

УДК 632.954:631.432:631.813

**P.V. Stavnichenko,  
L.O. Novohatska,  
A.M. Antonenko,  
O.P. Vavrinevych**

### **ASSESSMENT OF ECOTOXICOLOGICAL HAZARD AND RISK OF GROUNDWATER CONTAMINATION WITH DIFFERENT GROUPS OF PESTICIDES**

*Institute of Hygiene and ecology (HEI) of O.O. Bogomolets National medical university*

*Hygiene and ecology department*

*Peremogy av., 34, Kyiv, 03057, Ukraine*

*Інститут гігієни та екології Національного медичного Університету ім. О.О. Богомольця  
кафедра гігієни та екології*

*пр. Перемоги, 34, Київ, 03057, Україна*

*e-mail: elena-vavrinevich@ukr.net*

**Key words:** *pesticides, ecotoxicological risk, groundwater, herbicides, insecticides, fungicides*

**Ключові слова:** *пестициди, екотоксикологічний ризик, підземні води, гербіциди, інсектициди, фунгіциди*

**Abstract.** *Assessment of ecotoxicological hazard and risk of contamination of groundwater with different groups of pesticides. Stavnichenko P.V., Novohatska L.O., Antonenko A.M., Vavrinevych O.P. The aim of our work was to determine ecotoxicological risk of herbicides, insecticides, fungicides of different chemical classes with different mechanisms of action by the method of Melnikov M.M. and leaching potential index by the method of Sergeev S.G. and co-workers. It was established that in soil and climatic conditions of Ukraine ecotoxicological hazard of studied herbicides by (1-6) orders of magnitude, fungicides – by (3-5) orders, insecticides – by (2-3) orders lower than DDT. The least ecotoxic are herbicides of the last generations, then fungicides and the most ecotoxic are insecticides and herbicides of the old first generations. It was proved the high danger of groundwater contamination with studied herbicides, insecticides and fungicides, except for mesotrione, the application of which has moderate danger in the soil and climatic conditions of Ukraine. It was shown that in soil and climatic conditions of Ukraine, ability of migration from the soil into groundwater of metribuzin, thiamethoxam, paclobutrazole is high, topramezone and mesotrione – moderate, for other substances – low; in terms of hygienic standards in the ground it allows to avoid them getting into the soil flow and minimize the danger of groundwater contamination to public health*

**Реферат.** *Оцінка екотоксикологічної небезпечності та ризику забруднення підземних вод різними групами пестицидів. Ставніченко П.В., Новохацька Л.О., Антоненко А.М., Вавріневич О.П. Метою роботи була оцінка екотоксикологічної небезпечності гербіцидів, інсектицидів, фунгіцидів різних хімічних класів з різним механізмом дії за методом Мельникова М.М. та індексу вимивання в ґрунтові води за методом Сергєєва С.Г. та співавторів. Встановлено, що в ґрунтово-кліматичних умовах України екотоксикологічний ризик досліджуваних гербіцидів на (1-6) порядків, фунгіцидів – на (3-5) порядків, інсектицидів – на (2-3) порядків нижче, ніж ДДТ. Найменш екотоксичними є гербіциди останніх поколінь, за ними йдуть фунгіциди, а найбільш екотоксичні – інсектициди та гербіциди старих генерацій. Доведено високу небезпечність забруднення підземних вод у ґрунтово-кліматичних умовах України досліджуваними гербіцидами, інсектицидами та фунгіцидами, за винятком мезотріону, при застосуванні якого існує середня небезпечність. Показано, що в ґрунтово-кліматичних умовах України здатність міграції з ґрунту в підземні води метрибузину, тіаметоксаму, паклобутразолу – висока, топразамезону та мезотріону – середня, для решти речовин – низька, що за умови дотримання гігієнічного нормативу в ґрунті дозволяє уникнути їх потрапляння в ґрунтовий потік та мінімізувати небезпечність забруднення підземних вод для здоров'я населення.*

Introduction. Population growth, industrial development and intensification of agriculture in Ukraine led to increased pollution of the environment with ecotoxicants. Many toxic substances entering the atmosphere, soil and water sources cause a negative impact on autochthonous flora of surface water and soil, plants, animals and human [17].

