

DOI 10.29254/2077-4214-2023-3-170-168-178

UDC 614.76:632.95

Korshun M. M., Korshun O. M., Martiianova Yu. V.

RISK-ORIENTED APPROACHES TO OPTIMIZE THE VOLUME OF EXPERIMENTAL STUDIES PESTICIDES' HYGIENE STANDARD IN SOIL (second message)

Bogomolets National Medical University (Kyiv, Ukraine)

ulia.martianova@gmail.com

Optimizing the method of substantiating the medical and sanitary standards of chemical substances in the soil to preserve the health of people and the state of the biota is an urgent ecological-hygienic and medical-biological task.

The work aimed to substantiate the algorithm for optimizing the volume of experimental studies in the medical and sanitary regulation of active substances (a. s.) of pesticides in the soil.

On an array of 82 pesticides for which threshold limit values (TLVs) have been approved, the risk of migration of pesticides from soil to atmospheric air was assessed based on the preliminary and final integrated hazard indices (PIHI, FIHI). The criteria for calculating both indices were: saturated vapor pressure, Henry's constant, coefficient of the possibility of inhalation poisoning (CPIP). When defining FIHI, potential risk of occupational exposure (PROE) and potential risk of unprofessional influence (PRUPI) were also considered. For each criterion, three levels of danger, their scoring and weighting factors are defined.

It was established that from 70 a. s. only 1 (hexachlorobutadiene) has a high and 2 (heptam and heptachlor) a medium PIHI: 9, 6 and 5 points, respectively. This makes them candidates for the experimental study of migration in the "soil-air" system. These 3 a. s. have a high FIHI (21, 18 and 17 points, respectively), for which determining the threshold concentration in the soil according to the air-migration indicator of harmfulness is mandatory.

Methodology for forecasting the danger of contamination of the surface layer of the atmosphere a. s. of pesticides as a result of their evaporation from the soil, allows to optimisation the scheme of experimental substantiation of the medical and sanitary standard in the soil. If FIHI a. s. is (7–16.5) points (which is characteristic of 95.7% of the studied a. s.), conducting an experimental study of migration from soil to air is unnecessary. If FIHI a. s. is equal to (17–21) points, the experimental establishment of its threshold concentration in the soil according to the air-migration indicator of harmfulness is mandatory.

Key words: pesticide, soil, atmospheric air, human body, poisoning, potential risk, integral hazard index.

Connection of the publication with planned research works.

The study was carried out as part of the scientific research work "Scientific substantiation of the optimization of experimental studies on the hygienic regulation of exogenous chemical substances in the soil", state registration number 0123U102295.

Introduction.

The development and implementation of provisions to limit the accumulation of pollutants in soils above the established levels for the protection of human health and well-being is recognized as one of the priorities of the actions of governments in the field of sustainable land use in accordance with the World Soil Charter, which was approved at the 39th session of the FAO Conference in 2015 when the International Year of Soil was celebrated under the auspices of the United Nations under the slogan "Healthy soils for a healthy life" [1]. That is why optimising the method of medical and sanitary regulation of chemical substances in the soil remains an urgent ecological-hygienic and medical-biological task aimed at minimizing the threat of soil pollution to preserve human health and the state of flora and fauna.

In the first report [2], we proved that chemical plant protection agents of the new generation (appearance on the market or first registration since 1970) are significantly safer for the health of both agricultural workers and non-professional contingents in terms of the po-

tential risk of harmful inhalation effects at evaporation from the soil into the surface layer of the atmosphere. Among the active substances (a. s.) of pesticides of the new generation, there are no highly and moderately volatile according to saturated vapor pressure, volatile from aqueous solutions according to Henry's constant, hazardous, dangerous and moderately dangerous according to CPIP (**table 1**). Potential risk of unprofessional influence (PROE) 39 out of 40 (97.5%) a. s. and potential risk of non-occupational exposure (PRUPI) 30 of 39 (76.9%) a. s.

Even among the pesticides of the old generation, there are 16.7% highly and moderately volatile according to saturated vapor pressure, 13.9% volatile and moderately volatile from aqueous solutions according to Henry's constant, 5.4% dangerous and moderately hazardous by CPIP, 16.7% with PROE and 63.2% with PRUPI greater than 1 (ie unacceptable), soil TLV (TLV_s) of none of these a. s., as well as no a. s. new generation, not established according to the limiting air-migration indicator of harmfulness. Not once during the conduct of experiments to study the behavior of the investigated substances in extreme soil and climatic conditions was the system "soil – atmospheric air" the leading link of migration.

The results indicate the necessity and possibility of optimizing the volume of experimental studies when setting TLV_s a. s. pesticide by means of scientific substantiation or the expediency of experimental study of

the behavior of the substance in the “soil – atmospheric air” system, or the appropriateness of its exclusion from the regulation scheme.

The aim of the study.

Justification of the algorithm for optimizing the volume of experimental studies in the medical and sanitary regulation of active substances of pesticides in the soil.

To achieve the goal, it was necessary to determine the conditions under which it is possible to abandon the experimental study of the behavior of the pesticide in the “soil – surface layer of atmospheric air” system, as well as the circumstances under which the establishment of a threshold concentration in the soil according to the air-migration indicator of harmfulness should be mandatory.

Object and research methods.

To achieve the goal, we continue the analysis of the array with 82 a.s. started in the first message pesticides for which TLV_s have been approved in Ukraine and data on saturated vapor pressure at 20°C have been found in available sources of information [2]. Of the 82 pesticides in this array, in State sanitary rules and regulations 8.8.1.2.3.4-000-2001 and its additions [3, 4], only one substance – the guanidine fungicide guazatin – does not specify the limiting indicator of harmfulness, which is the basis for TLV_s. The vast majority of TLV_s were established based on limiting translocation (53.1%), water migration (28.4%) and both (7.4%) indicators of harmfulness. In the rest of the cases, the limiting factors were: general sanitary (4.9%), phytotoxic (3.7%), and water migration along with general sanitary or phytotoxic (2.5%) indicators (table 2).

Between different generations of pesticides, statistically significant differences were found in the distribution of limiting indicators of harmfulness at established TLV_s: when rationing pesticides of the new generation compared to the old limiting indicator, it was more often water-migratory by itself or together with some other indicator (56.4% vs. 21, 4%) (the empirical value of Pearson's χ^2 criterion is 15.77; the critical value of χ^2 is 11.07 at $\alpha=0.05$, $v=5$).

Based on the results highlighted in the first report [2], as criteria for assessing the potential risk of harmful inhalation effects on the human body a. s. pesticide when it evaporates from the soil into the surface layer of the atmosphere, we suggest using:

- 1) saturated vapor pressure at a temperature of 20°C;
- 2) Henry's constant at a temperature of 25°C;
- 3) coefficient of the possibility of inhalation poisoning (CPIP), which is calculated as the ratio of the maximum achievable concentration of the substance in the

Table 1 – The specific share of pesticides with a high potential danger of harmful inhalation effects on the human body when they evaporate from the soil into the surface layer of atmospheric air

A generation of pesticides	Unit of measurement	Number of a. s. pesticides with							
		saturated steam pressure, mPa		Henry's constant, Pa·m ³ ·mol ⁻¹		CPIP		PROE	PRUP
		>10	10–5	>100	100–0,1	10–2,1	2,1–0,5	>1	>1
		Highly volatile	Moderately volatile	Volatile	Moderately volatile	Dangerous	Moderately dangerous		
New	Tot.*	–/40	–/40	–/39	4/39	–/38	–/38	1/40	9/39
	%	0	0	0	10,3	0	0	2,5	23,1
Old	Tot.*	6/42	1/42	2/36	3/36	1/37	1/37	7/42	24/38
	%	14,3	2,4	5,6	8,3	2,7	2,7	16,7	63,2
Total	Tot.*	6/82	1/82	2/75	7/75	1/75	1/75	8/82	33/77
	%	7,3	1,2	2,7	9,3	1,3	1,3	9,8	42,9

Notes: 1. CPIP – coefficient of the possibility of inhalation poisoning, PROE – potential risk of occupational exposure, PRUPI – potential risk of non-occupational exposure; 2. * – in the numerator – the number of a. s. with the corresponding sign, in the denominator – the total number of a. s.

