В подальшому – через певні проміжки часу 5-7 разів до моменту збору врожаю.

Визначення речовини в пробах ґрунту було проведено методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [6]. Межа кількісного визначення (МКВ) в ґрунті – 0,02 мг/кг, межа виявлення (МВ) – 0,007 мг/кг.

Обґрунтування ОДК спіромезифену в ґрунті проводилося згідно з [7] та [8].

В основу методу розрахунку покладено рівняння регресії, яке враховує залежність орієнтовно допустимої концентрації у ґрунті від мінімально допустимого рівня (МДР) в продуктах харчування рослинного походження.

Було проведено математичне моделювання рівнів транслокації спіромезифену з ґрунту в рослини з використанням рівнянь регресії, запропонованих в [8-10]:

$$Y = 1,23 + 0,48 \lg X \quad (1.1)$$

$$Y = 1,15 + 0,76 \lg X \quad (1.2)$$

$$Y = 0,27 + 0,55 \text{ МДР} \quad (1.3)$$

$$Y = 1,11 + 0,53 \lg \text{ МДР} \quad (1.4)$$

$$Y = 1,29 \times \sqrt{\text{МДР}} \quad (1.5),$$

де Y – орієнтовно допустима концентрація (ОДК) в ґрунті, мг/кг, X – мінімальна величина МДР в продуктах харчування. мг/кг.

Зазначені рівняння описують залежність між ОДК у ґрунті, яка встановлена за транслокаційним показником шкідливості, і МДР в продуктах харчування рослинного походження.

Кількісну оцінку ступеня персистентності спіромезифену здійснювали наступним чином: не має персистентності – препарат втрачає свою токсичну дію на цільові та нецільові об'єкти за 10 діб після обробки; слабоперсистентні – в період до 20 діб втрачається токсичність; персистентні – до 45 діб; високоперсистентні – сполука втрачає токсичність на цільові і нецільові об'єкти понад 45 діб [11].

Результати та їх обговорення. Керуючись [12], ми обґрунтували орієнтовно допустимі концентрації вмісту спіромезифену в ґрунті. Принципи нормування дещо різняться з принципами нормування їх в атмосферному повітрі, воді водойм та харчових продуктах, що пояснюється їх опосередкованим надходженням (лише при контакті людини з навколишнім середовищем) з ґрунту в організм людини [2, 3].

За даними літератури [4, 5] з визначення стійкості спіромезифену встановлена величина періоду його напівруйнування (τ_{50}) на рівні 2,6-17,9 діб. В натурних умовах τ_{50} складав приблизно 5,0 діб [4]. Основним продуктом деградації був енольний метаболіт з τ_{50} 8,8-13,6 діб та 4-карбоксі-спіромезифен з τ_{50} 1,7-73,2 діб [5]. Вивчення адсорбції/десорбції, з величиною коефіцієнту сорбції (K_{oc}) 30900 [5], спіромезифену дає можливим зробити висновок про не мобільність речовини в ґрунті, основні метаболіти – мобільні. Ці властивості підтверджуються також в лізіметричних дослідженнях – симуляційній моделі FOCUS-PELMO, де встановлено відсутність міграції сполуки у ґрунтові води [4].

Як свідчать дані, наведені в таблиці 1, вміст спіромезифену на 3 добу після обробки був 0,16 мг/кг, а на 7 добу збільшився до 0,18 мг/кг, що могло свідчити про первинне пестицидне навантаження на ґрунт.

Таблиця 1

Вміст спіромезифену в ґрунті (після обробки яблунь та виноградників)

Доба після останньої обробки	Вміст, мг/кг
3	0,16±0,02
7	0,18±0,02
14	0,05±0,01
28	н.в.
88 врожай	н.в.

Примітка:

1. «н.в.» – не виявлено при межі виявлення спіромезифену – 0,007 мг/кг;
2. В таблиці наведені середні результати 3-х визначень;
3. В контрольних пробах діюча речовина не виявлена.