Among these ecotoxic substances pesticides occupy a special place. First of all, because they are designed to killing and limitation of living organisms – weeds, pathogens of plants, insects and rodents. However, pesticides are potentially harmful both for many species of flora and fauna and for humans.

Therefore, assessment of environmental safety of pesticides and risk of their application is mandatory for their development and registration [10, 15].

Therefore, the aim of our study was to assess the ecotoxicological risk of herbicides, insecticides, fungicides of different chemical classes with different mechanisms of action.

### MATERIALS AND METHODS

For the calculation of ecotoxicological risk, so-called ecotox, the method proposed by M.M. Melnikov was used for assessment of potential risk of fungicides, insecticides, herbicides application for ecosystems and biocenosis [11].

Mathematical modeling method that provides calculated reproduction of process of pesticides destruction by actual data to predict their persistence was used for calculation of half-life periods ( $DT_{50}$ ) of substances in the soil [13, 14].

For the prediction of groundwater pollution with studied pesticides, calculation of integrated vectors of hazard according to Sergeev S.G. et al. methodology was used [6]. The calculated indicator values expressed in points were used for calculation of integral vectors of groundwater contamination.

### RESULTS AND DISCUSSION

As a result of field studies, we found that the concentration of the compounds in the soil and crops during the vegetation season was gradually decreasing and was not found at harvest. Based on the evidence on the dynamics of residual amounts of these substances in soil, the  $DT_{50}$  values were calculated. According to obtained data and to "Hygienic classification of pesticides and agrochemicals" State Standards 8.8.1.002-98 [16] herbicides isoxaflutole and mesotrione pertain to hazard class 4 (unstable); fungicides topramezone, fluxapyroxad, cyflufenamid, famoxadone, oxathiapiprolin and herbicide metribuzin – to class 3 (moderately stable); herbicide flufenacet and insecticides thiamethoxam, imidacloprid – to class 2 (stable) Other studied compounds - class 1 (stable).

We have calculated the ecotox values of studied substances in the agro-climatic conditions of Ukraine (table. 1). Their values range between  $1,20 \times 10^{-6}$  and  $2,75 \times 10^{-1}$  for herbicides; between  $1,18 \times 10^{-5}$  and  $2,40 \times 10^{-3}$  for fungicides and between  $2,79 \times 10^{-3}$  and  $1,26 \times 10^{-2}$  for insecticides. Thus, ecotoxicological hazard of studied herbicides by (1-6) orders of magnitude, fungicides – by (3-5) orders, insecticides – by (2-3) orders lower than DDT.

It can also be concluded that the least ecotoxic are herbicides of the last generations, then – fungicides, and the most ecotoxic are insecticides and herbicides of the old first generations (table 1).

Evaluation of hazard to the environment of test substances except for ecotoxicological hazard prediction, involves determining the potential risk of groundwater contamination in rural areas, which are widely used as a source of decentralized drinking water supply.

The integrated vectors were calculated for the prediction of groundwater pollution with test groups of pesticides. Initial data and results of GUS and Z biol.ef. calculations are shown in table 2.

The values of the indicators were expressed in points, and then integral vectors of hazard of groundwater contamination were calculated and evaluated according to a scale provided in [6]. The results are shown in table 3.

The data in table 3 indicate a high danger of groundwater contamination in the soil and climatic conditions of Ukraine with studied herbicides, insecticides and fungicides. except for mesotrione, the application of which is of danger for secondary contamination of groundwater. There is a moderate hazard of groundwater contamination with mesotrione, which is an exception among all studied pesticides.

The high danger of groundwater contamination with topramezone, isoxaflutole, famoxadone is determined mainly by their toxicity and cumulativeness in warm-blooded animals. Fluxapyroxad, oxathiapiprolin, imidacloprid, flufenacet, diquat have high hydrolytic stability, cyflufenamide, difenoconazole – have both characteristics.

At the same time, all of these substances, except for metribuzin, thiamethoxam, paclobutrazole, have average or low ability to migrate from the soil into groundwater. In terms of observance of hygienic standards in the soil, this allows to avoid them from getting into the soil flow.