Table 2 – Distribution of the investigated pesticides according to the limiting indicator of harmfulness when justifying the maximum permissible concentration in the soil

A generation of pesticides	Number of a.s. pesticides with a limiting indicator *						Total
	TL	WM	WM+TL	GS	PT	WM+GS(PT)	
New	16	14	6	0	1	2	39
Old	27	9	0	4	2	0	42
Total	43	23	6	4	3	2	81

Notes: * – limiting indicators of harmfulness: TL – translocation, WM – water-migratory, GS – sanitary, PT – phytotoxic.

air (C_{max}) to the average lethal concentration in the air during acute inhalation exposure (LC_{50});

4) potential risk of occupational exposure (PROE), which is found as the ratio of C_{max} and the hygienic standard in the air of the working area ($TLV_{a.w.a.}$ or $ESLE_{a.w.a.}$);

5) potential risk of unprofessional influence (PRUPI), which is found as the ratio of C_{max} and the hygienic standard in atmospheric air ($TLV_{a.e.}$ or $ELSE_{a.e.}$).

In addition, it is appropriate to apply the first 3 criteria for a preliminary assessment of the potential danger of the formation of concentrations significant for the human body even before the justification of hygienic standards in the air environment.

To forecast the possibility of contamination of the surface layer of the atmospheric air due to the evaporation of the pesticide from the soil and its negative impact on human health, we suggest using a point assessment.

The values of each of the 5 criteria were divided into 3 danger levels to implement the proposed method,

Table 3 – Evaluation scale of criteria for the potential risk of harmful inhalation effects of a pesticide when it evaporates from the soil into the surface layer of the atmosphere

Criteria	Danger level (estimate)		
	Low (1 point)	Average (2 points)	High (3 points)
Steam pressure, mPa	<5	5–10	>10
Henry's constant, Pa·m ³ ·mol ⁻¹	<0,1	0,1–100	>100
CPIP	<0,5	0,5–2	>2
PROE	<0,1	0,1–1	>1
PRUPI	<0,1	0,1–1	>1

Table 4 – Distribution of studied pesticides according to the preliminary integrated hazard index (PIHI)

A generation of pesticides	Number of a.s. pesticides from PIHI (points)			Total
	low (3–4,5)	medium (5–6,5)	high (7–9)	
New	38	0	0	38
Old	29	2	1	32
Total	67	2	1	70

Table 5 – Distribution of studied pesticides according to the final integrated hazard index (FIHI)

A generation of pesticides	Number of a.s. pesticides from FIHI (points)			Total
	low (7–11,5)	medium (12–16,5)	high (17–21)	
New	35	2	0	37
Old	16	12	2	30
Total	51	14	2	67

considering already tested classifications [5, 6]. Each level was assessed in points: low danger – 1 point, medium – 2 points, and high – 3 points (table 3).

It should be noted that saturated vapor pressure and Henry's constant are only indicators of the possibility of migration from soil to air, while CPIP, PROE and PRUPI take into account both the possibility of migration (saturated vapor pressure is included in the calculation of

Table 6 – Assessment of the potential risk of harmful inhalation effects on the human body of some of the most dangerous pesticides when they evaporate from the soil into the surface layer of atmospheric air

Active substance	Unit of measurement	Steam pressure, mPa	Henry's constant, Pa·m ³ ·mol ⁻¹	CPIP	PIHI	PROE	PRUPI	FIHI
Amitraz* ^{1a}	Tot.	5,10×10 ⁻²	1,06×10 ⁰	9,43×10 ⁻⁸	–	0,012	0,613	–
	score	1	2	1	3,5	1	2	9,5
Bioresmethrin ^{2b}	Tot.	1,86×10 ¹	5,63×10 ⁻¹	4,96×10 ⁻⁴	–	1,289	64,459	–
	score	3	2	1	4,5	3	3	16,5
Hexaflumuron ^{3b}	Tot.	5,90×10 ⁻²	1,01×10 ⁰	4,46×10 ⁻⁶	–	0,022	1,114	–
	score	1	2	1	3,5	1	3	11,5
HCBD ^{4b}	Tot.	2,00×10 ⁴	1,63×10 ³	5,77×10 ⁰	–	427285,5	10682137	–
	score	3	3	3	9	3	3	21
γ-HCH ^{4a}	Tot.	4,40×10 ⁰	1,48×10 ⁻⁶	7,60×10 ⁻⁴	–	10,482	17,471	–
	score	1	1	1	3	3	3	15
Heptachlor ^{4b}	Tot.	5,30×10 ¹	3,53×10 ²	5,40×10 ⁻²	–	810,415	40520,77	–
	score	3	3	1	5	3	3	17
Diazinon ^{5a}	Tot.	1,20×10 ¹	6,09×10 ⁻²	4,26×10 ⁻⁴	–	7,461	1492,169	–
	score	3	1	1	4	3	3	16
Eptam ^{6c}	Tot.	4,50×10 ³	5,00×10 ⁻⁶	1,74×10 ⁰	–	174,455	–	–
	score	3	1	2	6	3	3**	18**
Iodfenfos ^{*5a}	Tot.	1,1×10 ⁻¹	8,4×10 ⁻²	5,81×10 ⁻⁵	–	0,037	–	–
	score	1	1	1	3	1	3**	11**
Pirimikar ^{6b}	Tot.	4,3×10 ⁻¹	3,3×10 ⁻⁵	5,60×10 ⁻⁵	–	0,840	–	–
	score	1	1	1	3	2	3**	13**
Foxim ^{*5b}	Tot.	2,10×10 ⁰	4,18×10 ⁻¹	8,28×10 ⁻⁵	–	2,566	256,580	–
	score	1	2	1	3,5	3	3	15,5
Chlorpyrifos ^{5b}	Tot.	1,43×10 ⁰	4,78×10 ⁻¹	1,03×10 ⁻³	–	0,684	205,340	–
	score	1	2	1	3,5	2	3	13,5
Cypermertin ^{*2a}	Tot.	6,78×10 ⁻³	3,10×10 ⁻¹	1,47×10 ⁻⁷	–	0,006	0,116	–
	score	1	2	1	3,5	1	2	9,5

Notes: 1. * – a new generation of pesticides; 2. ¹ – amidines, ² – synthetic pyrethroids, ³ – phenylureas, ⁴ – organochlorine compounds, ⁵ – organophosphorus compounds, ⁶ – carbamates; 3. ^a – insect acaricides, ^b – insecticides, ^c – herbicides; 4. ** is a theoretically justified value.

C_{max}) and the toxicity of the substance (LC_{50} when calculating CPIP, parameters of toxicometry when justifying hygienic standards). That is, the significance (weight) of the last three indicators for assessing the potential danger of pesticide migration from soil to air is higher than the first two, therefore it is appropriate to introduce weighting factors: 0.5 for saturated vapor pressure and Henry's constant and 2 for CPIP, PROE and PRUPI.

The values of all five indicators for each substance were converted into points according to the table. 3, multiplied by the appropriate weighting factor and calculated the preliminary integrated danger index (PIHI) as the sum of points for the first three criteria and the final integrated danger index (FIHI) as the sum of points for all five criteria according to the formulas:

$$PIHI = 0,5 \times (X_1 + X_2) + 2 \times X_3,$$

$$FIHI = 0,5 \times (X_1 + X_2) + 2 \times (X_3 + X_4 + X_5),$$

where X_1 , X_2 , X_3 , X_4 та X_5 – point estimate of vapor pressure, Henry's constant, CPIP, PROE and PRUPI, respectively.

Mathematical processing of the results was performed using Microsoft Excel and MedCalc v.19.4.1 software products (MedCalc Software Inc, Broekstraat, Belgium, 1993–2020).

Research results and their discussion.