Однак, уже на 14 добу після обробки в пробах ґрунту речовина виявлялася в значно меншій кількості – 0,05 мг/кг, а до 28 доби була нижче межі кількісного виявлення спіромезифену (0,007 мг/кг).

Отже, в результаті проведених в умовах України досліджень встановлено, що період напівруйнування спіромезифену становив менше 14 діб, що дозволяє віднести речовину відповідно до ДСанПіН 8.8.1.002-98 [13] до 4 класу небезпечності за стійкістю у ґрунті.

За величиною періоду напівруйнування досліджуваного інсектициду в ґрунтах України (менше 14 діб) він відноситься до слабopersистентних або навіть не persистентних пестицидів.

Враховуючи викладене, було проведено обґрунтуванням розрахункового нормативу у ґрунті.

Оскільки при лімітуючому транслокаційному показнику шкідливості ГДК в ґрунті чисельно дорівнює пороговій концентрації, при якій міграція в товарні частини рослин не перевищує МДР, то зазначені вище рівняння можна використовувати як регресійні моделі процесу транслокації. МДР спіромезифену в плодах яблуках та винограду 0,02 мг/кг [14, 15].

Тоді, відповідно до рівнянь (1.1) – (1.5):

$$Y = 1,23 + 0,48 \lg 0,02 = 0,41 \text{ мг/кг};$$

$$Y = 1,15 + 0,76 \lg 0,02 = -0,14 \text{ мг/кг};$$

$$Y = 0,27 + 0,55 \lg 0,02 = 0,28 \text{ мг/кг};$$

$$Y = 1,11 + 0,53 \lg 0,02 = 0,21 \text{ мг/кг};$$

$$Y = 1,29 \sqrt{0,02} = 0,18 \text{ мг/кг}.$$

Результат, отриманий за рівнянням (1.2), позбавлений сенсу через його від'ємне значення. Враховуючи, що сполука не стійка та не persистентна у ґрунті, у якості ОДК можна обрати найбільше розраховане значення – 0,41 мг/кг. Таким чином, транслокація спіромезифену в рослини не перевищуватиме 0,02 мг/кг при його вмісті у ґрунті на рівні 0,41 мг/кг і нижче.

Висновки. 1. Встановлено, що згідно з ДСанПіН 8.8.1.002-98 спіромезифен відноситься до не стійких у ґрунті сполук – 4 клас небезпечності, за коефіцієнтом persистентності – до не persистентних пестицидів.

2. Обґрунтовано орієнтовно допустиму концентрацію (ОДК) спіромезифену в ґрунті на рівні 0,4 мг/кг.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чорний С.Г. Забруднення ґрунтів пестицидами. *Оцінка якості ґрунтів*: навч. посіб. / С.Г. Чорний. Миколаїв: МНАУ, 2018. С. 88-96.

