

COMPARATIVE HYGIENIC ASSESSMENT OF THE BEHAVIOUR OF VALYPHENAL AND TEBUCONAZOLE SYSTEMIC FUNGICIDES IN THE ENVIRONMENT AT THEIR APPLICATION FOR VINEYARD PROTECTION

Borisenko A.A., Kovalchuk N.N., Omelchuk S.T.

ПОРІВНЯЛЬНА ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ПОВЕДІНКИ СИСТЕМНИХ ФУНГІЦИДІВ ВАЛІФЕНАЛУ ТА ТЕБУКОНАЗОЛУ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ ПРИ ЇХ ЗАСТОСУВАННІ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВИНОГРАДУ



учасні технології захисту винограду від хвороб, шкідників і бур'янів передбачають широке застосування різних хімічних класів пестицидів. При вирощуванні цієї багаторічної культури нині в Україні дозволено до використання 12 гербіцидів, 38 інсектицидів та 77 фунгіцидів [1].

З 40 діючих речовин з фунгіцидною активністю, які застосовуються у вигляді моно- та

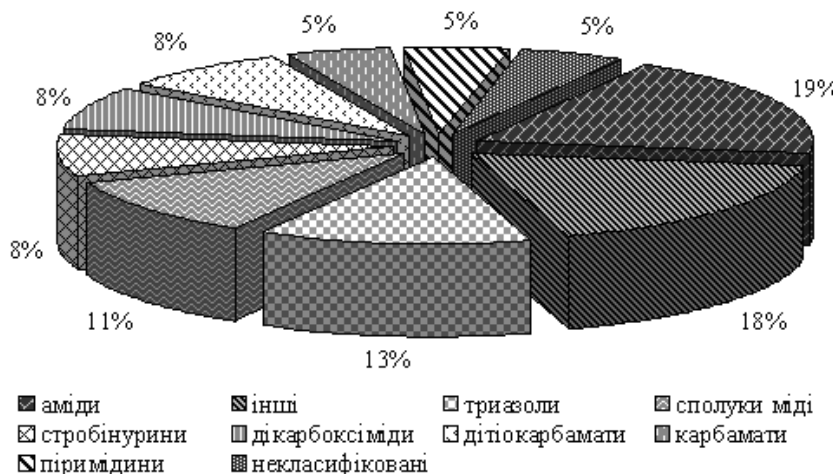
комбінованих формуляцій, 54% характеризуються системною дією [1]. Системні фунгіциди, потрапляючи у тканини оброблених культур, ефективно та селективно захищають рослини від шкідливої дії грибків різних класів. Однак недоліком такої дії може бути загроза небажаних ефектів цих хімічних сполук для довкілля та здоров'я населення.

**БОРИСЕНКО А.А.,
КОВАЛЬЧУК Н.М.,
ОМЕЛЬЧУК С.Т.**

Інститут гігієни та екології
Національного медичного
університету
ім. О.О. Богомольця,
м. Київ

УДК: 632.952:634.8.047

Рисунок 1
Розподіл фунгіцидів, дозволених для використання в Україні 2010 року для захисту виноградників, за хімічними групами



СРАВНИТЕЛЬНАЯ ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМНЫХ ФУНГИЦИДОВ ВАЛИФЕНАЛА И ТЕБУКОНАЗОЛА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВИНОГРАДА

Борисенко А.А., Ковальчук Н.Н., Омельчук С.Т.

На основании натурных гигиенических исследований и математических расчетов были установлены закономерности поведения системных фунгицидов валифенала и тебуконазола в почве и растениях винограда.

COMPARATIVE HYGIENIC ASSESSMENT OF THE BEHAVIOUR OF VALYPHENAL AND TEBUCONAZOLE SYSTEMIC FUNGICIDES IN THE ENVIRONMENT AT THEIR APPLICATION FOR VINEYARD PROTECTION

Borisenko A.A., Kovalchuk N.N., Omelchuk S.T.

Peculiarities of the behaviour of valyphenal and tebuconazole systemic fungicides in soil and grape plants have been determined on the basis of the data of field hygienic studies and mathematical calculations.

Асортимент фунгіцидів, дозволених до використання на виноградниках в Україні, великий і різноманітний (рис. 1).

Як видно з наведених даних, серед системних фунгіцидів найбільш широко застосовуються (у тому числі і в Україні) речовини, що належать до класу амідів та триазолів. Представники хімічного класу триазолів характеризуються високою антимікотичною активністю при низьких нормах витрат та незначними ефектами на неспецифічні види біоти, однак мають здатність персистувати у ґрунті протягом тривалого часу.