We calculated preliminary and final integrated hazard indices (IHI) of the studied pesticides and proposed a three-level rating scale for both indicators. Since no information was found in the available sources: Henry's constant for 5 a. s., LC_{50} for 3 a. s., Henry's constant along with the LC_{50} for 2 a. s., LC_{50} together with $TLV_{a,e}/ESLE_{a,e}$ for 2 a. s. and hygienic standard in atmospheric air even for 3 a. s., preliminary and final IHI were determined for 70 and 67 a. s. in accordance. The evaluation scale of the preliminary and final IHI and the distribution of the investigated pesticides, according to both indicators, are shown in tables 4 and 5.

It was found that only 1 in 70 (1.4%) a. s. has a high PIN when migrating from the soil to the surface layer of the atmosphere (table 4). This substance is the organochlorine fumigant hexachlorobutadiene (HCBD) from the old generation of pesticides, which has a high volatility according to saturated vapor pressure (20 Pa) and Henry's constant (1630 Pa·m³·mol⁻¹) and a high

level of danger according to CPIP (5.77); PIHI is 9 points (table 6).

Another 2 out of 70 (2.9%) a. s. have an average PIHI: the carbamate herbicide eptam (6 points) and the organochlorine insecticide heptachlor (5 points), both from the old generation of pesticides (table 6).

Among the new-generation pesticides, none have high or medium PIHI (table 4).

Only 2 of 67 (3.0%) a. s. have a high FIHI: HCB (FIHI = 21 points) and heptachlor (17 points), which have respectively high and medium PIHI and belong to the old generation pesticides (table 6). Among the new-generation pesticides, none have a high FIHI (table 5).

The average FIHI has 12 a. s. old generation (organophosphorus insecticides: diazinon – 16 points, malathion – 13, parathion-methyl – 13, fenitrothion – 13, chlorpyrifos – 13.5; organochlorine insecticides: γ -HCH – 15 and dicofol – 13; pyrethroid bioresmethrin – 16.5; carbamate carbofuran – 13; derivatives of benzoic acid dicamba – 13, dinitrophenol dinobutyl – 13 and phenoxypropionic acid mecoprop – 13 points) and 2 drugs of the new generation (organophosphorus insecticide Foxim – 15.5 points and anilide fungicide metalaxyl – 13 points, both first registered between 1970 and 1979).

In general, statistically significant differences in the distribution of FIHI scores were found between different generations of pesticides (table 5): share a. s. with low FIHI was higher among compounds of the new generation compared to the old (94.6% vs. 53.3%) (empirical value of Pearson's χ^2 test – 15.49; critical value of χ^2 – 5.99 at $\alpha=0.05$, $v=2$).

Since three of the studied a. s. (carbamate herbicide eptam, organophosphorus insecticide iodfenfos and carbamate insecticide pirimicarb) We did not have a hygienic standard in atmospheric air, so we substantiated the FIHI calculation approach in such cases.

The hygienic standard in atmospheric air of any harmful chemical substance is known to be lower than its standard in the air of the working area [7]. The results of determining the interenvironmental gradient as a ratio of the standard in the air of the working area to the standard in the atmospheric air for the studied a. s. given in the table 7.

It was established that for 48 of 77 a. s. (63.3% of cases) the interenvironmental gradient is in the range from 10 to 100 inclusive, which generally coincides with the data given in [7]. At the same time, in 27 of 77 a. s. (35.1% of cases) the hygienic standard in the air of the working area exceeds that in the ambient air by more than 100 times. No statistically significant differences were found between the distribution of pesticides of different generations along the environmental gradient (empirical value χ^2 – 2.24; critical value χ^2 – 5.99 at $\alpha=0.05$, $v=2$).

There is no doubt that if for a. s. no standard in atmospheric air has been developed, but a standard in the air of the working zone has been approved, then the PRUPI of such a. s. must not be lower than her PROE. Therefore, if the score of the potential occupational risk is equal to 3 points, that is, it is the maximum, PRUPI automatically receives the same score. In particular, this applies to eptam, the PROE of which is 3 points, from which PRUPI is also taken at the level of 3 points, and FIHI is equal to 18 points (table 6), which requires assigning eptam to a. s. with high FIHI.

Table 7 – Distribution of studied pesticides by the value of the environmental gradient (EG)

A generation of pesticides	Number of a.s. pesticides with EG			Total
	<10	10–100	>100	
New	–	24	15	39
Old	2	24	12	38
Total	2	48	27	77

Regarding iodfenfos and pirimicarb, the potential risk of harmful inhalation effects on the body of agricultural workers during their migration from soil to air is acceptable: PROE in both cases is less than 1 (table 6). The hazard level of iodfenfos and pirimicarb, according to PROE is low (1 point) and medium (2 points), respectively. But, based on the principle of aggravation and considering that in 54.5% a. s. the interenvironmental gradient is 100 or more, we suggest applying the maximum PRUPI score of 3 points in the case of such substances as well. Then the FIHI of iodfenfos and pirimicarb is 11 points and 13 points, respectively, which allows them to be assigned to a. s. with low and medium FIHI.

The final distribution of the studied a. s. according to FIHI are given in the table 8. As a result of taking into account additional 3 a. s. statistically probable differences between different generations of pesticides according to the distribution of FIHI scores have deepened: the empirical value of Pearson's χ^2 criterion is 18.13 against 15.49, according to the data in the table 5; the critical value of χ^2 is 5.99 at $\alpha=0.05$, $v=2$.

The obtained results and their analysis made it possible to propose the following algorithm for solving the question of the need to conduct experimental studies on the justification of the threshold concentration a. s. pesticide in the soil according to the air-migration indicator of harmfulness. Applicants for the experimental study of migration in the “soil – air” system are a. s., having high [(7–9) points] and medium [(5–6.5) points] PIHI, determined taking into account physicochemical properties (molar mass, saturated vapor pressure and Henry's constant) and acute inhalation toxicity (LC_{50}). The final decision on the need for laboratory experiments to study the air-migration indicator of harmfulness is made after scientific substantiation of hygienic standards a. s. in the working area and ambient air based on PROE and PRUPI calculations and FIHI determination. If a. s. has a high FIHI – (17–21) point, establishing its threshold concentration in the soil according to the air-migration indicator of harmfulness is mandatory. Suppose the FIHI is (7–16.5) points. In that case, the experimental study of migration in the “soil-air” system and establishing the threshold concentration in the soil according to the air-migration indicator of harmfulness are unnecessary.

If our proposed approach were implemented in the practice of hygienic rationing in the soil a. s. of pesticides earlier, when rationing 29 out of 32 a. s. of the old generation and all 38 a. s. of the new generation (in general,

Table 8 – Distribution of studied pesticides according to the final integrated hazard index (FIHI)

A generation of pesticides	Number of a.s. pesticides from FIHI			Total
	low (7–11,5)	medium (12–16,5)	high (17–21)	
New	36	2	0	38
Old	16	13	3	32
Total	52	15	3	70

67 out of 70 a.s., or 95.7%) of experimental studies of migration in the "soil – air" system could reasonably be avoided. This would make it possible to reduce the time of conducting research, reduce the costs of reagents, depreciation of devices and equipment, that is, it would have a certain economic efficiency and environmental orientation while maintaining the reliability of the justified hygienic standard.

Conclusions.

1. A methodology for forecasting the danger of contamination of the surface layer of atmospheric air is proposed. s. of pesticides due to evaporation from the soil, which is based on determining the preliminary and final integral indices of danger. The methodology was developed based on the array analysis from 82 a. s. pesticides for which the TLV in the soil has been experimentally substantiated and officially approved.

2. The criteria for calculating integrated hazard indices (IHI) are: two indicators that characterize the possibility of migration a. s. of a pesticide in the "soil – air" system – saturated vapor pressure and Henry's constant, and three indicators reflecting the probability of acute poisoning, harmful effects on the body of agricultural workers and non-professional contingents – coefficient of possibility of inhalation poisoning (FIHI), potential risk of harmful occupational exposure (PROE), potential risk of harmful lay exposure (PRUPI). For each criterion, three levels of danger, their scoring and weighting factors are defined.