In soil and climatic conditions of Ukraine according to GUS indeces hazard of the test substances migration from the soil into groundwater is: for metribuzin, thiamethoxam, paclobutrazole – high, topramezone and mesotrione – moderate, for the rest of substances – low. The above mentioned suggests necessity of considering migration process of metribuzin, thiamethoxam, paclobutrazole in the "soil-groundwater" system in justifying their hygiene standards in soil using calculation method.

Table 1

## Comparative assessment of ecotoxicological hazard of different groups, classes and generations of pesticides

Mode of action class	Chemical class	Substance	Ecotox	Reference	
<b>Herbicides</b>					
Photosynthesis inhibitors	triazines	simazine	$7,45 \times 10^{-2}$	[12]	
		atrazine	$3,09 \times 10^{-2}$		
		propazine	$1,17 \times 10^{-2}$		
	benzothiadiazinone	bentazone	$1,02 \times 10^{-2}$	AR <sup>2</sup> [5]	
		triazinones	metribuzin		$3,00 \times 10^{-3}$
	imidazolinones	imazethapyr	$2,07 \times 10^{-4}$		
		imazapyr	$3,00 \times 10^{-5}$		
		imazamox	$1,60 \times 10^{-5}$		
	sulfonyleureas	prosulfuron	$3,04 \times 10^{-5}$		[7]
		foramsulfuron	$1,90 \times 10^{-5}$		
tritosulfuron		$1,60 \times 10^{-5}$			
tribenuron-methyl		$3,76 \times 10^{-6}$			
triasulfuron		$1,24 \times 10^{-6}$	[1]		
iodosulfuron-methyl-sodium		$1,20 \times 10^{-6}$			
Inhibition of cell division	oxyacetamide	flufenacet	$3,89 \times 10^{-2}$	[2]	
PS-I-electron diversion	bipyridylum	diquat	$2,75 \times 10^{-1}$		
Inhibition of pigment synthesis	benzoylpyrazoles	topramezone	$8,25 \times 10^{-5}$		
		triketone	mesotrione	$3,90 \times 10^{-5}$	
	oxazole	isoxaflutole	$2,48 \times 10^{-5}$		
<b>Insecticides</b>					
Nicotinic acetylcholine receptor agonists	neonicotinoid	thiamethoxam	$1,20 \times 10^{-6}$	AR	
		imidacloprid	$1,20 \times 10^{-6}$		
<b>Fungicides</b>					
SDHI <sup>3</sup> inhibitors	pyrazole -4- carboxamides	fluxapyroxad	$1,39 \times 10^{-4}$	AR	
		amide	cyflufenamide		$4,18 \times 10^{-5}$
	pyridine carboxamides	boscalid	$2,7 \times 10^{-4}$		[3]
Inhibitors of complex III cytochrome bc1 (ubiquinol oxidase) at Qo site	oximino-acetates	kresoxim-methyl	$1,60 \times 10^{-4}$	[9]	
		trifloxystrobin	$1,20 \times 10^{-4}$	[3]	
		$0,6 \pm 0,1 \times 10^{-4}$			
	methoxy-carbamates	pyraclostrobin	$0,7 \pm 0,2 \times 10^{-4}$		
	methoxy-acrylates	azoxystrobin	$1,7 \times 10^{-4}$		
oxazolidinone-diones	famoxadone	$2,2 \times 10^{-3}$	AR		
Inhibitors C14-demethylase in sterol biosynthesis	triazoles	tebuconazole	$2,4 \pm 1,2 \times 10^{-4}$	[3]	
		penconazole	$2,2 \pm 1,0 \times 10^{-4}$		
		difenoconazole	$7,0 \pm 1,8 \times 10^{-4}$		
			$1,9 \times 10^{-3}$	AR	
		paclobutrazole	$2,4 \times 10^{-3}$		
Oxidation enzymes inhibitors	dithiocarbamates	metiram	$9,5 \times 10^{-4}$	[4]	
		mancozeb	$7,00 \times 10^{-4}$	[4]	
Osmotic signal transductor	cyanopyrrole	fludioxonil	$2,0 \times 10^{-4}$	[3]	
		piperidinyl thiazole isoxazoline	oxathiapiprolin	$2,2 \times 10^{-4}$	AR

Notes: 1. ALS – acetolactate synthetase; 2. AR – author's research; 3. SDHI – succinate dehydrogenase inhibitor.