Зважаючи на рекомендації Комітету з оцінки резистентно-

© **Борисенко А.А., Ковальчук Н.М., Омельчук С.Т.**
СТАТТЯ, 2011.

сті до дії фунгіцидів (FRAC), для попередження розвитку нечутливості грибків до застосовуваних препаратів постійно оновлюється перелік діючих речовин з фунгіцидними властивостями та рекомендації з їх застосування для отримання найбільш корисного ефекту. Однією з таких хімічних сполук є валіфенал — амід карбонової кислоти системної дії, який характеризується швидкою деградацією в об'єктах навколишнього середовища та мінімальним ризиком для теплокровних.

Оскільки нова хімічна сполука на території нашої держави раніше не використовувалася, для неї не було встановлено регламентів безпечного застосування та гігієнічних нормативів вмісту у винограді та ґрунті, нами була проведена її повна гігієнічна оцінка.

Мета роботи: порівняльна гігієнічна оцінка поведінки системних фунгіцидів валіфеналу та тебуконазолу в об'єктах довкілля.

Матеріали і методи. Діючі речовини валіфенал і тебуконазол перебувають у твердому агрегатному стані (порошок), їхні загальні фізико-хімічні властивості наведено у таблиці 1.

Обробку виноградників проводили у степовій зоні шляхом вентиляторного обприскування з нормою витрати за валіфеналом 153 г/га двократно у Херсонській області, тебуконазолом — 50 г/га чотирикратно в Одеській області протягом одного вегетаційного періоду.

Вивчення поведінки досліджуваних хімічних сполук здійснювали за допомогою специфічного гігієнічного методу натурного експерименту згідно з [2] у різних агрокліматичних зонах. Відбір проб ґрунту (верхній шар завтовшки 10 см), зеленої маси та ягід винограду проводили згідно з [3], починаючи з першого дня обробки, а у подальшому через рівні проміжки часу протягом періоду вегетації культури до збирання врожаю. Вивчення динаміки залишкових кількостей валіфеналу та тебуконазолу у ґрунті, зеленої масі, ягодах та виноградному соку проводили хроматографічними методами за існуючими методичними за існуючими методичними вказівками [4-7]. У проведених дослідженнях межа кількісного визначення (МКВ) валіфеналу у ґрунті та виноградному соку



ГІГІЄНА СЕЛА

становила 0,02 мг/кг (л), у винограді — 0,1 мг/кг; для тебуконазолу у ґрунті — 0,05 мг/кг, у винограді та виноградному соку — 0,01 мг/кг (л). Отримані результати фактичного вмісту досліджуваних діючих речовин у ґрунті та винограді дозволили розрахувати константу швидкості руйнації (k), періодів напіврозпаду (τ_{50}) та майже повного розпаду (τ_{95}) у цих об'єктах за допомогою регресійного аналізу [8]. Розрахунки здійснювали за програмою Excel (версія 11, 2003 р.).

Обґрунтування гігієнічних нормативів валіфеналу і тебуконазолу, а також регламентів їх безпечного застосування здійснювали у відповідності до [2].

Результати та їх обговорення. Встановлено, що, незважаючи на загальну вищу концентрацію валіфеналу, його початковий вміст в оброблених рослинах винограду та ґрунті під ним були нижчими, ніж після обробки тебуконазолом.

Залишкові кількості обох діючих речовин у рослинах винограду знижувалися з різною швидкістю. Так, за 20 діб після

останньої обробки вміст валіфеналу у винограді зменшився у 2,4 рази ($p < 0,01$) порівняно з початковою концентрацією і визначався на рівні МКВ (0,1 мг/кг методом ВЕРХ) або нижче нього. Концентрація тебуконазолу за аналогічний проміжок часу зменшувалася у рослинах більш інтенсивно (у 46 разів порівняно з початковим вмістом). На момент збору врожаю ні у зеленої масі, ні в ягодах винограду залишкових кількостей обох діючих речовин існуючими методами не було визначено.

Очищення ґрунту від досліджуваних хімічних сполук характеризувалося іншими закономірностями. Вміст валіфеналу у даному середовищі довкілля вже на першу добу після обробки був нижчим за його МКВ (0,2 мг/кг методом ВЕРХ). Водночас вміст тебуконазолу у ґрунті знижувався досить повільно порівняно з концентрацією у день внесення. На момент збору врожаю (40 днів після обробки) вміст тебуконазолу у ґрунті був нижчим за МКВ (0,05 мг/кг методом ГРХ) (рис. 2).