3. Preliminary IHI (PIHI) is established before the scientific substantiation of hygienic standards in the air of the working area and atmospheric air based on the

summation of points taking into account the weighting coefficients of three indicators: saturated vapor pressure, Henry's constant and CPIP. PIHI is recognized as high if it reaches (7–9) points, medium – (5–6.5) points and low – (3–4.5) points. A. s. pesticides with PIHI (5–9) points are recognized as applicants for the experimental study of migration in the "soil – air" system.

4. The final IHI (FIHI) is defined as the sum of points taking into account the weighting coefficients of all 5 indicators and is considered high if the FIHI is (17–21) points, medium – (12–16.5) points and low – (7–11, 5) points.

5. The method of determining the preliminary and final integral indices of danger is proposed to optimize the scheme of experimental substantiation of the hygienic standard a. s. pesticide in the soil determines the appropriateness of studying its migration in the "soil – air" system. If FIHI a. s. is (17–21) points, determination of its threshold concentration in the soil according to the air-migration indicator of harmfulness is mandatory. Suppose the FIHI is (7–16.5) points. In that case, the experimental study of migration in the "soil-air" system and establishing the threshold concentration in the soil according to the air-migration indicator of harmfulness are unnecessary.

Prospects for further research.

The following studies are planned to evaluate the possibility of applying the proposed method to optimize the volume of experimental studies on the hygienic regulation of other exogenous chemicals in the soil, particularly those that enter the soil with emissions from industrial enterprises and motor vehicles.

DOI 10.29254/2077-4214-2023-3-170-168-178

УДК 614.76:632.95

Коршун М. М., Коршун О. М., Мартіянова Ю. В.

РИЗИК-ОРІЄНТОВАНІ ПІДХОДИ ДО ОПТИМІЗАЦІЇ ОБ'ЄМУ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИ ГІГІЄНИЧНОМУ НОРМУВАННІ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТІ (друге повідомлення)

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

ulia.martianova@gmail.com

Оптимізація методики обґрунтування медико-санітарних нормативів хімічних речовин у ґрунті для збереження здоров'я людей та стану біоти є актуальним еколого-гігієнічним та медико-біологічним завданням.

Метою роботи було обґрунтування алгоритму оптимізації об'єму експериментальних досліджень при медико-санітарному нормуванні діючих речовин (д. р.) пестицидів у ґрунті.

На масиві з 82 д. р. пестицидів, для яких затверджено гранично допустиму концентрацію у ґрунті (ГДК_г), здійснено оцінку небезпеки міграції пестицидів з ґрунту в атмосферне повітря за попереднім та кінцевим інтегральними індексами небезпечності (ПІІН, КІІН). Критеріями розрахунку обох індексів були: тиск насиченої пари, константа Генрі, коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння (КМІО). При визначенні КІІН додатково враховували потенційний ризик шкідливого професійного впливу (ПРПВ) та потенційний ризик шкідливого непрофесійного впливу (ПРНПВ). Для кожного критерію визначено три рівні небезпечності, їх бальне оцінювання та вагові коефіцієнти.

Встановлено, що з 70 д. р. лише 1 (гексахлорбутадиєн) має високий і 2 (ептам та гептахлор) – середній ПІІН: 9, 6 та 5 балів відповідно. Це робить їх претендентами на експериментальне дослідження міграції у системі «ґрунт – повітря». Саме ці 3 д. р. мають високий КІІН (21, 18 і 17 балів відповідно), за якого визначення порогової концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості є обов'язковим.

Методика прогнозування небезпеки забруднення приземного шару атмосфери д. р. пестицидів внаслідок їх випаровування з ґрунту дозволяє оптимізувати схему експериментального обґрунтування

медико-санітарного нормативу у ґрунті. Якщо КІІН д. р. становить (7–16,5) балів (що притаманно 95,7% досліджуваних д. р.), то експериментальне дослідження міграції з ґрунту у повітря проводити не потрібно. Якщо КІІН д. р. дорівнює (17–21) бал, експериментальне встановлення її порогової концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості є обов'язковим.

Ключові слова: пестицид, ґрунт, атмосферне повітря, організм людини, отруєння, потенційний ризик, інтегральний індекс небезпечності.

Зв'язок публікації з плановими науково-дослідними роботами.

Дослідження виконано в рамках науково-дослідної роботи «Наукове обґрунтування оптимізації експериментальних досліджень з гігієнічної регламентації екзогенних хімічних речовин у ґрунті», № державної реєстрації 0123U102295.

Вступ.

Розробка та впровадження положень щодо обмеження накопичення у ґрунтах забруднювачів понад встановлені рівні для охорони здоров'я і благополуччя людей визнано одним з пріоритетів дій урядів у царині забезпечення сталого землекористування згідно з Всесвітньою хартією ґрунтів, яка була затверджена на 39-й сесії Конференції ФАО у 2015 р., коли під егідою ООН відзначали Міжнародний рік ґрунту під гаслом «Здорові ґрунти для здорового життя» [1]. Саме тому оптимізація методики медико-санітарного нормування хімічних речовин у ґрунті залишається актуальним еколого-гігієнічним та медико-біологічним завданням, спрямованим на мінімізацію загрози забруднення ґрунтів з метою збереження здоров'я людей та стану рослинного і тваринного світу.

У першому повідомленні [2] ми довели, що хімічні засоби захисту рослин нового покоління (поява на ринку або перша реєстрація починаючи з 1970 р.) значно безпечніші для здоров'я як сільськогосподарських працівників, так і непрофесійних контингентів за потенційним ризиком шкідливої інгаляційної дії при випаровуванні з ґрунту в приземний шар атмосфери. Серед діючих речовин (д. р.) пестицидів нового покоління відсутні високо- та помірно леткі за тиском насиченої пари, леткі з водних розчинів за константою Генрі, високобезпечні, небезпечні та помірно небезпечні за КМІО (табл. 1). Допустимим є потенційний ризик професійного впливу (ПРПВ) 39 з 40 (97,5%) д. р. та потенційний ризик непрофесійного впливу (ПРНПВ) 30 з 39 (76,9%) д. р.

Незважаючи на те, що серед д. р. пестицидів старого покоління є: 16,7% високо- та помірно летких за тиском насиченої пари, 13,9% летких та помірно летких з водних роз-

чинів за константою Генрі, 5,4% небезпечних та помірно небезпечних за КМІО, 16,7% з ПРПВ та 63,2% з ПРНПВ більшим за 1 (тобто недопустимим), ГДК у ґрунті (ГДК_г) жодної з цих д. р., так само, як і жодної д. р. нового покоління, не встановлена за лімітуючим повітряно-міграційним показником шкідливості. Жодного разу при проведенні експериментів з вивчення поведінки досліджуваних речовин в екстремальних ґрунтово-кліматичних умовах система «ґрунт – атмосферне повітря» не була провідною ланкою міграції.

Отримані результати свідчать про необхідність та можливість оптимізації об'єму експериментальних досліджень при встановленні ГДК_г д. р. пестициду шляхом наукового обґрунтування або доцільності експериментального вивчення поведінки речовини у системі «ґрунт – атмосферне повітря», або доречності його виключення зі схеми нормування.

Мета дослідження.

Обґрунтування алгоритму оптимізації об'єму експериментальних досліджень при медико-санітарному нормуванні діючих речовин пестицидів у ґрунті.

Для досягнення мети було необхідно визначити умови, за яких можна відмовитися від експериментального вивчення поведінки пестициду у системі «ґрунт – приземний шар атмосферного повітря», а також обставини, за яких встановлення порогової концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості має бути обов'язковим.

Об'єкт і методи дослідження.