**Migration, stability and toxicity parameters of studied pesticides**

Substance	DT <sub>50</sub> <sup>1</sup> in soil, day	K <sub>oc</sub> <sup>2</sup> , ml/g [8]	GUS <sup>3</sup>	DT <sub>50</sub> <sup>1</sup> in water, day [8]	LD <sub>50</sub> <sup>4</sup> , mg/kg [8]	Lim <sub>ch</sub> <sup>5</sup> [8]	Z biol.ef. <sup>6</sup>
<b>Herbicides</b>							
Metribuzin	22,8	37.92	3.2	34	322	1,3	247,7
Flufenacet	38,8	401	2.1	stable	598	1,14	524,6
Diquat	98,1	2185000	-4.2	stable	214	0,5	428,0
Topramezone	15,7	93	2,40	30	2000	0,4	5000,0
Isoxaflutole	7,9	112	1,80	11	5000	2,0	2500,0
Mesotrione	8,8	80	1,97	>30	5000	154,0	32,5
<b>Insecticides</b>							
Thiamethoxam	48,6	56.2	3.78	11,5	>1563	2,6	601,2
Imidacloprid	47,1	225	2.6	1 рік	131	6,0	21,8
<b>Fungicides</b>							
Fluxapyroxad	30,8	728	1,70	>100	2000	2,1	952,4
Cyflufenamide	19,6	1595	1,04	642	5000	1,04	4807,5
Famoxadone	16,9	3847	0.48	2	>5000	1,2	4166,7
Difenoconazole	70,9	400-7730	1.96	стаб.	1453	1,0	1453
Paclobutrazole	155,9	400	3.49	30	1336	2,2	607,3
Oxathiapiprolin	18,7	9673.8	0.01	стаб.	>5000	104	48,1

Notes: 1. DT<sub>50</sub> - half-life period; 2. K<sub>oc</sub> - organic carbon sorption constant; 3. GUS - groundwater ubiquity score; 4. LD<sub>50</sub> – per oral half lethal concentration; 5. Lim<sub>ch</sub> – limit of chronic effect; 6. Z biol.ef. – zone of biological effect.

Table 3

## Integral assessment of groundwater contamination hazard with studied pesticides

Substance	Indices values, score				Level of hazard
	GUS	Water hydrolysis	Z biol.ef.	Integral hazard vector (R)	
<b>Herbicides</b>					
Metribuzin	80	50	50	106,8	high
Flufenacet	50	100	50	122,5	high
Diquat	30	100	50	115,8	high
Topramezone	50	50	80	106,8	high
Isoxaflutole	50	30	80	98,9	high
Mesotrione	50	50	30	76,8	moderate
<b>Insecticides</b>					
Thiamethoxam	80	30	50	98,9	high
Imidacloprid	50	100	30	115,8	high
<b>Fungicides</b>					
Fluxapyroxad	30	80	50	99,0	high
Cyflufenamide	30	80	80	117,0	high
Famoxadone	30	30	80	90,6	high
Difenoconazole	50	100	80	137,5	high
Paclobutrazole	80	30	50	98,9	high
Oxathiapiprolin	30	100	30	108,6	high

**CONCLUSIONS**

1. It was established that in soil and climatic conditions of Ukraine ecotoxicological hazard of studied herbicides by (1-6) orders, fungicides – by (3-5) orders, insecticides – by (2-3) orders of magni-

tude lower than DDT. The least ecotoxic are herbicides of the last generations, then – fungicides, and the most ecotoxic are insecticides and herbicides of old first generations.

2. It was proved a high danger of groundwater contamination with studied herbicides, insecticides and fungicides, except for mesotrione, the application of which has moderate danger in the soil and climatic conditions of Ukraine.

3. It was shown that in soil and climatic conditions of Ukraine ability of migration of metribuzin,

thiamethoxam, paclobutrazole from the soil into groundwater is high, topramezone and mesotrione – moderate, of other substances – low, in terms of following of hygienic standards in the ground this allows to avoid them from getting into the soil and to minimize the danger to public health of groundwater contamination.