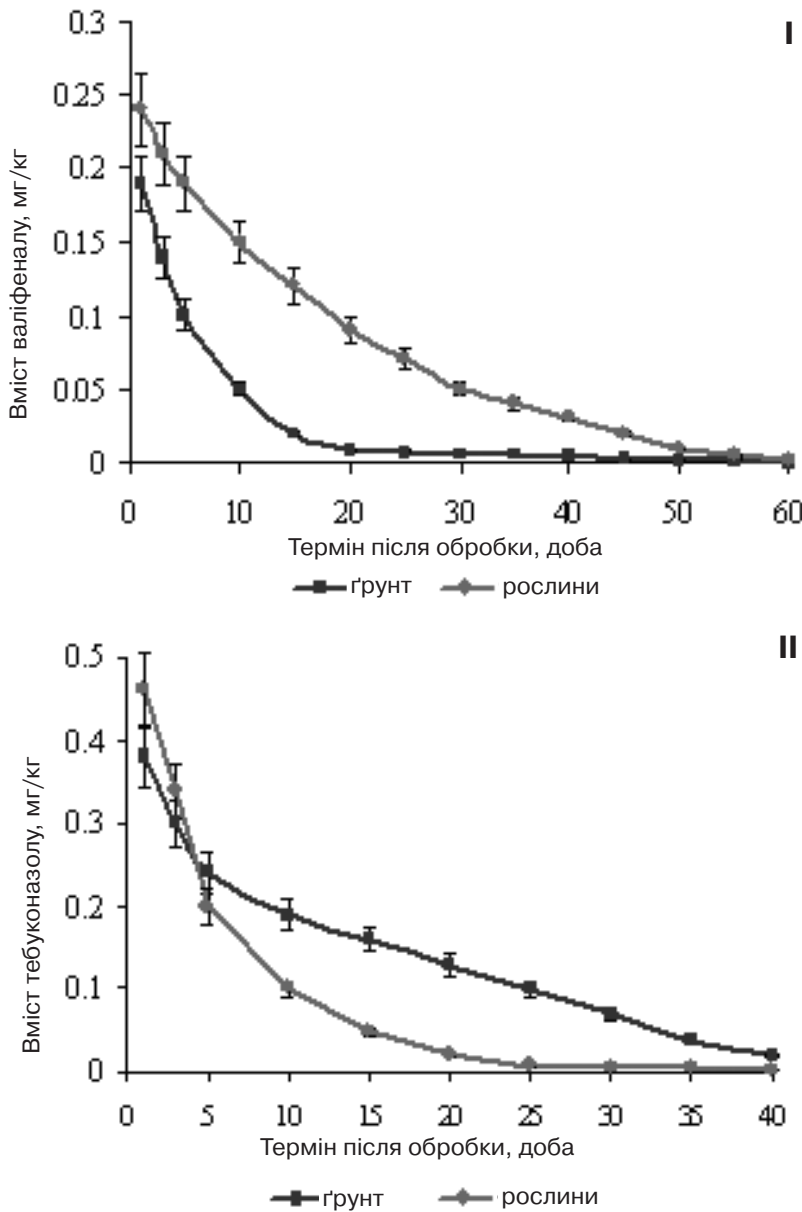
Таблиця 1

Основні фізико-хімічні властивості валіфеналу і тебуконазолу

Властивості	Валіфенал	Тебуконазол
CAS №	283159-90-0	107534-96-3
Хімічна назва IUPAC	метил-3-(4-хлорфеніл)-3-(N-(ізопропілкарбоніл)-L-валіл)аміно)пропаноат	(RS)-1-р-хлорфенол-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ілметил)пентан-3-ол
Структурна формула		
Емпірична формула	$C_{19}H_{27}ClN_2O_5$	$C_{16}H_{22}ClN_3O$
Відносна молекулярна маса	398,89	307,8
Коефіцієнт n-октанол/вода (20°C)	$\lg K_{O/W} - 3,07$	$\lg K_{O/W} - 3,7$

Рисунок 2

Динаміка залишкових кількостей валіфеналу (I) та тебуконазолу (II) у ґрунті та рослинах винограду



При порівнянні результатів натурних експериментальних досліджень було встановлено, що, незважаючи на швидку і майже повну деструкцію валіфеналу у ґрунті, дана сполука проникає та повільно метаболізує в ягодах, тому її залишкові кількості у винограді визначаються протягом 20 діб після останньої обробки. Проте зникнення тебуконазолу з даної культури відбувається у 12 разів швидше, ніж з ґрунту.