Для досягнення мети продовжуємо розпочатий у першому повідомленні аналіз масиву з 82 д. р. пестицидів, для яких в Україні затверджено ГДК_г та

Таблиця 1 – Питома частка пестицидів з високою потенційною небезпечністю шкідливого інгаляційного впливу на організм людини при їх випаровуванні з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря

Покоління пестицидів	Одиниці вимірювання	Кількість д. р. пестицидів з							
		тиском насиченої пари, мПа		константою Генрі, Па·м ³ ·моль ⁻¹		КМІО		ПРПВ	ПРНПВ
		>10	10–5	>100	100–0,1	10–2,1	2,1–0,5		
		Високо леткі	Помірно леткі	Леткі	Помірно леткі	Небезпечні	Помірно небезпечні		
Нові	Абс.*	–/40	–/40	–/39	4/39	–/38	–/38	1/40	9/39
	%	0	0	0	10,3	0	0	2,5	23,1
Старі	Абс.*	6/42	1/42	2/36	3/36	1/37	1/37	7/42	24/38
	%	14,3	2,4	5,6	8,3	2,7	2,7	16,7	63,2
Усього	Абс.*	6/82	1/82	2/75	7/75	1/75	1/75	8/82	33/77
	%	7,3	1,2	2,7	9,3	1,3	1,3	9,8	42,9

Примітки: 1. КМІО – коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння, ПРПВ – потенційний ризик професійного впливу, ПРНПВ – потенційний ризик непрофесійного впливу; 2. * – у чисельнику – кількість д. р. з відповідною ознакою, у знаменнику – загальна кількість д. р.

Таблиця 2 – Розподіл досліджуваних пестицидів за лімітуючим показником шкідливості при обґрунтуванні гранично допустимої концентрації у ґрунті

Покоління пестицидів	Кількість д.р. пестицидів з лімітуючим показником*						Усього
	ТР	ВМ	ВМ+ТР	ЗС	ФТ	ВМ+ЗС(ФТ)	
Нове	16	14	6	0	1	2	39
Старе	27	9	0	4	2	0	42
Усього	43	23	6	4	3	2	81

Примітки: * – лімітуючі показники шкідливості: ТР – транслокаційний, ВМ – водно-міграційний, ЗС – загальносанітарний, ФТ – фітотоксичний.

у доступних джерелах інформації виявлено дані про тиск насиченої пари при 20°C [2]. З 82 пестицидів цього масиву в ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 та доповненнях до нього [3, 4] лише для однієї речовини – гуанідинового фунгіциду гуазатину – не зазначено лімітуючий показник шкідливості, за яким обґрунтовано ГДК_г. Переважну більшість ГДК_г встановлено за лімітуючим транслокаційним (53,1%), водно-міграційним (28,4%) та цими обома (7,4%) показниками шкідливості. У решті випадків лімітуючими були: загальносанітарний (4,9%), фітотоксичний (3,7%) та водно-міграційний разом з загальносанітарним чи фітотоксичним (2,5%) показниками (табл. 2).

Між різними поколіннями пестицидів виявлено статистично достовірні розбіжності за розподілом по лімітуючих показниках шкідливості при встановленні ГДК_г: при нормуванні пестицидів нового покоління порівняно із старим лімітуючим показником частіше був водно-міграційний сам по собі або вдвох з якимось іншим показником (56,4% проти 21,4%) (емпіричне значення критерію χ^2 Пірсона – 15,77; критичне значення χ^2 – 11,07 при $\alpha=0,05$, $v=5$).

На підставі результатів, які висвітлені у першому повідомленні [2], як критерії оцінювання потенційного ризику шкідливого інгалаційного впливу на організм людини д. р. пестициду при випаровуванні з ґрунту в приземний шар атмосфери пропонуємо використовувати:

- 1) тиск насиченої пари при температурі 20°C;
- 2) константу Генрі при температурі 25°C;
- 3) коефіцієнт можливості інгалаційного отруєння (КМІО), який розраховуємо як співвідношення максимально досяжної концентрації речовини в повітрі ($C_{\max}$) до середньої смертельної концентрації у повітрі при гострому інгалаційному впливі ($ЛК_{50}$);
- 4) потенційний ризик шкідливого професійного впливу (ПРПВ), який знаходимо як співвідношення $C_{\max}$ та гігієнічного нормативу у повітрі робочої зони (ГДК_{п.р.з.} або ОБРВ_{п.р.з.});
- 5) потенційний ризик шкідливого непрофесійного впливу (ПРНПВ), який знаходимо як співвідношення $C_{\max}$ та гігієнічного нормативу в атмосферному повітрі (ГДК_{а.п.} або ОБРВ_{а.п.}).

До того ж, перші 3 критерії доречно застосовувати для попереднього оцінювання потенційної небезпеки формування значущих для організму людини концентрацій ще до обґрунтування гігієнічних нормативів у повітряному середовищі.

Для прогнозу можливості забруднення приземного шару атмосферного повітря внаслідок випаровування пестициду з ґрунту та його негативного

впливу на здоров'я людини пропонуємо використувати бальну оцінку.

Для реалізації запропонованого методу значення кожного з 5 критеріїв були поділені на 3 рівні небезпечності з урахуванням вже апробованих класифікацій [5, 6]. Кожному рівню була надана оцінка в балах: низька небезпечність – 1 бал, середня – 2 бали та висока – 3 бали (табл. 3).

Таблиця 3 – Шкала оцінювання критеріїв потенційного ризику шкідливого інгалаційного впливу пестициду при випаровуванні з ґрунту в приземний шар атмосфери

Критерій	Рівень небезпечності (оцінка)		
	Низький (1 бал)	Середній (2 бали)	Високий (3 бали)
Тиск пари, мПа	<5	5–10	>10
Константа Генрі, Па·м ³ ·моль ⁻¹	<0,1	0,1–100	>100
КМІО	<0,5	0,5–2	>2
ПРПВ	<0,1	0,1–1	>1
ПРНПВ	<0,1	0,1–1	>1

Необхідно відзначити, що тиск насиченої пари та константа Генрі є показниками лише можливості міграції з ґрунту в повітря, а КМІО, ПРПВ та ПРНПВ враховують як можливість міграції (тиск насиченої пари закладено у розрахунок $C_{\max}$), так і токсичність речовини ($ЛК_{50}$ при розрахунку КМІО, параметри токсикометрії при обґрунтуванні гігієнічних нормативів). Тобто значущість (вагомість) трьох останніх показників для оцінки потенційної небезпечності міграції пестициду з ґрунту в повітря вища, ніж перших двох, у зв'язку з чим доречним є введення вагових коефіцієнтів: 0,5 для тиску насиченої пари та константи Генрі та 2 для КМІО, ПРПВ та ПРНПВ.

Значення усіх п'яти показників для кожної речовини переводили у бали згідно з табл. 3, множили на відповідний ваговий коефіцієнт та розраховували попередній інтегральний індекс небезпечності (ПІІН) як суму балів за першими трьома критеріями та кінцевий інтегральний індекс небезпечності (КІІН) як суму балів за усіма п'ятьма критеріями згідно з формулами:

$$ПІІН = 0,5 \times (X_1 + X_2) + 2 \times X_3,$$

$$КІІН = 0,5 \times (X_1 + X_2) + 2 \times (X_3 + X_4 + X_5),$$

де X_1 , X_2 , X_3 , X_4 та X_5 – бальна оцінка тиску пари, константи Генрі, КМІО, ПРПВ та ПРНПВ відповідно.

Математичну обробку результатів проводили за допомогою програмних продуктів Microsoft Excel та MedCalc v.19.4.1 (MedCalc Software Inc, Broekstraat, Belgium, 1993–2020).

Результати дослідження та їх обговорення.

Нами проведені розрахунки попереднього та кінцевого інтегральних індексів небезпечності (ІІН) досліджуваних пестицидів та запропонована трирівнева шкала оцінки обох показників. Оскільки у доступних джерелах інформації не знайдено: константу Генрі для 5 д. р., $ЛК_{50}$ для 3 д. р., константу Генрі разом з $ЛК_{50}$ для 2 д. р., $ЛК_{50}$ разом з ГДК_{а.п.}/ОБРВ_{а.п.} для 2 д. р. та гігієнічний норматив в атмосферному повітрі ще для 3 д. р., попередній та кінцевий ІІН були визначені для 70 та 67 д. р. відповідно. Шкала оцінки попереднього та кінцевого ІІН, а також розподіл досліджуваних пестицидів за обома показниками наведені у табл. 4 та 5.