## REFERENCES

1. Antonenko AM. [Hygienic safety regulations justify the use of modern herbicides in corn chemical protection systems]. [dissertation]. Kyiv, 2012;24. Ukrainian.

2. Antonenko AM. [Ecotoxicological hazard assessment and risk of groundwater contamination by new pesticides 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase inhibitors and inhibitors of microsomal enzymes]. Aktual'ni problemy suchasnoyi medytsyny. 2014;14(3):43-47. Ukrainian.

3. Vavrinevich YeP, Bardov VG, Omelchuk ST. [Comparative ecological and hygienic assessment of the behavior and persistence of fungicides of different classes in soil]. Zdorove i okruzhayushchaya sreda, Minsk. RNMB, 2014;1(24):138-43. Russian.

4. Vavrinevych OP, Omel'chuk ST, Bardov VH. [Toxicological and hygienic evaluation of the use of fungicides class ethylene-bis-dithiocarbamates modern technologies of chemical crop protection]. Visnyk VDNZU «Ukrayins'ka medychna stomatolohichna akademiya». 2014;14(1):43-48. Ukrainian.

5. Dema OV. [Hygienic regulations justify the use of herbicides in agriculture based imazethapy]. [dissertation]. Kyiv, 2007;21. Ukrainian.

6. Sergeev SG, et al. [Indicative criteria and forecast of the danger of groundwater contamination with herbicides on the basis of acid esters]. Sovremennye problemy toksikologii. 2010;2(3):76-79. Russian.

7. Karpenko VV. [Hygienic evaluation of herbicides - sulfonyleurea and scientific substantiation of safety regulations of applying to cereals]. [dissertation], Natsional'nyy medychnyy universytet imeni O.O. Bohomol'tsya. Kyiv, 2009;23. Ukrainian.

8. Pesticides property database, PPDB: [Electronic source]. Available from: <http://www.rupest.ru/ppdb>. Russian.

9. Korshun OM. [Environmental and safety regulations justification of safe use of modern chemical protection of apple orchards]. [dissertation]. Kyiv, 2008;20. Ukrainian.

10. Larina GYe. [Methodology of ecological and toxicological monitoring of herbicides in the agroecosystem (on the example of sulfonyleurea and imidazolinone): the author's abstract]. [dissertation]. Moskva, 2006;39. Russian.

11. Melnikov NN. [On the issue of soil contamination with organochlorine compounds]. Agrokimiya. 1996;10:72-74. Russian.

12. Melnikov NN, Belan SR. [Comparative danger of soil contamination with herbicides - derivatives of simtriazines and some other six-membered heterocyclic compounds]. Agrokimiya. 1997;2:66-67. Russian.

13. [Methodological instructions for controlling levels and studying the dynamics of pesticide content in soil and plants]. Moskva, Agropromizdat, 1985;58. Russian.

14. [Methodological instructions for processing the results of studying the dynamics of pesticides in soil and plants]. Moskva, Gos. Agropromyshlennyy komitet SSSR, 1985;40. Russian.

15. Onishchenko GG. [Hygienic aspects of ensuring environmental safety in handling pesticides and agrochemicals]. Gigiena i sanitariya. 2003;3:3-5. Russian.

16. [SSanRN 8.8.1.002-98. Hygienic classification of pesticides by hazard]. Approv. By Ministry of Health of Ukraine; 1998. Ukrainian.

17. Serdyuk AM, Korzun VN, Kalinkin MN, et al. [Strengthening and preservation of human health - a common cause for students of different countries]. Dovkillya ta zdorov'ya. 2010;1(52):3-8. Russian.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антоненко А.М. Гігієнічне обґрунтування регламентів безпечного застосування сучасних гербіцидів в системах хімічного захисту кукурудзи: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. мед. наук: спец. 14.02.01 «Гігієна та професійна патологія» / А.М. Антоненко. — Київ, 2012. — 24 с.

2. Антоненко А.М. Оцінка екоотоксикологічної небезпечності та ризику забруднення підземних вод новими пестицидами інгібіторами 4-гідроксифенілпіруватоксигенази та інгібіторами мікросомальних ферментів / А.М. Антоненко // Актуальні проблеми сучасної медицини: Вісник Української

медичної стоматологічної академії. – 2014. – Т. 14, Вип. 3 (47). – С. 43-47.