Математична обробка отриманих нами результатів засвідчила, що процес розкладання валіфеналу та тебуконазолу підкоряється експоненційній залежності. За фактичними даними, отриманими у ході натурального експерименту, нами були розраховані константи швидкості руйнації (k), отримані рівняння, що описують залежність концентрації досліджуваних фунгіцидів у ґрунті та рослинах винограду від часу з моменту обробки, встановлені τ_{50} та τ_{95} в об'єктах довкілля (табл. 2).

Результати математичних розрахунків підтвердили дані, отримані у ході натурних досліджень. Враховуючи вищевикладене, за стабільністю у ґрунті валіфенал був віднесений нами до IV класу (малонебезпечні), тебуконазол — до I (надзвичайно небезпечні), за стійкістю у вегетуючих сільськогосподарських культурах валіфенал та тебуконазол належать до III (помірно небезпечні) класу небезпечності [9].

Оскільки експериментально встановлено, що швидкість руйнації тебуконазолу у ґрунті відбувається на 50% за рахунок ґрунтових мікроорганізмів *Enterobacter sakazakii* та *Serratia sp.* [10-12], то для прискорення деструкції даного ксенобіотику у натурних умовах необхідно враховувати не тільки мікотичну ураженість винограду, а й органічний склад ґрунту, на якому вирощується культура.

Порівняно швидка деградація досліджуваних системних фунгіцидів у рослинах винограду є

Таблиця 2

Усереднені показники швидкості деградації досліджуваних фунгіцидів у різних об'єктах довкілля

Речовина	Об'єкт	Показники швидкості руйнації (M±m)		
		k, доба ⁻¹	τ_{50} , доба	τ_{95} , доба
Валіфенал	ґрунт	0,088±0,017	8,6±1,8	37,2±7,9
	Рослини	0,065±0,02	11,9±2,55	51,6±11,1
Тебуконазол	ґрунт	0,0097±0,0003	67,47±3,48	292,41±15,1
	Рослини	0,065±0,004	10,63±0,74	46,13±3,24

Таблиця 3

Значення гігієнічних нормативів вмісту валіфеналу та тебуконазолу у ґрунті і винограді

Назва гігієнічного нормативу	Валіфенал		Тебуконазол	
	Значення гігієнічного нормативу, мг/кг, мг/л	Межа кількісного визначення методом ВЕРХ, мг/кг, мг/л	Значення гігієнічного нормативу, мг/кг, мг/л	Межа кількісного визначення методом ГРХ, мг/кг, мг/л
ОДК у ґрунті	0,4	0,2	1,0	0,05
МДУ у винограді	0,1	0,1	0,1	0,01

причиною відсутності залишкових кількостей валіфеналу та тебуконазолу в ягодах винограду на момент збору врожаю. Органолептичні дослідження засвідчили, що розмір, форма, колір, консистенція, запах та смак виноградних ягід не відрізняються від аналогічних властивостей контрольних зразків, при вирощуванні яких досліджувані ксенобіотики не застосовувалися.

Враховуючи фактичну відсутність валіфеналу та тебуконазолу у винограді на момент збору врожаю та МКВ аналітичних методів їх визначення, нами було рекомендовано величину МДР вмісту валіфеналу на рівні 0,1 мг/кг, яка була затверджена у встановленому порядку, та підтверджено надійність раніше встановленого значення даного гігієнічного нормативу для тебуконазолу (табл. 3).

Беручи до уваги кратність застосування та тривалість вегетаційного періоду після останньої обробки валіфеналом та тебуконазолом рекомендуємо встановити терміни очікування до збору врожаю винограду на рівні 30 діб.

Результати натурних гігієнічних досліджень та математичного моделювання засвідчили швидку деструкцію валіфеналу у ґрунті (t_{50} — 8,6 діб), тому, керуючись існуючими методичними підходами, при обґрунтуванні величини гігієнічного нормативу вмісту даного фунгіциду у ґрунті було використано розрахунковий метод. В основу даного методу покладено рівняння регресії, що описує залежність нормативу у ґрунті від МДР вмісту певної сполуки у харчових продуктах рослинного походження. Отже, нами науково обґрунтовано значення ОДК валіфеналу у ґрунті на рівні 0,4 мг/кг. Розроблені аналітичні методи визначення даної речовини у ґрунті та винограді та межі їх кількісного визначення дозволяють контролювати запропоновані гігієнічні нормативи (табл. 3).