2. Рибалова О.В., Бригада О.В., Сарапіна М.В. Сучасні методи інтегральної оцінки забруднення ґрунтів хімічними речовинами. *Dynamics of the development of world science. Abstracts of the 8th International scientific and practical conference. Perfect Publishing. Vancouver, Canada.* 2020. С. 764-772.
3. Петрук Р.В., Яковишина Т.Ф. Аналіз екологічно безпечних методів відновлення забруднених пестицидами ґрунтів. *Науково-технічний журнал.* № 2 (20). 2019. С. 102-111.
4. SPIROMESIFEN (177). FAO. URL: https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2016/SPIROMESIFEN.pdf.
5. PubChem. Spiromesifen. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Spiromesifen#section=Crystal-Structures>.
6. Методичні вказівки з визначення спіромезифену в ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії. № 1563-2018. Затв. Міністерством екології та природних ресурсів України Наказ № 246 від 06.07.2018 р. та погодж. з Державною службою України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів (№ 7/1173-18 від 22.05.2018 та № 87/2594-18 від 13.04.2018 р.).
7. Временные методические указания по применению расчетного метода обоснования ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) пестицида в почве. № 2283-81 от 14.01.81 г.
8. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ № 4263-87. Утв. 13.03.87. Киев: М-во здравоохранения СССР, 1988. 210 с.
9. Методика розрахункового гігієнічного нормування пестицидів у ґрунті. Інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я / Укрмедпатентінформ, № 131-2005. Київ, 2005. 2 с.
10. Перспективы развития гигиенического нормирования химических антропогенных соединений в почве. Гигиена населенных мест: учебник / за ред. Е.Г. Моложанова, Л.П. Петрашенко. Т.В. Юрченко, Н.В. Колонтаева. Киев, 2001. Вип. 38. Т. 1. С. 247-249.
11. Євтушенко М.Д., Марютін Ф.М., Туренко В.П. та ін. Фітофармакологія: підручник / за ред. професорів М.Д. Євтушенка, Ф.М. Марютіна. Київ: «Вища школа», 2004. 433 с.
12. Державні санітарні правила та норми «Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті», затв. 20.09.2001 № 137. 244 с.
13. Державні санітарні норми і правила. «Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності» (ДСанПіН 8.8.1.002-98). Затв. Постановою головного державного санітарного лікаря України від 28.08.1998 № 2. 20 с.

14. Методичні вказівки з визначення спіромезифену в яблуках та яблучному соку методом високоефективної рідинної хроматографії. № 1560-2018 / Затв. Міністерством екології та природних ресурсів України Наказ № 246 від 06.07.2018 р. та погодж. з Державною службою України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів (№ 7/1173-18 від 22.05.2018 та № 87/2594-18 від 13.04.2018 р.).

15. Методичні вказівки з визначення спіромезифену у винограді та виноградному соку методом високоефективної рідинної хроматографії. № 1561-2018 / Затв. Міністерством екології та природних ресурсів України Наказ № 246 від 06.07.2018 р. та погодж. з Державною службою України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів (№ 7/1173-18 від 22.05.2018 та № 87/2594-18 від 13.04.2018 р.).

REFERENCES

1. Chornyy, S. H. (2018), "Soil contamination by pesticides" in Chornyy, S. H. (ed.), *Otsinka yakosti gruntiv* [Assessment of soil quality], MNAU, Mykolaiv, UA, 88-96.
2. Rybalova, O. V., Bryhada, O. V., Sarapina, M. V. (2020), "Modern methods of integrated assessment of soil pollution by chemicals", *Dynamics of the development of world science, Abstracts of the 8th International scientific and practical conference. Perfect Publishing. Vancouver, CA*, 764-772.
3. Petruk, R. V., Yakovyshyna, T. F. (2019), "Analysis of environmentally friendly methods of restoration of pesticide-contaminated soils", *Naukovo-tekhnichnyy zhurnal*, 2 (20), 102-111.
4. FAO, "SPIROMESIFEN (177)", available at: https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2016/SPIROMESIFEN.pdf (Accessed 5 November 2021).
5. PubChem, "Spiromesifen", available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Spiromesifen#section=Crystal-Structures> (Accessed 5 November 2021).
6. Approved Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine Order No 246 dated 06.07.2018 and agreed. with the State Service of Ukraine for Food Safety and Consumer Protection (No 7 / 1173-18 dated 22.05.2018 and No 87 / 2594-18 dated 13.04.2018), [Methodical instructions for determination of spiromesifen in soil by high-performance liquid chromatography No 1563-2018].
7. [Temporary guidelines for the application of the calculation method for substantiation of the approximate permissible concentrations (ODC) of the pesticide in the soil, No 2283-81 dated 14.01.81].
8. Ministry of Health of the USSR (1988), № 4263-87: *Metodicheskiye ukazaniya po gigiyenicheskoy otsenke novykh pestitsidov*, [No 4263-87 Guidelines on hygienic assessment of new pesticides], Kyiv, 210 p.