Таблиця 4 – Розподіл досліджуваних пестицидів за попереднім інтегральним індексом небезпечності (ПІІН)

Покоління пестицидів	Кількість д.р. пестицидів з ПІІН (бали)			Усього
	низьким (3–4,5)	Середнім (5–6,5)	високим (7–9)	
Нове	38	0	0	38
Старе	29	2	1	32
Усього	67	2	1	70

Таблиця 5 – Розподіл досліджуваних пестицидів за кінцевим інтегральним індексом небезпечності (КІІН)

Покоління пестицидів	Кількість д.р. пестицидів з КІІН (бали)			Усього
	низьким (7–11,5)	середнім (12–16,5)	високим (17–21)	
Нове	35	2	0	37
Старе	16	12	2	30
Усього	51	14	2	67

Встановлено, що лише 1 з 70 (1,4%) д. р. має високий ПІІН при міграції з ґрунту в приземний шар атмосфери (табл. 4). Цією речовиною є хлорорганічний фумігант гексахлорбутадиєн (ГХБД) зі старого покоління пестицидів, який має високу леткість за тиском насиченої пари (20 Па) і константою Генрі ($1630 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) та високий рівень небезпечності за КМІО (5,77); ПІІН становить 9 балів (табл. 6).

Ще 2 з 70 (2,9%) д. р. мають середній ПІІН: карбаматний гербіцид ептам (6 балів) та хлорорганічний інсектицид гептахлор (5 балів), обидва зі старого покоління пестицидів (табл. 6).

Серед пестицидів нового покоління немає жодного з високим або середнім ПІІН (табл. 4).

Високий КІІН мають лише 2 з 67 (3,0%) д. р.: ГХБД (КІІН = 21 бал) та гептахлор (17 балів), які мають відповідно високий та середній ПІІН та належать до пестицидів старого покоління (табл. 6). Серед пестицидів нового покоління немає жодного з високим КІІН (табл. 5).

Середній КІІН мають 12 д. р. старого покоління (фосфорорганічні інсектициди: діазинон – 16 балів, малатіон – 13, паратіон-метил – 13, фенітротіон – 13, хлорпірифос – 13,5; хлорорганічні інсектициди:

γ-ГХЦГ – 15 та дикофол – 13; піретроїд біоресметрин – 16,5; карбамат карбофуран – 13; похідні бензойної кислоти дикамба – 13, динітрофенолу динобутон – 13 та феноксипропіонової кислоти мекопроп – 13 балів) та 2 д. р. нового покоління (фосфорорганічний інсектицид фоксим – 15,5 балів та анілідний фунгіцид металаксил – 13 балів, обидва вперше зареєстровані в період з 1970 по 1979 роки).

Загалом між різними поколіннями пестицидів виявлено статистично вірогідні розходження за розподілом оцінок КІІН (табл. 5): частка д. р. з низьким КІІН була вищою серед сполук нового покоління порівняно із старим (94,6% проти 53,3%) (емпіричне значення критерію χ^2 Пірсона – 15,49; критичне значення χ^2 – 5,99 при $\alpha=0,05$, $v=2$).

Оскільки три з досліджуваних д. р. (карбаматний гербіцид ептам, фосфорорганічний інсектицид іодфенфос та карбаматний інсектицид піримікарб) не мали гігієнічного нормативу в атмосферному повітрі, ми обґрунтували підхід до розрахунку КІІН в таких випадках.

Відомо, що гігієнічний норматив в атмосферному повітрі будь-якої шкідливої хімічної речовини нижчий за її норматив у повітрі робочої зони [7]. Результати визначення міжсередовищного градієнту як співвідношення нормативу у повітрі робочої зони до нормативу в атмосферному повітрі для досліджуваних д. р. наведені у табл. 7.

Таблиця 6 – Оцінка потенційного ризику шкідливого інгалаційного впливу на організм людини деяких найбільш небезпечних пестицидів при їх випаровуванні з ґрунту в приземний шар атмосферного повітря

Діюча речовина	Одиниці вимірювання	Тиск пари, мПа	Константа Генрі, $\text{Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	КМІО	ПІІН	ПРПВ	ПРНПВ	КІІН
Амітраз* ^{1а}	Абс.	$5,10 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^0$	$9,43 \times 10^{-8}$	–	0,012	0,613	–
	Бали	1	2	1	3,5	1	2	9,5
Біоресметрин ^{2б}	Абс.	$1,86 \times 10^1$	$5,63 \times 10^{-1}$	$4,96 \times 10^{-4}$	–	1,289	64,459	–
	Бали	3	2	1	4,5	3	3	16,5
Гексафлумурон* ^{3б}	Абс.	$5,90 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^0$	$4,46 \times 10^{-6}$	–	0,022	1,114	–
	Бали	1	2	1	3,5	1	3	11,5
ГХБД ^{4б}	Абс.	$2,00 \times 10^4$	$1,63 \times 10^3$	$5,77 \times 10^0$	–	427285,5	10682137	–
	Бали	3	3	3	9	3	3	21
γ-ГХЦГ ^{4а}	Абс.	$4,40 \times 10^0$	$1,48 \times 10^{-6}$	$7,60 \times 10^{-4}$	–	10,482	17,471	–
	Бали	1	1	1	3	3	3	15
Гептахлор ^{4б}	Абс.	$5,30 \times 10^1$	$3,53 \times 10^2$	$5,40 \times 10^{-2}$	–	810,415	40520,77	–
	Бали	3	3	1	5	3	3	17
Діазинон ^{5а}	Абс.	$1,20 \times 10^1$	$6,09 \times 10^{-2}$	$4,26 \times 10^{-4}$	–	7,461	1492,169	–
	Бали	3	1	1	4	3	3	16
Ептам ^{6а}	Абс.	$4,50 \times 10^3$	$5,00 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^0$	–	174,455	–	–
	Бали	3	1	2	6	3	3**	18**
Іодфенфос* ^{5а}	Абс.	$1,1 \times 10^{-1}$	$8,4 \times 10^{-2}$	$5,81 \times 10^{-5}$	–	0,037	–	–
	Бали	1	1	1	3	1	3**	11**
Піримікарб ^{6б}	Абс.	$4,3 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-5}$	$5,60 \times 10^{-5}$	–	0,840	–	–
	Бали	1	1	1	3	2	3**	13**
Фоксим* ^{5б}	Абс.	$2,10 \times 10^0$	$4,18 \times 10^{-1}$	$8,28 \times 10^{-5}$	–	2,566	256,580	–
	Бали	1	2	1	3,5	3	3	15,5
Хлорпірифос ^{5б}	Абс.	$1,43 \times 10^0$	$4,78 \times 10^{-1}$	$1,03 \times 10^{-3}$	–	0,684	205,340	–
	Бали	1	2	1	3,5	2	3	13,5
Ципермертин* ^{2а}	Абс.	$6,78 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-1}$	$1,47 \times 10^{-7}$	–	0,006	0,116	–
	Бали	1	2	1	3,5	1	2	9,5

Примітки: 1. * – нове покоління пестицидів; 2. ¹ – амідини, ² – синтетичні піретроїди, ³ – фенолсечовини, ⁴ – хлорорганічні сполуки, ⁵ – фосфорорганічні сполуки, ⁶ – карбамати; 3. * – інсекто-акарициди, ⁶ – інсектициди, ^б – гербіциди; 4. ** – теоретично обґрунтоване значення.

Таблиця 7 – Розподіл досліджуваних пестицидів за величиною міжсередовищного градієнту (МСГ)

Покоління пестицидів	Кількість д.р. пестицидів з МСГ			Усього
	<10	10–100	>100	
Нове	–	24	15	39
Старе	2	24	12	38
Усього	2	48	27	77

Встановлено, що для 48 з 77 д. р. (63,3% випадків) міжсередовищний градієнт знаходиться в межах від 10 до 100 включно, що у цілому збігається з даними, наведеними у [7]. В той же час у 27 з 77 д. р. (35,1% випадків) гігієнічний норматив в повітрі робочої зони перевищує такий в атмосферному повітрі більше, ніж у 100 разів. Статистично достовірних розходжень між розподілом пестицидів різних поколінь за міжсередовищним градієнтом не виявлено (емпіричне значення χ^2 – 2,24; критичне значення χ^2 – 5,99 при $\alpha=0,05$, $v=2$).