Висновки

1. Динаміка залишкових кількостей валіфеналу та тебуконазолу у ґрунті та рослинах винограду у разі вентиляторного обприскування виноградників підкоряється експоненційній залежності. Деструкція валіфеналу відбувається повільніше у винограді, ніж у ґрунті, тебуконазол швидше руйнується у рослинах, ніж у ґрунті під об-

робленою культурою.

2. Розраховані для досліджуваних сполук величини періодів напіврозпаду дозволили віднести за критерієм "стабільність у ґрунті" валіфенал до IV класу небезпечності (малонебезпечні), тебуконзол — до I (надзвичайно небезпечні), за критерієм "стійкість у вегетуючих сільськогосподарських культурах" обидві діючі сполуки належать до III класу небезпечності (помірно небезпечні).

3. На підставі оцінки впливу на органолептичні властивості та визначення залишкових кількостей валіфеналу у сільськогосподарській продукції з урахуванням даних про його токсичність науково обґрунтовано МДР вмісту даної сполуки у винограді на рівні 0,1 мг/кг та підтверджено надійність МДР вмісту тебуконазолу у даній культурі.

4. Зважаючи на кратність обробок та тривалість вегетаційного періоду після останньої обробки для зменшення небезпеки надходження залишкових кількостей даних системних фунгіцидів до організму людини при споживанні винограду було обґрунтовано строки очікування до збору врожаю винограду 30 діб.

5. На підставі регресійних моделей, що описують залежність гігієнічного нормативу вмісту пестициду у ґрунті від нормативів у суміжних середовищах, за допомогою розрахункового методу було обґрунтовано величину ОДК валіфеналу у ґрунті на рівні 0,4 мг/кг.

ЛІТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні: офіційне видання. — К.: Юнівест Медіа, 2010. — 543 с.

2. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: МУ № 4263-87. — К., 1988. — 210 с.

3. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов: МУ № 2051-79. — М.: МЗ СССР, 1980.

4. Методические указания по определению фоликура в растительном масле, почве и воде газожидкостной хроматографией: МУ № 5350-91 // Методические указания по определению микроколичеств пе-

стицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. — К., 1995. — Вып. 20, ч. II. — С. 230-235.

5. 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. — К., 2000. — Вып. 27. — С. 123-130.

6. Методичні вказівки з визначення валіфеналу у картоплі, томатах, винограді, томатному і виноградному соках методом високоефективної рідинної хроматографії: № 947-2009. — Погоджено МОЗ 24.11.2009, постанова № 29; затверджено Мін. охорони навколишнього природного середовища 14.12.2009, наказ № 671. — 27 с.

7. Методичні вказівки з визначення валіфеналу у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії: № 946-2009. Погоджено МОЗ 24.11.2009 р., постанова № 29; затв. Мін. охорони навколишнього природного середовища 14.12.2009 р., наказ № 671. — 20 с.

8. Гончарук Е.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве / Е.И. Гончарук, Г.И. Сидоренко. — М.: Медицина, 1986.

9. Пестициди. Класифікація за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.002-98 // 36. важливих офіційних матеріалів з санітарних і протиепідемічних питань. — К., 2000. — Т. 9, ч. 1. — С. 249-266.

10. Microbiological characteristics of a sandy loam soil exposed to tebuconazole and lambda-cyhalothrin under laboratory conditions / M. Cycon, Z. Piotrowska-Seget, A. Kaczynska et al. // Ecotoxicology. — 2006. — Vol. 8, № 15. — P. 639-646.

11. Persistence of trifloxystrobin and tebuconazole on grape leaves, grape berries and soil / G. Jyot, P.K. Arora, S.K. Sahoo et al. // Bulletin of environmental contamination and toxicology. — 2010. — Vol. 83, № 3. — P. 305-310.

12. Biodegradation of tebuconazole by bacteria isolated from contaminated soil / N.T. Sehnem, P. Souza-Cruz, M. Do Carmo, R. Peralba et al. // Journal of environmental science and health. — 2010. — Vol. 5, № 1. — P. 67-72.

Надійшла до редакції 07.05.2011.