3. Вавриневич Е.П. Сравнительная эколого-гигиеническая оценка поведения и персистентности фунгицидов разных классов в почве / Е.П. Вавриневич, В.Г. Бардов, С.Т. Омельчук // Здоровье и окружающая среда: сб. науч.тр. – Минск: РНМБ, 2014. – Т.1, Вып. 24. – С. 138-143.

4. Вавриневич О.П. Токсиколого-гигиенична оцінка застосування фунгіцидів класу етилен-біс-дитіокарбаматів в сучасних технологіях хімічного захисту сільськогосподарських культур / О.П. Вавриневич,

С.Т. Омельчук, В.Г. Бардов // Вісник ВДНЗУ «Українська медична стоматологічна академія». – 2014 – Т. 14, Вип. 1 (45). – С. 43–48.

5. Дема О.В. Гігієнічне обґрунтування регламентів використання в сільському господарстві гербіцидів на основі імазетапіру: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня. канд. мед. наук: спец. 14.02.01 «Гігієна» / О.В. Дема. — Киев, 2007. — 21 с.

6. Индикаторные критерии и прогноз опасности загрязнения подземных вод гербицидами на основе эфиров кислот / С.Г. Сергеев [и др.] // Современ. проблемы токсикологии. — 2010. — № 2-3. — С. 76-79.

7. Карпенко В.В. Гігієнічна оцінка гербіцидів – похідних сульфонілсечовини та наукове обґрунтування регламентів їх безпечного застосування на зернових культурах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. мед. наук: спец. 14.02.01 «Гігієна та професійна патологія» / В.В. Карпенко. – Київ, 2009. — 23 с.

8. Каталог пестицидов // PPDB: [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <http://www.rupest.ru/ppdb>.

9. Коршун О.М. Еколого-гігієнічне обґрунтування регламентів безпечного застосування сучасних хімічних засобів захисту яблуневих садів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня. канд. біол. наук: спец. 14.02.01 «Гігієна та професійна патологія» / О.М. Коршун. — Киев, 2008. — 20 с.

10. Ларина Г.Е. Методология эколо-токсикологического мониторинга гербицидов в агроэко-системе (на примере сульфонилмочевини и имидазолинона): автореф. дис. на соискание учен. степени канд. с.-х.

наук: спец. 03.00.16 «Экология» / Г.И. Ларина. — Москва, 2006. — 39 с.

11. Мельников Н.Н. К вопросу о загрязнении почвы хлорорганическими соединениями / Н.Н. Мельников. — Агрохимия. — 1996. — № 10. — С. 72-74.

12. Мельников Н.Н. Сравнительная опасность загрязнения почвы гербицидами – производными симм-триазинов и некоторых других шестичленных гетероциклических соединений / Н.Н. Мельников, С.Р. Белан // Агрохимия. — 1997. — № 2. — С. 66-67.

13. Методические указания по контролю уровней и изучению динамики содержания пестицидов в почве и растениях / М-во сельского хозяйства СССР. — Москва: Агропромиздат, 1985. — 58 с.

14. Методические указания по обработке результатов изучения динамики пестицидов в почве и растениях. — [Утв. 05.11.85]. — Москва: Гос. Агропромышленный комитет СССР, 1985. — 40 с.

15. Онищенко Г.Г. Гигиенические аспекты обеспечения экологической безопасности при обращении с пестицидами и агрохимикатами / Г.Г. Онищенко // Гигиена и санитария. — 2003. — № 3. — С. 3-5.

16. Пестициди. Класифікація за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.002-98 – [Затв. 28.08.98] // Зб. важливих офіційних матеріалів з санітарних і протиепідемічних питань. — Київ, 2000. — Т. 9. — Ч. 1. — С. 249-266.

17. Укрепление и сохранение здоровья человека — общее дело ученых разных стран / А.М. Сердюк, В.Н. Корзун, М.Н. Калинин [и др.] // Довкілля та здоров'я. — 2010. — № 1 (52). — С. 3-8.

Стаття надійшла до редакції  
05.04.2017