Не викликає сумнівів, що якщо для д. р. не розроблено нормативу в атмосферному повітрі, але затверджено норматив у повітрі робочої зони, то ПРНПВ такої д. р. має бути не нижчим за її ПРПВ. Тому, якщо бальна оцінка потенційного професійного ризику дорівнює 3 балам, тобто є максимальною, ПРНПВ автоматично отримує таку саму оцінку. Зокрема це стосується ептаму, ПРПВ якого становить 3 бали, звідки ПРНПВ теж приймається на рівні 3 балів, а КІІН дорівнює 18 балам (табл. 6), що вимагає віднести ептам до д. р. з високим КІІН.

Щодо іодфенфосу та піримікарбу, то потенційний ризик шкідливого інгаляційного впливу на організм сільськогосподарських працівників при їх міграції з ґрунту в повітря є допустимим: ПРПВ в обох випадках менший за 1 (табл. 6). Рівень небезпечності іодфенфосу та піримікарбу за ПРПВ є відповідно низьким (1 бал) та середнім (2 бали). Але, виходячи з принципу агравації та враховуючи, що у 54,5% д. р. міжсередовищний градієнт складає 100 і більше, пропонуємо і у разі таких речовин застосовувати максимальну бальну оцінку ПРНПВ – 3 бали. Тоді КІІН іодфенфосу та піримікарбу дорівнює відповідно 11 балів і 13 балів, що дозволяє віднести їх до д. р. з низьким та середнім КІІН.

Остаточний розподіл досліджуваних д. р. за КІІН наведено у табл. 8. В результаті врахування додаткових 3 д. р. статистично вірогідні розходження між різними поколіннями пестицидів за розподілом оцінок КІІН поглибились: емпіричне значення критерію χ^2 Пірсона – 18,13 проти 15,49 за даними табл. 5; критичне значення χ^2 – 5,99 при $\alpha=0,05$, $v=2$.

Отримані результати та їх аналіз дозволили запропонувати наступний алгоритм вирішення питання щодо необхідності проведення експериментальних

Таблиця 8 – Розподіл досліджуваних пестицидів за кінцевим інтегральним показником небезпечності (КІІН)

Покоління пестицидів	Кількість д.р. пестицидів з КІІН			Усього
	низьким (7–11,5)	середнім (12–16,5)	високим (17–21)	
Нове	36	2	0	38
Старе	16	13	3	32
Усього	52	15	3	70

досліджень з обґрунтування порогової концентрації д. р. пестициду у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості. Претендентами на експериментальне дослідження міграції у системі «ґрунт – повітря» є д. р., що мають високий [(7–9) балів] та середній [(5–6,5) балів] ПІІН, визначений з урахуванням фізико-хімічних властивості (молярна маса, тиск насиченої пари та константа Генрі) та гострої інгаляційної токсичності ($ЛК_{50}$). Остаточне рішення про необхідність лабораторних експериментів з вивчення повітряно-міграційного показника шкідливості приймається після наукового обґрунтування гігієнічних нормативів д. р. у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі на підставі розрахунків ПРПВ і ПРНПВ та визначення КІІН. Якщо д. р. має високий КІІН – (17–21) бал, встановлення її порогової концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості є обов'язковим. Якщо КІІН становить (7–16,5) балів, то експериментальне дослідження міграції у системі «ґрунт – повітря» та встановлення порогової концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості проводити не потрібно.

Якби запропонований нами підхід був впроваджений у практику гігієнічного нормування у ґрунті д. р. пестицидів раніше, то при нормуванні 29 з 32 д. р. старого покоління та усіх 38 д. р. нового покоління (загалом 67 з 70 д. р., або 95,7 %) експериментальних досліджень міграції у системі «ґрунт – повітря» можна було би обґрунтовано уникнути. Це дозволило би скоротити час проведення досліджень, зменшити витрати реактивів, амортизацію приладів та устаткування, тобто мало б певну економічну ефективність та природоохоронну спрямованість при збереженні надійності обґрунтованого гігієнічного нормативу.

Висновки.

1. Запропоновано методику прогнозування небезпеки забруднення приземного шару атмосферного повітря д. р. пестицидів внаслідок випаровування з ґрунту, яка базується на визначенні попереднього та кінцевого інтегральних індексів небезпечності. Методику розроблено на підставі аналізу масиву з 82 д. р. пестицидів, для яких на сьогодні експериментально обґрунтовано та офіційно затверджено ГДК у ґрунті.

2. Критеріями для розрахунку інтегральних індексів небезпечності (ІІН) є: два показники, які характеризують можливість міграції д. р. пестициду у системі «ґрунт – повітря» – тиск насиченої пари і константа Генрі, та три показники, що відображають ймовірність гострого отруєння, шкідливого впливу на організм сільськогосподарських працівників та непрофесійних контингентів – коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння (КМІО), потенційний ризик шкідливого професійного впливу (ПРПВ), потенційний ризик шкідливого непрофесійного впливу (ПРНПВ). Для кожного критерію визначено три рівні небезпечності, їх бальне оцінювання та вагові коефіцієнти.

3. Попередній ІІН (ПІІН) встановлюють до наукового обґрунтування гігієнічних нормативів у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі на підставі сумарної бальності з врахуванням вагових коефіцієнтів трьох показників: тиску насиченої пари, константи Генрі та КМІО. ПІІН визнається високим, якщо сягає (7–9)

балів, середнім – (5–6,5) балів та низьким – (3–4,5) балів. Д. р. пестицидів з ПІІН (5–9) балів визнаються претендентами на експериментальне дослідження міграції у системі «ґрунт – повітря».

4. Кінцевий ІІН (КІІН) визначають як суму балів з урахуванням вагових коефіцієнтів усіх 5 показників і визнають високим, якщо КІІН становить (17–21) бал, середнім – (12–16,5) балів та низьким – (7–11,5) балів.

5. Методика визначення попереднього та кінцевого інтегральних індексів небезпечності пропонується для оптимізації схеми експериментального обґрунтування гігієнічного нормативу д. р. пестициду у ґрунті, зокрема визначення доречності вивчення її міграції у системі «ґрунт – повітря». Якщо КІІН д. р.

становить (17–21) бал, визначення її порогової концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості є обов'язковим. Якщо КІІН (7–16,5) балів, то експериментальне дослідження міграції у системі «ґрунт – повітря» та встановлення порогової концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості проводити не потрібно.

Перспективи подальших досліджень.

В наступних дослідженнях планується оцінити можливість застосування запропонованого нами методу оптимізації об'єму експериментальних досліджень при гігієнічному нормуванні у ґрунті інших екзогенних хімічних речовин, зокрема тих, що надходять у ґрунт з викидами промислових підприємств та автотранспорту.