9. Information letter about innovations in the health care system No 131-2005, "Methods of calculated hygienic rationing of pesticides in soil", *Metodyca rozrakhunkovohohihienichnoho normuvannya pestytsydiv u grunti*, Ukrmedpatentinform, Kyiv, UA.
10. Molozhanova, Ye. G., Petrashenko, L. P., Yurchenko, T. V. and Kolontayeva, N.V. (2001), "Prospects for the development of hygienic regulation of chemical anthropogenic compounds in the soil" in Molozhanova, Ye. G. and at. (ed.), *Gigiyena naseleennykh mest Tom 1 (38)* [Hygiene of settlements Vol. 1 (38)], Kiev, 247-249.
11. Yevtushenko, M. D., Maryutin, F. M., Turenko, V. P ta in. (2004), *Fitofarmacolohiya* [Phytopharmacology] in Yevtushenko M. D. and Maryutin F. M. (ed.), *Vyshcha shkola*, Kyiv, UA.
12. [State sanitary rules and norms "Permissible doses, concentrations, quantities and levels of pesticides in agricultural raw materials, food, air of the working area, atmospheric air, water of reservoirs, soil", approved. 20.09.2001 № 137. 244 p.]
13. [StateStandard 8.8.1.002-98. State sanitary norms and rules. "Hygienic classification of pesticides by degree of danger". Approved at 28.08.1998; 2:20].
14. [Guidelines for the determination of spiromesifen in apples and apple juice by high performance liquid chromatography. No 1560-2018 / Approved. Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine Order No 246 dated 06.07.2018 and agreed. with the State Service of Ukraine for Food Safety and Consumer Protection (No 7 / 1173-18 dated 22.05.2018 and No 87 / 2594-18 dated 13.04.2018)].
15. [Guidelines for the determination of spiromesifen in grapes and grape juice by high performance liquid chromatography. No 1561-2018 / Approved. Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine Order No 246 dated 06.07.2018 and agreed. with the State Service of Ukraine for Food Safety and Consumer Protection (No 7 / 1173-18 dated 22.05.2018 and No 87 / 2594-18 dated 13.04.2018)].

SCIENTIFIC SUBSTANTIATION OF THE APPROXIMATE PERMISSIBLE CONCENTRATION OF SPIROMESIFENE IN SOIL

Tkachenko I.V., Antonenko A.N., Bardov V.G., Omelchuk S.T.

Abstract. Every year the population of the planet is growing, and the solution of the food problem is a priority task in the agriculture of all states as a whole. Today, pesticide formulations are the main assistants in preserving crop yields, which at the same time pose a potential hazard to human health. The ability to accumulate, persist and move in the objects of agrocenosis led to the study and regulation of them in the environment. We have studied and scientifically substantiated the approximate permissible concentration (APC) of the new insecticidal compound spiromesifen in the soil. Objects and methods of research: regression equation, mathematical modeling, maximum allowable concentrations of a substance in food products, limits of quantitative determination (high-performance liquid chromatography method), stability of spiromesifene in the soil and climatic conditions of Ukraine. In the course of the calculations and analysis of the data obtained, it was found

that the compound, according to DSanPiN 8.8.1.002-98, belongs to the 4th hazard class in terms of persistence in soil and the persistence coefficient - to non-persistent pesticides. The AEC of spiromesifene in the soil was substantiated at the level of 0.4 mg/kg.

Key words: *spiromesifen, approximate permissible concentration, soil, resistance, half-life*

Контактна особа: Ткаченко Інна Володимирівна, ORCID: 0000-0002-2148-0934,
тел. +380960470059, inna.tkachenkooo@ukr.net;

Антоненко Анна Миколаївна, ORCID: 0000-0001-9665-0646;

Бардов Василь Гаврилович, ORCID: 0000-0002-9846-318X;

Омельчук Сергій Тихонович, ORCID: 0000-0003-3678-42-41.