References / Література

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Thirty-ninth Session. Global Soil Partnership - World Soil Charter. Executive Summary. С 2015/31. Rome; 2015 June 6-13. Available from: <https://www.fao.org/3/mn442e/mn442e.pdf>.
2. Korshun MM, Korshun OM, Martianova YuV. Ryzhok-orientovani pidkhody do optymizatsii ob'emu eksperymentalnykh doslidzhen pry hihienichnomu normuvanni pestytsydiv u grunty (pershe povidomlennia). Visnyk problem biolohii i medytsyny. 2023;2(169):148-158. [in Ukrainian].
3. MOZ Ukrainy. Derzhavni sanitarni pravyla ta normy DSanPiN 8.8.1.2.3.4-000-2001 Dopustymi dozy, kontsentratsii, kilkosti ta rivni vmistu pestytsydiv u silskohospodarskii syrovyni, kharchovykh produktakh, povitri robochoi zony, atmosferному povitri, vodi vodoimysch, grunty. Kyiv: MOZ Ukrainy; 2001. 242 s. [in Ukrainian].
4. MOZ Ukrainy. Hihienichni normatyvy i rehlementy bezpechnoho zastosuvannia pestytsydiv ta ahrokhimikativ. Zatv. Nakazom MOZ Ukrainy 02.02.2016 r. №55 (u redaktsii nakazu MOZ Ukrainy vid 28.05.2020 r. № 1276). Kyiv: MOZ Ukrainy; 2020. Dostupno: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0567-20#Text>. [in Ukrainian].
5. PPDB: Pesticide Properties Data Base. United Kingdom: University of Hertfordshire; 2020. Available from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>.
6. MOZ Ukrainy. Derzhavni sanitarni pravyla ta normy DSanPiN 8.8.1.2.002-98. Hihienichna klasyfikatsiia pestytsydiv za stupenem nebezpechnosti. Kyiv: MOZ Ukrainy; 1998. Dostupno: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va002282-98#Text>. [in Ukrainian].
7. Obgruntuvannia oriyentovnykh bezpechnykh rivniv vplyvu (OBRV) khimichnykh rechovin v atmosferному povitri naselenykh mist: MVK 2.2.6-111-2004. Kyiv; 2004. 33 s. [in Ukrainian].

РИЗИК-ОРИЕНТОВАНІ ПІДХОДИ ДО ОПТИМІЗАЦІЇ ОБ'ЄМУ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИ ГІГІЄНИЧНОМУ НОРМУВАННІ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТІ (ДРУГЕ ПОВІДОМЛЕННЯ)

Коршун М. М., Коршун О. М., Мартіанова Ю. В.

Резюме. На сучасному етапі розвитку агропромислового виробництва актуальним еколого-гігієнічним та медико-біологічним завданням є оптимізація методики обґрунтування медико-санітарних нормативів хімічних речовин у ґрунті з метою збереження здоров'я людей та стану рослинного і тваринного світу.

Мета дослідження: обґрунтування алгоритму оптимізації об'єму експериментальних досліджень при медико-санітарному нормуванні діючих речовин (д. р.) пестицидів у ґрунті.

Об'єкт і методи дослідження. Здійснено аналіз масиву з 82 д. р. пестицидів, для яких затверджено гранично допустимі концентрації у ґрунті (ГДК_г). Для оцінки безпеки міграції д. р. пестицидів з ґрунту в атмосферне повітря розраховано попередній та кінцевий інтегральні індекси небезпечності (ПІІН, КІІН). Критеріями розрахунку ПІІН були: тиск насиченої пари, константа Генрі (КГ), коефіцієнт можливості інгаляційного отруєння (КМІО). КІІН визначали на підставі тиску насиченої пари, КГ, КМІО, потенційного ризику шкідливого професійного впливу (ПРПВ) та потенційного ризику шкідливого непрофесійного впливу (ПРНПВ). Для кожного критерію визначено три рівні небезпечності, їх бальне оцінювання та вагові коефіцієнти.

Результати. Встановлено, що з 70 д. р. лише 1 (гексахлорбутадиєн) має високий (9 балів) і 2 (ептам та гептахлор) – середній (6 та 5 балів відповідно) ПІІН, що дозволяє визнати їх претендентами на експериментальне дослідження міграції у системі «ґрунт – повітря». Зазначені 3 д. р. (усі зі старого покоління) також мають високий КІІН (21, 18 і 17 балів відповідно), за якого визначення порогової концентрації у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості має бути обов'язковим.

Висновок. Розроблено методику прогнозування безпеки забруднення приземного шару атмосферного повітря д. р. пестицидів внаслідок їх випаровування з ґрунту, яка базується на визначенні попереднього та кінцевого інтегральних індексів небезпечності та дозволяє для 95,7% д. р. пестицидів, для яких КІІН становить (7–16,5) балів, обґрунтовано відмовитися від проведення експериментальних досліджень міграції у системі «ґрунт – повітря». Якщо КІІН д. р. дорівнює (17–21) бал, то експериментальне встановлення порогової концентрації д. р. у ґрунті за повітряно-міграційним показником шкідливості є обов'язковим.

Ключові слова: пестицид, ґрунт, атмосферне повітря, організм людини, отруєння, потенційний ризик, інтегральний індекс небезпечності.

RISK-ORIENTED APPROACHES TO OPTIMIZE THE VOLUME OF EXPERIMENTAL STUDIES PESTICIDES' HYGIENE STANDARD IN SOIL (second message)

Korshun M. M., Korshun O. M., Martianova Yu. V.

Abstract. At the current stage of agro-industrial production development, an urgent ecological, hygienic and medico-biological task is to optimize methodology for substantiating the medical and sanitary standards of chemical substances in soil in order to protect people's health and the state of flora and fauna.

Aim research: substantiation of the algorithm to optimize the volume of experimental investigation in medical-sanitary regulations of active substances (a. s.) of pesticides in soil.

Materials and methods. There was given analysis of 82 a. s. of pesticides with approved maximum permissible concentration in soil (MPCs). Preliminary and final integral hazard indexes (PIHI, FIHI) were calculated to assess the risk of migration of a. s. of pesticides from soil into the atmospheric air. Criteria for calculating the PIHI were: saturated vapor pressure, Henry's law constant (HC), coefficient of inhalation poisoning possibility (CIPP). FIHI was identified based on saturated vapor pressure, HC, CIPP, potential risk of harmful professional influence (PRPI) and potential risk of harmful unprofessional influence (PRUI). For each criteria, three levels of danger, their scoring and weighting factors are identified.

Results. It was established that out of 70 a. s., only 1 (hexachlorobutadiene) has a high (9 points) and 2 (eptam and heptachlor) – an average (6 and 5 points, respectively) PIHI, which allows them to be defined as applicants for an experimental study of migration in «soil – air» system. Previously mentioned 3 a. s. (all of them from the older generation) also have a high FIHI (21, 18 and 17 points, respectively), for which the determination of the threshold concentration in soil according to the air-migration indicator of harmfulness should be mandatory.

Conclusions. A methodology to forecast the danger of contamination of the surface layer of atmospheric air with a. s. of pesticides as a result of their evaporation from soil has been developed. It is based on determination of the preliminary and final integral hazard indexes and allows for 95.7% of the a. s. of pesticides, for which the FIHI is (7–16.5) points, to reasonably refuse to conduct experimental studies of migration into «soil-air» system. If the FIHI of the a. s. is equal to (17–21) points, then experimental establishment of the threshold concentration of the a. s. in soil according to the air-migration indicator of harmfulness is mandatory.

Key words: pesticide, soil, atmospheric air, human body, poisoning, potential risk, integral hazard index.

ORCID and contributionship / ORCID кожного автора та їх внесок до статті:

Korshun M. M.: [0000-0002-0204-8281](https://orcid.org/0000-0002-0204-8281)^{AF}
 Korshun O. M.: [0000-0003-1591-7340](https://orcid.org/0000-0003-1591-7340)^{CDE}
 Martiianova Yu. V.: [0000-0002-9609-2717](https://orcid.org/0000-0002-9609-2717)^{BC}

Conflict of interest / Конфлікт інтересів:

The Authors declare no conflict of interest. / Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Corresponding author / Адреса для кореспонденції

Martiianova Yuliya Volodymyrivna / Мартіянова Юлія Володимирівна

Bogomolets National Medical University / Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

Ukraine, 01601, Kyiv, 13 Taras Shevchenko Blvd. / Адреса: Україна, 01601, м. Київ, бульвар Тараса Шевченка

13

Tel.: +380969138754 / Тел.: +380969138754

E-mail: ulia.martianova@gmail.com

A – Work concept and design, B – Data collection and analysis, C – Responsibility for statistical analysis, D – Writing the article, E – Critical review, F – Final approval of the article / A – концепція роботи та дизайн, B – збір та аналіз даних, C – відповідальність за статичний аналіз, D – написання статті, E – критичний огляд, F – остаточне затвердження статті.

Received 16.03.2023 / Стаття надійшла 16.03.2023 року
 Accepted 28.08.2023 / Стаття прийнята до друку 28.08.2023 року